

*ÉCOLE DOCTORALE SST*  
Laboratoire PCM2E – EA6299

## THÈSE présentée par : Thamra ABDALLAH

Soutenue publiquement le : 28 Juin 2012

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université François - Rabelais**

Discipline : Chimie

### Apport des liquides ioniques aprotiques à la sécurité des électrolytes pour supercondensateurs

**THÈSE dirigée par :**

**M. Daniel LEMORDANT**

Professeur, Université François - Rabelais, Tours

**Co-encadrée par :**

**Mme Bénédicte C. MONTIGNY**

Maître de conférences, Université François - Rabelais, Tours

**RAPPORTEURS :**

**M. Gérard GEBEL**

Directeur de Recherche CEA, INAC/SPrAM, CEA Grenoble

**M. Stéphane LARUELLE**

Professeur, Université de Picardie Jules Verne, Amiens

---

**JURY :**

**M. D. LEMORDANT**

Professeur, Université François - Rabelais, Tours

**Mme B. C. MONTIGNY**

Maître de conférences, Université François - Rabelais, Tours

**M. G. GEBEL**

Directeur de Recherche CEA, INAC/SPrAM, CEA Grenoble

**M. S. LARUELLE**

Professeur, Université de Picardie Jules Verne, Amiens

**M. J. JACQUEMIN**

Lecturer, Queen's University of Belfast, Belfast

**Mme M. BENDOVA**

Ingénieur de Recherche, ICPF, Prague

**Mme F. ALLOIN**

Directeur de Recherche, LEPMI, Grenoble



# Remerciements

*« La seule chose qui puisse empêcher un rêve d'aboutir c'est la peur d'échouer »*

*Paulo Coelho*

Ce présent manuscrit serait incomplet sans un mot de remerciement pour tous ceux qui ont, de près ou de loin, contribué à son élaboration. Je tiens tout d'abord à remercier M. Daniel Lemordant et Mme Bénédicte Montigny pour avoir accepté de diriger et corriger ma thèse.

Je remercie M. Lemordant pour m'avoir fait bénéficier de son expérience dans le domaine des électrolytes. Les discussions passionnantes et enrichissantes que nous avons partagées ont été fructueuses et m'ont aidée tout au long de mon parcours de thèse.

Je remercie Bénédicte pour sa grande disponibilité, sa gentillesse, sa patience, ses précieux conseils et encouragements qui ont rendu ce travail de thèse très enrichissant sur le plan scientifique comme sur le plan humain.

Je remercie également Johan Jacquemin actuellement « lecturer » à Queen's University of Belfast, pour son aide précieuse en thermodynamique. Tu as enrichi ce travail de thèse grâce à tes nombreux conseils et à ta disponibilité malgré la distance. Merci pour les calculs de thermodynamique.

Je voudrais remercier les membres du Jury qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail de thèse. Je tiens à remercier tout particulièrement le Professeur Stéphane Laruelle et M. Gérard Gebel pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Merci également à Mme Fannie Alloin pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie l'école doctorale pour son soutien administratif et financier durant ces années de thèse.

Au cours de cette thèse j'ai eu l'occasion d'effectuer quelques séjours dans des laboratoires étrangers, je tiens ainsi à remercier le Professeur Christopher Hardacre du laboratoire QUILL (Queen's University Ionic liquid Laboratory) de Belfast pour la chance qu'il m'a accordée en m'acceptant dans son équipe afin d'y réaliser un stage de trois mois.

Merci également à Peter Goodrich du laboratoire QUILL qui a accepté gentiment de m'encadrer lors de mon séjour à Belfast. " Thank you Peter for your availability, your patience, your kindness and your advice".

Je tiens aussi à remercier Magdalena Bendova du E.Hala Laboratory of Thermodynamics de Prague pour les mesures de microcalorimétrie, pour sa grande disponibilité et sa gentillesse. Je n'oublierai jamais mon séjour à Prague. Merci également de faire partie de mon jury de thèse.

Merci à Nathalie Gassama du département de Géologie pour les mesures de chromatographie ionique et de spectroscopie d'absorption atomique.

Je tiens à remercier chaleureusement mon ancienne collègue de bureau et amie Jennifer Jones pour ses encouragements (« the eye of tiger! »), sa gentillesse, ses nombreux conseils, sa bonne humeur et nos nombreuses discussions sur des sujets divers et variés.

Merci à Stefan Simona, ancienne thésarde du labo pour les conseils que tu m'a donnés au tout début de cette thèse.

Un remerciement tout particulier à mon ancien stagiaire de Master 2 Sébastien Olivier qui a participé à ce travail.

Je remercie l'ensemble du personnel du département de chimie : les techniciens Annie Vigeant, Angelo Cerqueira et Vincent Guilloteau sans oublier Corinne Lefloch (ancienne technicienne) pour m'avoir donné un coup de main au moment où j'en avais le plus besoin ; Magaly pour sa bonne humeur et ses

encouragements, Meriem pour sa sympathie, ses conseils et sa gentillesse, Babeth pour sa joie de vivre, Virginie, Fouad, Elsa, Bruno, Florence, François, Julien, Jérôme, Yvan, Jean-Claude, Mohamed, Emilie.

Je souhaiterais remercier mes collègues doctorants, post doctorants et ATER en particulier Samuel pour ses nombreux conseils, Aurélien, toujours prêt à donner un coup de main, Mouad (bon courage pour la rédaction de ton manuscrit), Yvon, Marina, Mostafa, Martial, Julien, Laurence, Laure, Aurélien, Zahra, Houda, Zineb et Fabien qui ont rendu ces années de thèse agréables.

Enfin pour terminer, je voudrais remercier mes parents ainsi que mes frères et sœurs qui ont toujours su m'apporter leur soutien, leurs encouragements et leur affection. Cette thèse est pour vous.

## Résumé

L'acétonitrile (ACN) peut être considéré comme le solvant de référence utilisé dans les électrolytes pour supercondensateurs car, industriellement, il est le plus utilisé. Il présente en effet de nombreux avantages tels qu'une viscosité faible et une permittivité élevée, conduisant à une excellente conductivité en présence d'un sel. Il est cependant hautement volatile, très inflammable et toxique quand il brûle (dégagement de HCN). Ainsi, dans le but de réduire sa pression de vapeur, et donc le risque d'inflammabilité, il peut être mélangé à un liquide ionique (LI) qui lui est non volatile. Comme le prévoit la loi de Raoult, la pression de vapeur du mélange contenant l'ACN va baisser lors de l'ajout du LI, tout en apportant d'autres avantages.

Le but de ce travail est de remplacer l'électrolyte classique des supercondensateurs à base de ACN et de sel de tétraéthylammonium tétrafluoroborate (ACN + 1M  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ ) par un mélange LI/ACN. Pour ce faire, l'étude physico-chimique, électrochimique et thermodynamique des mélanges LI/ACN est entreprise. Dans un premier temps, les liquides ioniques ont été synthétisés et caractérisés par différentes techniques d'analyses physico-chimiques. Ensuite des mélanges LI/ACN ont été formulés. Ces mélanges ont subi des tests de sécurité (tests préliminaires d'inflammabilité, mesures de point flash) afin de trouver le mélange optimal. Les phénomènes de transport dans ces mélanges ont été aussi étudiés afin de comprendre leur comportement en température. Par ailleurs, l'étude électrochimique menée sur ces mélanges a montré qu'il n'y avait pas de dégradation des performances électrochimiques par comparaison à l'électrolyte classique. Enfin l'étude de l'équilibre liquide vapeur à partir de modèles thermodynamiques semi-prédictifs comme UNIQUAC ou prédictifs comme Cosmo-RS a permis de déterminer les grandeurs d'excès. Les résultats expliquent la protection de l'ACN par le LI.

Mots-clés : supercondensateur, électrolyte, liquide ionique, acétonitrile, propriétés d'excès, UNIQUAC, Cosmo-RS.

## Abstract

Acetonitrile (ACN) is the most popular solvent in electrolytes designed for use in supercapacitors. It presents many advantages such as a low viscosity and a high permittivity, leading to excellent conductivities in the presence of salts. However it is highly flammable and very toxic when burning (release of HCN ). Thus, in order to reduce its vapor pressure and hence its flammability we propose to mix it with an ionic liquid (IL). As ILs are non volatile compounds, and according to Raoult's law, the vapor pressure of the mixture will be reduced. In addition many other benefits may be expected from these mixtures.

The aim of this work is to replace the conventional ACN and Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> based electrolyte for supercapacitors by a IL/ACN mixture. Thus, the physico-chemical, electrochemical and thermodynamical studies of IL/ACN mixtures have been undertaken. Synthesized and commercial ILs are characterized by mean of different physico-chemical analysis. Then IL/ACN mixtures were formulated. These mixtures were tested for safety (preliminary flammability tests, flash point measurements) and the optimal mixture determined. Transport phenomena in these mixtures were also studied to understand their behavior in response to temperature. Furthermore, the electrochemical study conducted on these mixtures showed that there was no degradation of the electrochemical performances as compared to the conventional electrolyte. Finally the study of vapor liquid equilibrium from semi-predictive thermodynamic models like UNIQUAC or predictive models like COSMO-RS allowed us to determine the excess properties. Results explain the protection of ACN by the IL.

Keywords: supercapacitor, electrolyte, ionic liquid, acetonitrile, excess properties, UNIQUAC, Cosmo-RS

## Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Etude Bibliographique.....	3
A. Technologie des supercondensateurs .....	4
1. Principe et fonctionnement d'un supercondensateur .....	4
a) Condensateur électrique .....	4
b) Condensateur électrochimique .....	5
2. Les différents types de supercondensateurs .....	8
a) Les supercondensateurs pseudo-capacitifs.....	8
b) Les supercondensateurs à base d'oxydes métalliques.....	9
c) Les supercondensateurs à base de polymères conducteurs .....	10
d) Les supercondensateurs à double couche électrochimique .....	11
e) Les supercondensateurs hybrides .....	11
B. Les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC).....	12
1. Fonctionnement.....	12
2. Composition des supercondensateurs C/C .....	13
a) Les collecteurs de courant .....	13
b) La matière active .....	13
c) Les séparateurs .....	13
d) Les électrolytes.....	14
Références bibliographiques .....	28
Chapitre II : Synthèse et caractérisation des liquides ioniques .....	31
A. Synthèse et purification des liquides ioniques étudiés .....	31
1. Synthèse des liquides ioniques .....	31
a) 1ère étape : la quaternisation de l'amine : .....	31
b) L'échange d'anion.....	32
2. Purification des liquides ioniques .....	33
3. Synthèse et purification des liquides ioniques à base d'anions TFSI <sup>-</sup> .....	34
a) Synthèse de PTMA-Br .....	34
b) Synthèse du LI PTMA-TFSI.....	35
4. Synthèse et purification des liquides ioniques à base d'anions BOB <sup>-</sup> .....	35



B.	Caractérisations physico-chimiques des liquides ioniques synthétisés.....	36
1.	Analyse instrumentale des LI.....	37
a)	Résonance magnétique nucléaire .....	37
b)	Dosage des ions bromure et lithium par spectroscopie d'absorption atomique (AAS) et par chromatographie ionique (CI) .....	39
c)	Analyse élémentaire .....	41
2.	Comportement thermique des LI : Etude de la stabilité thermique des LI .....	41
a)	Point de fusion des LI.....	43
b)	Température de transition vitreuse .....	45
C.	Etude de la stabilité électrochimique des LI : Détermination du potentiel de l'électrode de pseudo-référence par utilisation du potentiel du couple FC <sup>+</sup> /FC .....	47
D.	Propriétés de transport dans les liquides ioniques.....	49
1.	Conductivité des liquides ioniques.....	50
a)	Influence de la température et de la nature de l'ion sur la conductivité ionique..	50
b)	Effet de la température sur la conductivité des LI - modèle VTF.....	52
2.	Etude de la viscosité dynamique des LI.....	54
a)	Comportement rhéologique des LI.....	55
b)	Influence de la nature des ions sur la viscosité dynamique.....	55
c)	Effet de la température sur la viscosité des LI et modélisation : loi d'Arrhenius, loi VTF. ....	56
d)	modèle WLF(William-Landel-Ferry) .....	58
3.	Produit de Walden et fragilité des LI .....	60
	Références bibliographiques .....	66
	Chapitre III : Formulation de mélanges à base de liquides ioniques en vue d'améliorer la sécurité des électrolytes pour supercondensateurs: de l'expérience aux modèles thermodynamiques .....	69
A.	Propriétés physico-chimiques des mélanges liquide ionique/solvant moléculaire .....	69
1.	Formulation d'électrolytes .....	70
2.	Etude de la sécurité des électrolytes.....	70
a)	Tests primaires d'inflammabilité .....	70
b)	Détermination du point éclair des mélanges PTMA-TFSI/solvant moléculaire ..	74
c)	Analyse DSC des mélanges PTMA-TFSI/ACN et PTMA-TFSI/GBL au dessus de la température ambiante. ....	75

d) Analyse DSC des mélanges PTMA-TFSI/ACN et PTMA-TFSI/GBL en dessous de la température ambiante .....	77
e) Phénomène de solvation dans le liquide ionique.....	78
3. Conductivité ionique des mélanges binaires LI/ACN.....	80
4. Etude de la viscosité des mélanges LI/ACN .....	83
5. Relation entre la conductivité ionique et la viscosité dynamique .....	85
6. Détermination des paramètres de conductivité .....	89
7. Détermination du volume molaire d'excès des mélanges LI-ACN .....	90
8. Applications électrochimiques .....	94
a) Voltammétrie linéaire.....	94
b) Application en supercondensateur .....	95
B. Etude thermodynamique des mélanges liquide ionique/acétonitrile.....	96
1. Les modèles de coefficient d'activité.....	97
a) Les modèles semi-prédictifs.....	97
b) Les modèles prédictifs.....	102
2. Mesure et prédiction de la pression de vapeur saturante des mélanges liquide ionique/acétonitrile.....	103
a) Principe de mesure de pression de vapeur saturante .....	103
b) Résultats .....	105
3. Détermination des grandeurs d'excès ( $G^E$ , $H^E$ , $S^E/R$ ) par la méthode Cosmo-RS. ....	112
4. Détermination des variations d'enthalpies d'excès de mélange par mesure des capacités calorifiques d'excès. ....	116
Conclusion générale .....	122
Références bibliographiques .....	125
Annexes.....	127

## **Introduction générale**

Depuis la révolution industrielle les besoins en énergie n'ont cessé d'augmenter. Actuellement la demande mondiale en énergie augmente de 2% par an. Cette situation énergétique reste dominée par les ressources fossiles (le charbon, le pétrole et le gaz) qui représentent 90% de l'approvisionnement énergétique total. Cependant, l'utilisation de ces ressources est l'une des principales causes de dégradation de l'environnement. Ainsi le pétrole utilisé dans le domaine des transports est responsable de 27% des émissions de gaz à effet de serre, principaux responsables du réchauffement de la planète. De plus, on prévoit une baisse des réserves de pétrole au-delà de 2040.

En France, le Grenelle de l'environnement (2007) donne comme objectif de réduire les émissions de gaz à effet de serre de 20% et en même temps de promouvoir la part des énergies renouvelables. Il est donc plus que nécessaire de stocker l'énergie. Dans le domaine de l'automobile, l'augmentation du nombre de véhicules hybrides et électriques est envisagée. Le stockage de l'énergie électrique se fait dans des accumulateurs qui fournissent de grandes densités d'énergie mais aussi dans des supercondensateurs qui permettent de libérer de grandes densités de puissance.

Les supercondensateurs utilisés actuellement sont constitués d'électrodes en charbon actif et d'électrolyte à base de sel de tétrafluoroborate et d'acétonitrile. Cependant l'inflammabilité de l'acétonitrile pose des problèmes de sécurité environnementaux. Ainsi des recherches sont actuellement en cours afin de pallier à ces problèmes. L'introduction de liquides ioniques aprotiques à la place du sel de tétrafluoroborate permet de réduire l'inflammabilité de l'acétonitrile par réduction de sa pression de vapeur saturante. C'est dans cette optique que nous avons mené nos travaux de recherche sur l'amélioration de la sécurité des électrolytes pour supercondensateurs par l'apport de liquides ioniques aprotiques. Les liquides ioniques utilisés sont constitués de cations alkylammoniums cycliques ou acycliques et d'anions à charge délocalisée.

Ce travail de thèse consiste en l'amélioration de la sécurité des électrolytes pour supercondensateurs par l'apport de liquides ioniques aprotiques sans dégradation des performances. Il est composé de trois chapitres.

Le premier chapitre est une étude bibliographique qui dans un premier temps décrit les différents types de supercondensateurs ainsi que leur mode de fonctionnement et dans un deuxième temps introduit la notion de liquide ionique.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse des liquides ioniques aprotiques et aux caractérisations physico-chimiques menées sur ces liquides ioniques.

Le troisième chapitre comprend deux grandes parties dont la première traite de l'optimisation des mélanges électrolytiques liquide ionique-solvant moléculaire par introduction de la  $\gamma$ -butyrolactone qui sert de solvant de comparaison. Il a ainsi été montré que les mélanges à base d'acétonitrile sont moins inflammables que ceux à base de  $\gamma$ -butyrolactone. De plus la détermination des volumes molaires d'excès permet d'affirmer que les interactions liquide ionique/acétonitrile sont plus fortes que les interactions liquide ionique/liquide ionique ou les interactions acétonitrile/acétonitrile. La deuxième partie de ce chapitre est une étude thermodynamique approfondie des mélanges liquide ionique/acétonitrile afin de comprendre les différents phénomènes qui ont lieu dans ces mélanges. Des modèles thermodynamiques (UNIQUAC, Cosmo-RS) sont proposés pour traiter les équilibres liquide vapeur.

Enfin la conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus lors de cette thèse et en dégage les perspectives.

## Chapitre 1 : Etude Bibliographique

Les dispositifs classiques de stockage de l'énergie électrique sont essentiellement les accumulateurs électrochimiques et les condensateurs diélectriques. Les accumulateurs (Pb-PbO<sub>2</sub>, Ni-Cd, Ni-MH, Li-ion,...) sont caractérisés par une forte densité d'énergie et une faible densité de puissance tandis que les condensateurs diélectriques sont réputés pour leur forte densité de puissance. Il existait donc un manque en termes de moyen de stockage de l'énergie électrique se situant entre les batteries et les condensateurs. C'est dans ce contexte que les supercondensateurs furent développés vers la fin des années 70 par des entreprises japonaises (Brevet américain Sohio Corporation) pour des applications de l'électronique du signal telles que la sauvegarde mémoire. Ensuite au milieu des années 80 des supercondensateurs ont été développés aux USA et en Europe dans le cadre de recherches militaires pour un autre type d'application : l'électronique de forte puissance (Maxwell, Panasonic...). Aujourd'hui on trouve de nombreux supercondensateurs sur le marché de l'énergie embarquée, ils ont des densités d'énergie comprises entre 1 et 10Wh/kg et des densités de puissance pouvant aller jusqu'à 20kW/kg. Le tableau I-1 présente les caractéristiques et performances des supercondensateurs qui sont actuellement commercialisés et fonctionnent en milieu organique.

Les supercondensateurs occupent actuellement une place de choix dans la recherche sur les différents dispositifs de stockage d'énergie. En effet, face aux problèmes environnementaux liés au gaz à effet de serre le développement des véhicules hybrides est un enjeu majeur. Ainsi ces systèmes de part leur densité de puissance élevée sont capables de fournir instantanément de la puissance. Ils fournissent la puissance nécessaire lors du démarrage et récupèrent l'énergie fournie lors du freinage.

Tableau I-1 : Caractéristiques des supercondensateurs actuellement commercialisés [1].

Société	Masse m (kg)	Tension U (V)	Capacité C (F)	Résistance série ESR (mΩ)	Energie spécifique $E_s$ (Wh.kg <sup>-1</sup> )	Puissance spécifique $P_s$ (kw.kg <sup>-1</sup> )	Solvant d'électrolyte
Batscap	0,50	2,7	3000	0,30	6,10	20,0	ACN
LS Cable	0,63	2,8	3200	0,50	5,03	10,4	PC
Maxwell	0,55	2,7	3000	0,37	5,52	11,4	ACN
Nesscap	0,67	2,7	3600	0,50	5,68	9,7	PC
Nippon Chemicon	0,52	2,5	2400	0,7	4,00	4,3	PC

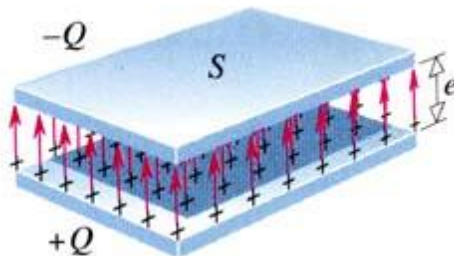
ACN : acétonitrile PC : carbonate de propylène

## A. Technologie des supercondensateurs

### 1. Principe et fonctionnement d'un supercondensateur

#### a) Condensateur électrique

Comme indiqué sur la figure 1, un condensateur est composé de deux plaques parallèles conductrices (armatures) séparées par un diélectrique. Les charges (Q) sont stockées sur la surface des électrodes quand le diélectrique est polarisé. L'épaisseur (e) du diélectrique est très faible par rapport à la surface (S) de chacune des électrodes.



a)

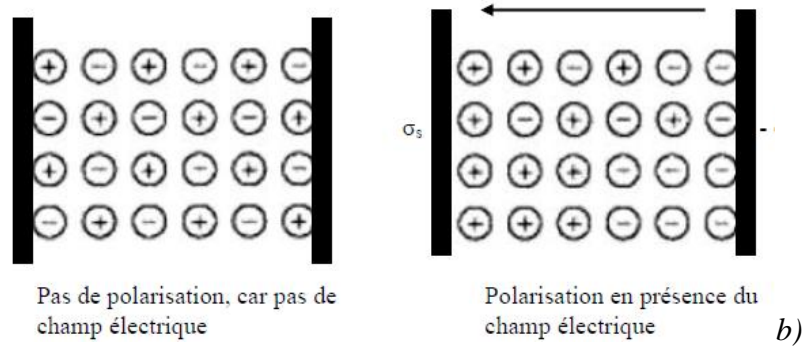


Figure I-1 : a) représentation schématique d'un condensateur électrique plan, b) polarisation d'un diélectrique.

Le condensateur est caractérisé par sa capacité C :

$$Q = C \cdot U \quad (\text{I-1})$$

où Q représente les charges sur les électrodes, U la tension appliquée. La capacité C est liée à la surface (S) des armatures et à la distance e les séparant :

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{e} \quad (\text{I-2})$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide ( $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  F/m) et  $\varepsilon_r$  la permittivité relative du diélectrique.

L'énergie électrique stockée E est :

$$E = \frac{1}{2} C \times U^2 \quad (\text{I-3})$$

La puissance P (en Watt) est donnée par la relation :

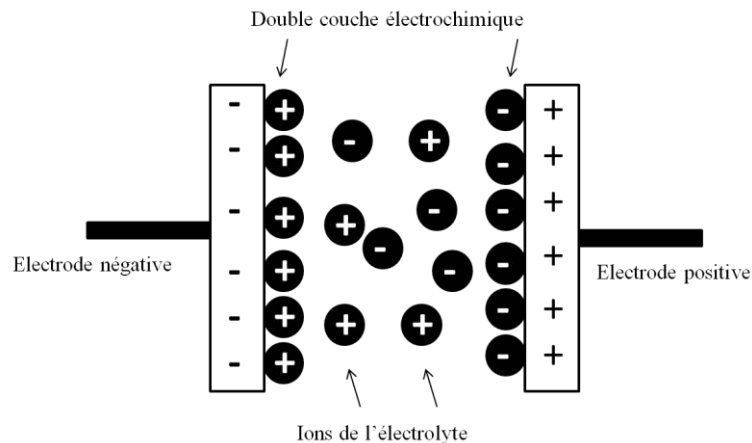
$$P = \frac{dE}{dt} = d\left(\frac{1}{2} C U^2\right) = \frac{1}{2} C U \frac{dU}{dt} \text{ et comme } I = C \frac{dU}{dt} \text{ donc } P = U \times I \quad (\text{I-4})$$

où I est l'intensité du courant dans le circuit extérieur.

### b) Condensateur électrochimique

Le supercondensateur appartient à la famille des condensateurs électrochimiques pour lesquels le stockage de l'énergie se fait à l'interface électrode/électrolyte par déplacements d'ions dans l'électrolyte et d'électrons dans les électrodes. Il est composé de deux électrodes en aluminium sur lesquelles est déposée la matière active imprégnée de l'électrolyte. Les deux

électrodes sont séparées par une membrane isolante du point de vue électronique et poreuse (séparateur) pour assurer la conduction ionique (cf. Figure I-2). Le fonctionnement d'un supercondensateur repose sur le modèle de la double couche électrochimique qui se forme à l'interface électrode/solution. La théorie de la double couche électrochimique a été établie au cours du 19<sup>ème</sup> siècle par Helmholtz [2], puis complété par Gouy [3,4], Chapman [5] et Stern [7]. En effet, sous l'effet d'un champ électrique appliqué entre les deux électrodes, une zone de charges d'espace est créée aux interfaces électrode-électrolyte, appelée double couche électrochimique. Du fait de la haute surface spécifique du matériau d'électrode (généralement en charbon actif), l'aire occupée par cette double couche est très étendue, ce qui permet d'obtenir des valeurs très grandes de capacités (de 1 à 5000 F) par comparaison aux condensateurs électrochimiques ordinaires. Le stockage est dit électrostatique et non faradique, comme c'est le cas dans les batteries car il n'y a pas de réaction électrochimique aux interfaces électrode-électrolyte. Il en résulte une cyclabilité et une longévité élevées.



**Figure I-2 : Double couche formée aux interfaces électrode/électrolyte d'un supercondensateur**

(1) *Modèle de Helmholtz*

Le modèle de la double couche selon Helmholtz décrit la séparation des charges à l'interface d'un conducteur électronique solide et d'un conducteur ionique liquide. Lorsque l'on applique une différence de potentiel au système, les ions se dirigent vers l'électrode de signe opposé de telle sorte qu'ils forment une couche rigide : c'est la double couche interne de Helmholtz (ou couche compacte). Le potentiel au voisinage de l'électrode décroît linéairement lorsque la distance à l'électrode augmente. La capacité de la double couche de Helmholtz est exprimée de la même façon que celle d'un condensateur diélectrique, soit pour une interface électrode/électrolyte :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e} \quad (I-5)$$



où  $e$  représente cette fois l'épaisseur de la double couche. Les différences essentielles entre un supercondensateur et les condensateurs classiques (électrochimiques ou à diélectrique) résident dans le fait que l'aire de l'interface  $S$  est très grande ( $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  de matière active ou plus) et/ou que l'épaisseur  $e$  de la double couche est très petite (de l'ordre du nm).

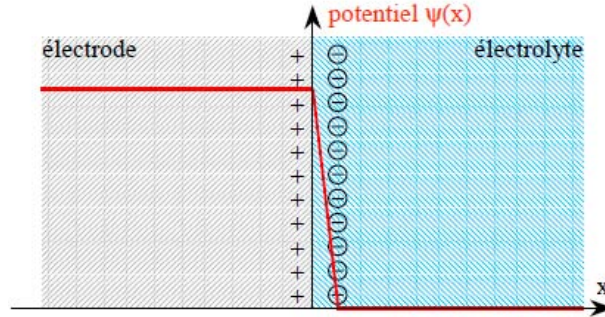


Figure I-3 : Modèle de la double couche électrique de Helmholtz [7].

## (2) Modèle de Gouy-Chapman et Stern

Gouy [3,4] introduit en 1910 la notion de couche diffuse, particulièrement importante pour les électrolytes dilués : la répartition des ions au voisinage de l'électrode, en l'absence d'adsorption spécifique (dans la couche compacte) est gouvernée par l'agitation thermique et les forces coulombiennes. La théorie de la couche diffuse est établie par Chapman en 1913 [5] qui utilise les équations de Boltzmann et de Poisson afin d'obtenir un traitement mathématique complet. Les hypothèses de la théorie de Gouy-Chapman sont que : (i) les ions sont considérés comme des charges ponctuelles, (ii) seules les interactions coulombiennes sont prises en compte et que (iii) le solvant est un milieu diélectrique continu de permittivité électrique uniforme. En 1924 Stern [6] améliora la théorie de Gouy et Chapman en introduisant la dimension des ions et des molécules de solvant dans la modélisation. La charge d'espace est alors divisée en deux zones distinctes : une couche dite compacte constituée d'ions adsorbés à la surface des électrodes et la couche diffuse telle que l'ont définie Gouy et Chapman. Le modèle utilisé aujourd'hui est le modèle de Gouy-Chapman-Stern qui combine couche compacte et couche diffuse. Comme le montre le graphe de la figure I-4, la variation du potentiel est linéaire avec la distance pour la couche compacte et suit une exponentielle décroissante dans la couche diffuse.

Les charges d'espace présentes aux interfaces électrode/solution constituent un condensateur dont la capacité est appelée capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ), et est représentée par la mise en série de deux capacités : la capacité de la couche compacte de Helmholtz ( $C_H$ ) et la capacité de la couche diffuse de Gouy-chapman ( $C_{diff}$ ) :

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}} \quad (I-6)$$

Remarque : dès que la concentration en sel de l'électrolyte augmente ( $> 0,1 \text{ mole/L}$ ), la contribution de la couche diffuse devient faible devant celle de la couche compacte qui est constituée d'ions, solvatés ou non, adsorbés à la surface de l'électrode.

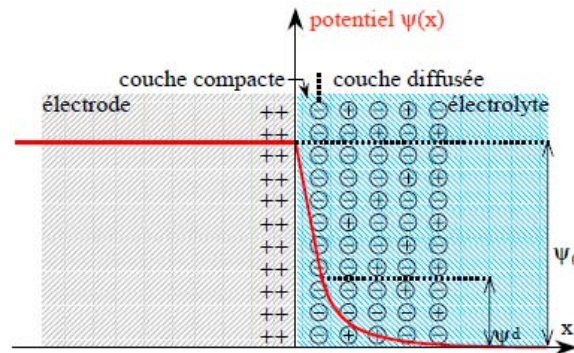


Figure I-4 : Modèle de Gouy-Chapman et Stern [7].

## 2. Les différents types de supercondensateurs

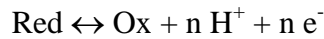
Il existe trois différents types de supercondensateurs qui se distinguent par la nature du stockage de l'énergie électrique. On distingue ceux basés sur le principe de la double couche décrite précédemment, ceux basés sur le principe d'un système redox (pseudo capacité) qui peut se superposer à la charge d'espace et les systèmes hybrides qui combinent les deux types précédents. Dans ce dernier cas on a affaire à un système dissymétrique dans lequel les électrodes sont de nature très différente.

### a) Les supercondensateurs pseudo-capacitifs

La matière active de ces systèmes électrochimiques peut être des oxydes métalliques ou des polymères conducteurs.

**b) Les supercondensateurs à base d'oxydes métalliques**

Les supercondensateurs à base d'oxydes métalliques présentent à la surface de la matière active des groupes redox de surface qui peuvent échanger des électrons. Dans ce cas a lieu un transfert de charge faradique, généralement rapide et du type :



Les oxydes de métaux de transition possèdent un grand nombre d'états d'oxydation, ce sont donc de bon matériaux pour le développement des supercondensateurs. Le nombre d'états d'oxydation détermine la charge possible, en effet, plus le nombre d'états d'oxydation est élevé plus le nombre de réactions redox possibles est élevé et plus la possibilité de stockage de charges électriques est grande. A ce jour le meilleur candidat est l'oxyde de ruthénium ; en effet, le ruthénium possède neuf états d'oxydation possibles (0 à +VIII) [8]. Ces systèmes fonctionnent en milieu aqueux (acide sulfurique concentré, potasse concentrée...). Ils stockent de l'énergie par une réaction de protonation à la surface des électrodes [9] impliquant un transfert de charge, on parle alors de pseudo-capacité. L'équation I-7 donne les réactions redox dans le cas du ruthénium.



Ces réactions n'ayant lieu qu'en surface, cela confère aux supercondensateurs une réversibilité élevée et une importante cyclabilité. Le dioxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_2$ ) et le dioxyde d'iridium ( $\text{IrO}_2$ , déposés sur du titane) donnent des valeurs de capacité massique très élevées, jusqu'à 720F/g (pour l'oxyde de ruthénium) [10,11]. De plus, ces oxydes ont des densités de puissance et d'énergie très forte [12]. Malheureusement le ruthénium est un élément très coûteux et de plus toxique, et l'on ne peut envisager un développement industriel impliquant ce type de matériau. Aussi, la recherche s'est tournée vers les oxydes de métaux de transition moins nobles mais de moindre coût et de plus faible impact environnemental tels que les oxydes d'étain [13], de nickel [14], de vanadium [15] ou de manganèse [16-18].

Le tableau I-2 illustre quelques exemples de supercondensateurs à oxydes métalliques et leurs caractéristiques correspondantes.

Tableau I-2 : Exemples de supercondensateurs à oxydes métalliques [10-12,14, 16-19]

Type	Capacité massique (F/g)	Electrolyte	Domaine de potentiel (V)
$\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	600-800	Eau + $\text{H}_2\text{SO}_4$	0 à 1
$\text{Li}_x\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	300	Eau + 1M $\text{Li}_2\text{SO}_4$	-0,2 à 0,9
$\text{MnO}_2$	300 à 400	Eau + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0 à 0,9
$\text{NiO}_x$ (xérogel)	400-500	Eau + 7M KOH	0 à 0,6V

### c) Les supercondensateurs à base de polymères conducteurs

Les polymères conducteurs constituent une catégorie à part de système redox qui échange des ions par dopage et dédopage. Ces systèmes sont proposés comme matière active dans des supercondensateurs pseudo-capacitifs. En 1977, Heeger, MacDiarmid et Shirakawa montrèrent qu'un polymère conjugué c'est-à-dire un polymère possédant alternativement des liaisons simples et multiples pouvait être dopé pour le rendre électriquement conducteur [20, 21]. Un polymère conducteur peut soit recevoir des électrons par réduction (dopage négatif ou dopage n), soit donner des électrons par oxydation (dopage positif ou dopage p) (cf. Figure I-5). L'alternance des liaisons simples et doubles permet la délocalisation sur la chaîne du polymère de l'excès des charges et rend ainsi le polymère conducteur. Ce phénomène est réversible. Ces polymères peuvent stocker des charges et les restituer d'où leur intérêt pour l'application en supercondensateur.

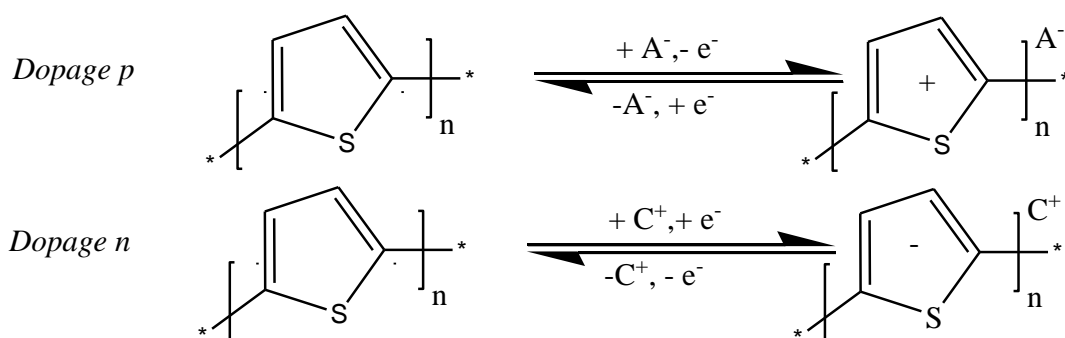


Figure I-5 : Principe de dopage-dédopage positif et négatif des polymères conducteurs : exemple du thiophène ( $\text{A}^-$  anion,  $\text{C}^+$  cation).

Les supercondensateurs à base de polymères conducteurs stockent l'énergie par processus de dopage-dédopage du polymère (cf. fig. I-5). Ils possèdent des capacités de

l'ordre de 200 à 300F/g. Cependant il s'agit de pseudo-capacité puisque le dopage implique un transfert de charge.

Les supercondensateurs à base de polymères conducteurs sont de trois types selon le dopage utilisé pour stocker l'énergie. Ainsi on peut distinguer les supercondensateurs de :

- type I (dopage positif d'un seul polymère) : les polymères utilisés sont le polypyrrole [22,23], la polyaniline (PANI) [24], ou le poly (3,4 éthylènedioxythiophène) (PEDOT)[25].
- type II (dopage positif de deux polymères n'ayant pas le même potentiel redox), il s'agit d'assemblages tels que PPy-PANI [26].
- type III (dopage positif et négatif d'un même polymère), c'est le cas du polythiophène et de ses dérivés [27, 28].

Les supercondensateurs à base de polymères conducteurs sont très récents et ne sont pas encore au point au niveau industriel, des études sont actuellement en cours pour l'amélioration de leur mise en œuvre, de leur cyclabilité et pour la réduction de leur coût [27].

#### **d) Les supercondensateurs à double couche électrochimique**

Ce type de supercondensateurs est le plus développé en raison du faible coût (de l'ordre de 50\$ pour un supercondensateur à 3000F [29], de leur capacité élevée, et de leur tenue en cyclage. Par exemple, Gamby et al. ont obtenu une capacité massique de  $125F.g^{-1}$  [30] avec un supercondensateur constitué du matériau d'électrode à base de charbon actif de type PICTACTIF SC et d'un électrolyte à base d'acétonitrile.

Leur mode de charge/décharge est l'adsorption réversible des ions à l'interface matière active/électrolyte. Les supercondensateurs carbone/carbone sont des supercondensateurs à double couche électrochimique. Ce sont les supercondensateurs qui sont utilisés dans cette thèse pour l'étude des électrolytes.

#### **e) Les supercondensateurs hybrides**

Au cours de ces dernières années, un nouveau type de supercondensateurs a fait son apparition : ce sont les supercondensateurs hybrides dans lesquels une des électrodes est de type capacitif et l'autre électrode est de type faradique ou pseudocapacitif. Ces deux types d'électrodes sont associées dans le but d'une augmentation de la densité d'énergie de part l'électrode faradique ou pseudocapacitive et de la densité de puissance de part l'électrode capacitive. Laforgue et al. [31] ont montré que le supercondensateur hybride carbone

(AC<sub>BP25</sub>//poly(3-methylthiophène) (pMeT) a une densité d'énergie et une densité de puissance supérieure au supercondensateur symétrique carbone/carbone. Pour une densité de courant de 5mA.cm<sup>-2</sup>, le supercondensateur AC<sub>BP25</sub>//pMeT a une densité d'énergie E<sub>s</sub>= 31 Wh.kg<sup>-1</sup> et une densité de puissance P<sub>s</sub>=512 W.kg<sup>-1</sup> alors que le supercondensateur AC<sub>BP25</sub>//AC<sub>BP25</sub> a une densité d'énergie E<sub>s</sub> =24 Wh.kg<sup>-1</sup> et une densité de puissance de 460 W.kg<sup>-1</sup> donc un gain d'énergie de 30% et un gain de puissance de 11,3%.

## B. Les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC)

### 1. Fonctionnement

Un supercondensateur EDLC est composé de deux électrodes en charbon actif au contact d'un électrolyte. Ces deux électrodes sont séparées par un isolant électronique qui est le séparateur et qui permet d'éviter le contact électrique entre les deux électrodes. Lorsqu'on applique une différence de potentiel entre les deux électrodes, les ions de l'électrolyte sont attirés par l'électrode de signe opposée et s'accumulent à l'interface électrode/électrolyte dans la couche compacte essentiellement car la concentration de l'électrolyte est forte (cf. figure I-2). Un supercondensateur est donc l'équivalent de deux condensateurs en série et la capacité qui en découle peut être calculée par la relation :

$$\frac{1}{C_{cell}} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-} \quad (I-8)$$

Où C<sub>+</sub> et C<sub>-</sub> représentent respectivement les capacités de l'électrode positive et de l'électrode négative (F) et C<sub>cell</sub> la capacité du supercondensateur (F).

L'énergie spécifique (Wh.kg<sup>-1</sup>) et la puissance spécifique (W.kg<sup>-1</sup>) sont les caractéristiques principales d'un supercondensateur et peuvent être calculées par:

$$E_s = \frac{C \times U_{max}^2}{2 \times m} \times 3600 \quad (I-9)$$

$$P_s = \frac{U_{max}^2}{4 \times ESR \times m} \quad (I-10)$$

où U<sub>max</sub> est la tension maximale appliquée, m la masse de la matière active et ESR(Ω) la résistance série équivalente du supercondensateur. On peut constater que l'énergie et la puissance spécifiques dépendent du carré de la tension maximale appliquée. La tension est limitée par la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé, et c'est pourquoi pour avoir une énergie et une puissance spécifiques élevées, il est préférable de choisir un

électrolyte possédant une fenêtre de potentiel large. On peut aussi augmenter la puissance en minimisant la résistance interne. De plus l'énergie spécifique dépend de la capacité du matériau d'électrode. Ainsi les carbones activés grâce à leur surface spécifique très grande (de l'ordre de 1000 à 2500 m<sup>2</sup>/g) permettent d'obtenir des capacités élevées (entre 100 et 150 F. g<sup>-1</sup> en milieu organique et environ 200 F. g<sup>-1</sup> en milieu aqueux).

## 2. Composition des supercondensateurs C/C

### a) Les collecteurs de courant

Ils assurent la collecte des charges électroniques. Ils doivent donc notamment présenter une stabilité chimique et électrochimique vis-à-vis de l'électrolyte utilisé et être de faible masse molaire afin de minimiser le poids du système. En milieu organique, le matériau de prédilection est l'aluminium. C'est un métal très léger qui forme une couche d'alumine très fine et stable, le protégeant ainsi de la corrosion. Cependant cette couche en milieu aqueux voit son épaisseur croître au fur et à mesure du cyclage, ce qui favorise la détérioration du supercondensateur. Par ailleurs le contact entre la matière active et le collecteur de courant doit être adéquat puisque la résistance matière active/collecteur de courant contribue en grande partie à la résistance du supercondensateur [21].

### b) La matière active

Les supercondensateurs à double couche électrochimique sont souvent constitués d'électrodes à base de charbon actif. Le carbone est un matériau bon marché qui possède une grande conductivité (50 S.cm<sup>-1</sup>), une excellente stabilité en température et une bonne résistance face à la corrosion. L'activation du carbone est de nature physique ou chimique. Elle aboutit à des matériaux poreux ayant des surfaces spécifiques très importantes pouvant atteindre 3000 m<sup>2</sup>/g.

### c) Les séparateurs

Le séparateur est une membrane poreuse isolante d'un point de vue électronique, ce qui permet de s'affranchir des problèmes des courts-circuits. La membrane est caractérisée par sa porosité (taille et distribution de taille des pores) et sa tortuosité. La porosité doit être adaptée à l'électrolyte pour que la résistance de l'électrolyte dans le séparateur soit la plus faible possible.

**d) Les électrolytes**

Par définition un électrolyte est un milieu qui crée un courant électrique par déplacement des ions. Ainsi la conductivité ionique est un critère important dans le choix d'un électrolyte. Elle est définie par :

$$\kappa = F \sum_i C_i Z_i \mu_i \quad (\text{I-11})$$

où,  $\kappa$  est la conductivité ionique ( $\text{S.cm}^{-1}$ ),  $F$  la constante de Faraday ( $\text{C.mol}^{-1}$ ),  $Z_i$  la charge de l'ion  $i$ ,  $C_i$  la concentration des ions ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ) et  $\mu_i$  la mobilité des ions ( $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).

Les électrolytes liquides utilisés dans les supercondensateurs sont généralement constitués d'un sel dissous dans un solvant ou un mélange de solvants dipolaires. La polarité du solvant facilite la dissolution des sels, leur dissociation et la solvation des ions ce qui contribue à assurer une bonne conductivité ionique. En plus d'une bonne conductivité ionique, les électrolytes doivent satisfaire idéalement aux conditions suivantes :

- Etre peu inflammables ou, mieux, ininflammables pour des raisons de sécurité ;
- Répondre aux critères environnementaux (non toxiques) ;
- Etre liquides dans un large domaine de température (en général de  $-20^\circ\text{C}$  à  $70^\circ\text{C}$ ) ;
- Posséder une bonne stabilité thermique et électrochimique ( $> 4\text{V}$ ) ;
- Etre stables vis-à-vis des matériaux d'électrode utilisés.
- Avoir une bonne conductivité ionique (de l'ordre de  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante et supérieure à  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $-20^\circ\text{C}$ ) ;
- Etre peu onéreux ;

Actuellement trois types d'électrolytes sont utilisés dans les supercondensateurs : les électrolytes aqueux, les électrolytes organiques (à base de solvants moléculaires) et les liquides ioniques. Le tableau I-3 compare les principales caractéristiques de ces électrolytes.



Tableau I-3 : Comparaison des caractéristiques des trois types d'électrolytes pour supercondensateurs [21]

Electrolytes	Fenêtre de stabilité électrochimique* $\Delta E$ (V)	Tension de cellule d'un supercondensateur U (V)	Conductivité** $\sigma$ (mS.cm <sup>-1</sup> )	Température d'utilisation T (°C)
Aqueux	< 1,3	≤ 0,9	> 400	-20 < T < 100
Organiques	< 5	≈ 2,7	≈ 50	-50 < T < 100
Liquides ioniques	3 < U < 6	< 4	< 15	-50 < T < 300

\*mesurée à l'aide d'une électrode de platine ou de carbone vitreux. \*\* à 25°C

On peut noter que la tension de cellule du supercondensateur (U) est plus faible que la fenêtre de stabilité électrochimique ( $\Delta E$ ) de l'électrolyte utilisé. En effet, la tension de cellule dépend de la nature des matériaux d'électrode or les cycles de charge/décharge des supercondensateurs entraînent une détérioration de ces matériaux (réactions faradiques dues à la présence de groupes fonctionnels à la surface des charbons actifs, corrosion des collecteurs de courant). De plus l'utilisation des électrolytes au cours du cyclage à une tension correspondante à leur fenêtre de stabilité électrochimique accélère leur dégradation et donc diminue les performances du supercondensateur (résistance, capacité).

Chaque type d'électrolyte présente ses avantages et ses inconvénients qui sont développés dans les paragraphes suivants.

#### (1) Les électrolytes aqueux

De tels électrolytes sont en général des solutions aqueuses d'hydroxyde de potassium ou d'acide sulfurique concentrées. Ils ont une conductivité ionique qui avoisine 800 mS.cm<sup>-1</sup>, c'est le cas de la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O à 4,98M dont la conductivité à 25°C atteint 810 mS.cm<sup>-1</sup>[32]. Un de leur grand avantage est cette conductivité ionique très élevée. Cependant en l'absence de phénomènes de surtension, la tension de fonctionnement reste limitée à 1V à cause des réactions de décomposition de l'eau hors conditions standard [33]. Ces électrolytes sont peu onéreux et assurent un meilleur respect de l'environnement. De plus, en cas de surchauffe il n'y a pas de risque d'explosion et d'incendie.

#### (2) Les électrolytes organiques

Dans le but d'augmenter la tension de cellule des supercondensateurs, la recherche s'est tournée vers l'utilisation d'électrolytes organiques. Les électrolytes organiques sont des sels dissous dans un solvant organique aprotique dipolaire. Par exemple le tétraéthylammonium tétrafluoroborate ( $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ ) dissous dans l'acétonitrile (ACN) ou dans le carbonate de propylène (PC) est très utilisé à l'échelle industrielle [34]. Les électrolytes organiques permettent de travailler dans une large gamme de potentiel (cf. Tableau I-3) et donc d'augmenter la puissance spécifique du supercondensateur. Cependant leur conductivité ionique est plus faible que celle des électrolytes aqueux ( $56,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour ACN + 1M  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ )[35]. De plus, l'utilisation de solvants organiques dont la tension de vapeur est élevée et qui sont facilement inflammables comme l'acétonitrile pose des problèmes de sécurité environnementaux.

### (3) Les solvants

Les solvants utilisés dans les supercondensateurs pour la dissolution des sels sont généralement polaires et comprennent essentiellement les fonctions chimiques suivantes : carbonyle, nitrile, sulfonyle, lactone, ester et éther. Il s'agit ainsi de :

- solvant à forte constante diélectrique tels que les carbonates cycliques : carbonate d'éthylène EC ( $\epsilon_r = 90$ , DN = 16,4), carbonate de propylène ( $\epsilon_r = 65$ , DN = 15,1). Ces solvants présentent également une forte viscosité (1,90 cP pour l'EC à 40°C et 2,5 cP pour le PC) ;
- solvant à faible constante diélectrique mais possédant un nombre donneur élevé (donc solvant vis-à-vis des cations) tels que le tétrahydrofurane THF ( $\epsilon_r = 7,2$ ,  $\eta = 0,48 \text{ cP}$ , DN = 20). Ces solvants sont généralement peu visqueux ;
- solvant à faible constante diélectrique ayant un nombre donneur moyen et une viscosité faible tels que les carbonates linéaires : carbonate de diméthyle DMC ( $\epsilon_r = 3$ ,  $\eta = 0,59 \text{ cP}$  à 20°C, DN = 15,1) ;
- solvant à constante diélectrique moyenne tels que l'acétonitrile ( $\epsilon_r = 36$ ,  $\eta = 0,33 \text{ cP}$ , DN = 14,1), les lactones :  $\gamma$ -butyrolactone GBL ( $\epsilon_r = 42$ ,  $\eta = 1,7 \text{ cP}$ , DN = 18) ;

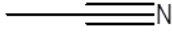
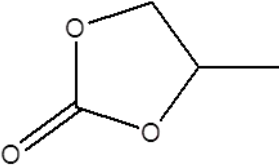
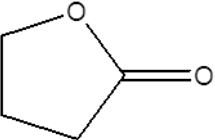
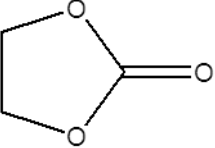
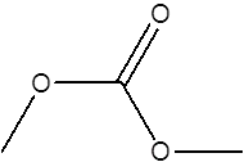
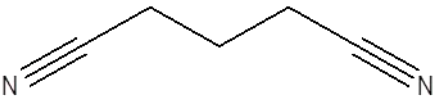
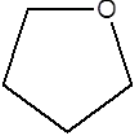
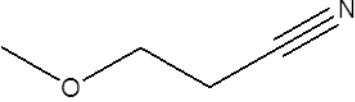
Le tableau I-4 regroupe les propriétés physico-chimiques des solvants.

L'acétonitrile et le carbonate de propylène sont les solvants les plus couramment utilisés dans la conception des électrolytes pour supercondensateurs. L'acétonitrile est utilisé

de manière majoritaire en milieu industriel en Europe et aux Etats-Unis tandis que le carbonate de propylène est très utilisé au Japon. Le PC présente des performances très inférieures à celles de l'ACN en termes de puissance massique (81%), d'énergie massique (84%) et surtout de durée de vie (33%). La conclusion est que l'ACN présente tous les avantages sauf un, la sécurité. Il a un moment dipolaire qui permet la solvataion des ions. De plus, il présente à la fois un nombre donneur élevé (DN=14,1) et un nombre accepteur élevé (AN=19) et peut donc se comporter à la fois comme un acide et une base de Lewis. Il peut ainsi former de nombreux solvates avec les cations. Ces propriétés font qu'il dissout très bien les sels. Il est peu visqueux et très dissociant, ce qui fait que ses solutions salines sont exceptionnellement conductrices, même à froid. De plus il est très stable et résiste à l'oxydation et à la réduction (sauf à très bas potentiels) [34,36]. Par comparaison, Le PC n'est pas plus dissociant que l'ACN malgré une constante diélectrique plus élevée, il est moins conducteur car plus visqueux, sensible à l'attaque de composés basiques ou acides (HF) qui ouvrent le cycle et libèrent du dioxyde de carbone, ce qui explique, partiellement au moins, sa faible durée de vie. Ses principaux avantages sont sa faible tension de vapeur, son haut point flash et sa relative innocuité [34].

Il est possible que ACN soit interdit d'usage en Europe pour son inflammabilité et la toxicité des fumées produites en cas d'incendie (dégagement de HCN). Cependant différents tests effectués par les fabricants européens et américains ont montrés que la quantité de gaz toxiques dégagés restait inférieure à la norme autorisée, cela en raison de la faible quantité d'électrolyte présente dans une supercapacité [37].

Tableau I-4 : Propriétés physico-chimiques des principaux solvants utilisés dans les supercondensateurs [38-40].

Solvant	Structure	Constante diélectrique $\epsilon_r$	Viscosité $\eta$ (cp)	Température d'ébullition $T_{eb}$ (°C)	Température de fusion $T_f$ (°C)	Point éclair (°C)
Acétonitrile (ACN)		36	0,33	82	-49	5
Carbonate de propylène (PC)		65	2,5	242	-49	123
$\gamma$ -butyrolactone (GBL)		42	1,7	204	-44	98
Carbonate d'éthylène (EC)		90	1,90 (40°C)	248	36	160
Carbonate de diméthyle (DMC)		3	0,59 (20°C)	91	5	18
Glutaronitrile (GL)		-	5,3	286	-29	> 110
Tetrahydrofurane (THF)		7,2	0,48	66	-108	-17
Methoxy propionitrile (MPN)		36	1,1	165	-57	61

## (4) Les sels

Les sels utilisés dans les supercondensateurs à électrolyte organique sont à base d'ammonium quaternaire [36]. Les ammoniums quaternaires en raison de leur conductivité et de leur solubilité élevée sont de bons candidats en tant que solutés dans les électrolytes non

aqueux. Certains supercondensateurs commercialisés utilisent le tétrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ) de tétraéthylammonium  $\text{Et}_4\text{N}^+$  [41] et tétraéthylphosphonium  $\text{Et}_4\text{P}^+$  [42]. Jusqu'à présent la famille de sel la plus étudiée est basée sur les cations tétraalkylammonium ( $\text{R}_4\text{N}^+$ ) [43-45]. D'autres anions issus de sels de lithium utilisés dans la technologie Li-ion, autre que  $\text{BF}_4^-$ , peuvent également être envisagés dans la composition des électrolytes. Il s'agit d'anions ayant comme atome central :

- l'azote: l'anion bis (trifluorométhylsulfonyl) amidure [ $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  ou TFSI], l'anion bis (perfluoroéthylsulfonyl) amidure [ $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ] ou BeTi<sup>-</sup> et l'anion bis (fluorosulfonyl)amidure [ $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$  ou FSI<sup>-</sup>][46-48] ;
- le phosphore: l'anion tris(pentafluoroéthyl) trifluorophosphate [ $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3\text{P}^-$  ou FAP<sup>-</sup>][49-51], l'anion hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ) [34] ;
- Le carbone: l'anion tris (trifluorométhylsulfonyl) carbure [ $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ][52] ;
- Le bore: l'anion bis (oxalato) borate [ $((\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}^-)$  ou BOB<sup>-</sup>] et ses dérivés [53,54] ;
- Le chlore: l'anion perchlorate ( $\text{ClO}_4^-$ )[55] ;
- L'arsenic: l'anion hexafluoroarsenate ( $\text{AsF}_6^-$ )[56] ;

Le tableau I-5 résume les principaux avantages et inconvénients des anions précédemment signalés.

**Tableau I-5 : Avantages et inconvénients des principaux anions actuellement utilisés dans la technologie Li-ion.**

Anions	Avantages	Inconvénients
$\text{PF}_6^-$	Conductivité très élevée	Très hygroscopique Prix élevé
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	Conductivité élevée Non toxique	Prix élevé Réaction aux potentiels élevés avec le collecteur de courant en Al.
$\text{F}_3\text{SO}_3\text{C}^-$	Coût modéré Non toxique	Faible conductivité Réaction éventuelle aux potentiels élevés avec le

	Excellente stabilité thermique	collecteur de courant en Al.
BOB <sup>-</sup>	Excellente stabilité thermique	Faible conductivité
	Bonne stabilité électrochimique.	Purification difficile
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Bon marché	Dangereux et explosif
	Conductivité moyenne	
AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Conductivité élevée	toxique

(5) *Les additifs*

Des additifs peuvent être ajoutés à l'électrolyte dans le but :

- d'optimiser toutes les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte sans modifier de manière significative ses paramètres de conductivité ionique, de viscosité, de mouillabilité vis-à-vis des séparateurs et des électrodes ;
- d'améliorer la sécurité au feu des solvants organiques de l'électrolyte et ainsi d'assurer une meilleure sécurité du dispositif ;

De nombreux additifs existent déjà pour l'amélioration de la sécurité des batteries Li-ion. Ces additifs appelés « additifs agent de sécurité » peuvent s'appliquer également dans les supercondensateurs. Il s'agit de :

- additifs de protection contre la surcharge, telles que les navettes redox ;
- additifs d'arrêt de surcharge ;
- additifs retardateurs de flamme ; Ce type d'additif est celui qui sera traité dans ce travail de thèse.

Le concept d'additif retardateur de flamme repose sur deux types de mécanisme d'action : chimique et physique. Le mécanisme chimique porte sur l'action des molécules d'additifs qui agissent comme des capteurs qui dissimulent les radicaux libres présents dans l'électrolyte inflammable participant ainsi à un blocage chimique de la réaction radicalaire [57,58]. Le mécanisme physique porte sur la formation d'une couche isolante entre la phase

vapeur et la phase liquide, afin de stopper le processus de combustion [58,59]. Ces deux mécanismes coexistent dans la plupart des cas, cependant la voie chimique semble être la plus efficace [58,59].

Ainsi dans un souci de sécuriser les électrolytes vis-à-vis du risque incendie, tout en gardant les avantages des électrolytes organiques, les recherches se sont portées sur l'addition de molécules retardatrices de la propagation du feu. Parmi ces molécules, on trouve des composés fluorés [60-64] et des composés à base de phosphore [65,66]. La liste d'exemples d'additifs retardateurs de flammes est complétée depuis quelques années par une nouvelle classe de composés : les liquides ioniques (LI) qui sont largement développés dans la dernière partie de ce chapitre.

#### (6) *Les liquides ioniques*

Les liquides ioniques sont des sels liquides se différenciant des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C. Un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante d'où l'expression en anglais « Room Temperature Ionic Liquids ou RTILs ». Ils sont constitués le plus souvent d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique. Ainsi de nombreuses combinaisons sont possibles conduisant à une très grande variété de liquides ioniques. Les cations sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus classiques sont les ammoniums ou phosphoniums quaternaires tels que les tétraalkylammonium ou tétraalkylphosphonium. On trouve aussi des liquides ioniques à base de systèmes hétéroaromatiques comme les alkylpyridinium ou les alkylpyrrolidinium [67]. Cette classe de composés présente beaucoup d'avantages tels qu'une pression de vapeur négligeable, une bonne stabilité thermique et électrochimique et une ininflammabilité. Ainsi les LI peuvent constituer une solution aux problèmes de sécurité d'incendie des électrolytes pour supercondensateurs. De plus, du fait de la faible tension de vapeur, la toxicité par inhalation devient négligeable comparée à celle de l'acétonitrile. La large fenêtre de potentiel électrochimique qu'offrent beaucoup de liquides ioniques doit permettre de bénéficier de grandes densités de puissance, un paramètre clé pour les supercondensateurs.

Les tableaux I-6 et I-7 regroupent les principaux types de cations et d'anions rencontrés dans les liquides ioniques.

Tableau I-6 : Principaux types de cations dans les liquides ioniques.

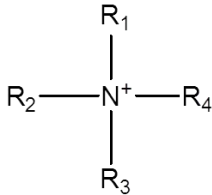
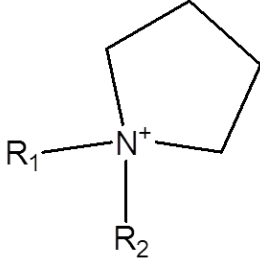
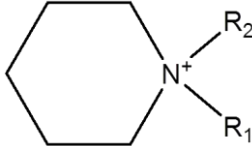
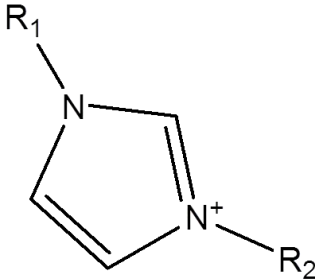
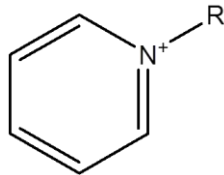
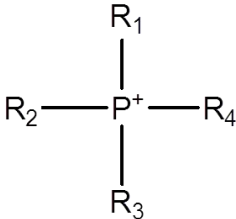
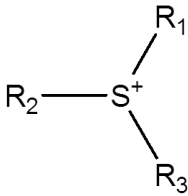
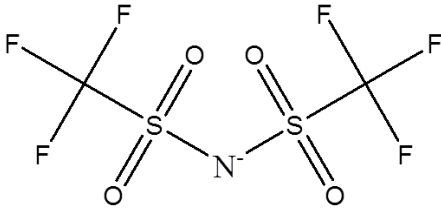
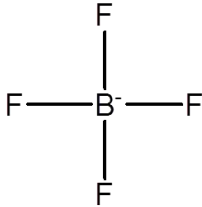
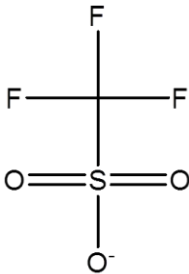
Cation	Formule
N,N,N,N- tétraalkylammonium	
N,N-dialkylpyrrolidinium	
N,N-dialkylpiperidinium	
N,N-dialkylimidazolium	
N-alkylpyridinium	
tetraalkylphosphonium	
trialkylsulfonium	



Tableau I-7 : Principaux types d'anions dans les liquides ioniques.

Anion	Formule
bis (trifluorométhylsulfonyl) amidure (TFSI)	
Tetrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ )	
Trifluorométhanesulfonate ( $\text{TF}^-$ )	
Chloroaluminate (III)	$\text{AlCl}_4^-$
halogénures	$\text{Br}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{I}^-$

L'histoire des liquides ioniques remonte à 1914 durant la première guerre mondiale quand le premier liquide ionique, le nitrate d'éthylammonium a été synthétisé par Walden et al. dans le but de rechercher de nouveaux explosifs [68]. En 1948, Hurley et Wier [69] synthétisent des liquides ioniques à partir des anions chloroaluminates ( $\text{Al}_x\text{Cl}_{3x+1}^-$ ). Ce sont des halogénoaluminates (III) ou liquides ioniques dits « de première génération ». Ces liquides ioniques ont été étudiés par l'US AIR Force [70] puis plus intensivement pour des applications industrielles [71,72]. Ces liquides sont anhydres et possèdent certaines propriétés qui font d'eux de bons candidats pour le remplacement des solvants organiques communs [68]. Les cations les plus communs sont les cations pyridinium ou imidazolium (cf. tableau I-

6) et l'anion étant le chloroaluminate (cf. tableau I-7). Les cations imidazolium sont plus stables électrochimiquement que leurs homologues pyridinium, ainsi en 1982 lorsqu'on synthétise le chlorure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium [EMImCl] [73], l'engouement pour ces liquides ioniques s'est intensifié.

Une attention particulière est exigée pendant la synthèse de ces liquides ioniques [73], car au cours de la préparation de ces sels, l'augmentation de la température peut mener à la création d'impuretés, qui sont généralement difficiles à séparer.

La purification du chlorure d'aluminium est très importante, en effet la présence d'oxydes peut changer les propriétés chimiques et électrochimiques des espèces inorganiques dissoutes dans les liquides ioniques et donc devenir un poison pour de nombreux catalyseurs. Ces sels sont des acides de Lewis et ils possèdent des propriétés acido-basiques ajustables par ajout d'acide (ou de base conjuguée) de Lewis [74]. Puisque le pH change selon ces ajouts, on en déduit que leur comportement dépend du rapport molaire du chlorure d'aluminium/liquide ionique. La fenêtre électrochimique de ces liquides ioniques dépend notamment de ce rapport.

Le nombre de réactions pouvant être réalisés dans ces milieux est très limité, et de plus ces liquides ioniques sont très sensibles à l'humidité, ce qui peut engendrer des dégagements d'acide chlorhydrique très gênants pour le procédé et pour l'environnement [70]. Les problèmes liés à la purification et à la stabilité de ces liquides ioniques dits de « première génération » limitent leurs applications et tous ces facteurs font que ces liquides ioniques de première génération ne font plus l'objet de publications importantes dans la littérature.

Des recherches ont conduit à la synthèse de liquides ioniques de « seconde génération ». Ce sont des sels de dialkylimidazolium associés aux anions tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) et acétate ( $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ). Les premiers travaux furent effectués à l'US Air Force par les professeurs Wilkes et Zaworotko [75] et publiés en 1992. Depuis ces sels ont connu un réel essor étant plus stables à l'eau et à l'air que leurs homologues halogénures.

Seul, l'anion  $\text{PF}_6^-$  se dégrade dans certaines conditions libérant du fluor sous forme d'acide fluorhydrique (HF) connu pour être hautement corrosif et nocif, ce qui limite son utilisation à des milieux confinés [76]. En voulant conserver le fluor très bénéfique pour l'obtention de liquides ioniques, les recherches se sont orientées vers de nouveaux anions fluorés : les anions trifluométhanesulfonate ou triflate et trifluoroacétate ( $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ) issus des

travaux de Cooper et de O' Sullivan [77]. Les liquides ioniques obtenus constituent la « troisième génération des liquides ioniques ». Cependant, ces anions confèrent aux liquides ioniques une forte miscibilité avec l'eau, limitant alors certaines applications industrielles comme la séparation de phases [78].

En 1996, le groupe de Bonhôte [78] s'intéresse à de nouveaux sels à base d'anions triflamidure (TFSI) afin de pouvoir réaliser des séparations de phase avec l'eau, l'anion  $\text{TF}^-$  ayant un fort caractère hydrophobe. Ces recherches ont montré que TFSI possède une stabilité thermique comparable à celle de  $\text{TF}^-$ . Ces liquides ioniques de « quatrième génération » sont actuellement très étudiés car la charge de l'anion est fortement délocalisée sur toute la structure de l'ion. Cette délocalisation a pour conséquence de minimiser les interactions entre l'anion et le cation, ce qui entraîne ainsi une diminution de la température de fusion des sels qui sont liquides à température ambiante (RTILs).

En plus des imidazolium et des pyridinium, de nombreux autres cations (ammonium, pyrrolidinium, pipéridinium,...) sont utilisés dans la synthèse des liquides ioniques [79,80]. L'engouement porté à ces nouveaux solvants appartenant à ce qui est désigné « chimie verte » ne cesse de croître et à ce jour on estime à environ un million le nombre de liquides ioniques existant [67].

L'utilisation des liquides ioniques comme électrolytes pour supercondensateurs a fait l'objet de plusieurs études et les résultats sont très prometteurs [81-86]. En effet, l'utilisation des LI en tant qu'électrolytes dans les supercondensateurs à la place des solvants organiques aprotiques présente de nombreux avantages comme l'extension de la fenêtre de potentiel électrochimique et par conséquent l'augmentation de l'énergie spécifique, et la sécurité vis-à-vis du feu. Mais il est préférable de travailler à hautes températures en raison de la viscosité élevée des LI. Une autre méthode pour pallier aux problèmes de viscosité que présentent les LI à température ambiante consiste à ajouter un solvant moléculaire en l'occurrence l'acétonitrile au LI. En effet, l'ajout d'ACN dans le LI a pour avantage principal d'abaisser la viscosité du milieu et donc de favoriser le transport ionique [87-89]. Le LI par la même occasion diminue la pression de vapeur du mélange. Fracowiack et al. [89] ont trouvé une capacité massique de 100F/g en utilisant un électrolyte composé de 25 wt% d'ACN et de 75 wt% de LI à base de phosphonium dans des supercondensateurs C/C.

Les supercondensateurs sont des dispositifs potentiellement utilisables pour le stockage de l'énergie. De part leurs propriétés (très grande puissance massique, forte énergie massique, durée de vie importante, etc..), ces systèmes offrent des opportunités intéressantes dans le domaine de l'énergie embarquée. Le solvant le plus largement utilisé dans ces systèmes est l'acétonitrile mais il présente de nombreux inconvénients tels que sa toxicité, son inflammabilité, sa tension de vapeur élevée, son explosivité (limite d'explosivité à l'air 3 à 16%). Ce solvant, qui présente par ailleurs de grandes qualités (fluidité, stabilité électrochimique, pouvoir solvatant et dissociant, etc..) peut avantageusement être mélangé à un liquide ionique pour réduire son inflammabilité et sa tension de vapeur.

L'objectif de cette thèse porte sur l'amélioration de la sécurité des électrolytes des supercondensateurs par remplacement du sel  $\text{ET}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ , très utilisé dans les supercondensateurs classiques, par un liquide ionique approprié.

Pour ce faire, seront abordés successivement les points suivants :

- La synthèse et la caractérisation des liquides ioniques aprotiques ;

Les liquides ioniques utilisés dans le cadre de ce travail sont synthétisés et caractérisés à l'aide de différentes techniques d'analyse. Leurs propriétés physico-chimiques sont déterminées et comparées afin de trouver le liquide ionique qui répond au cahier des charges des électrolytes des supercondensateurs.

- La formulation, la caractérisation et l'étude de la sécurité des mélanges liquide ionique-solvant moléculaire ;

Cette étude vise à développer des mélanges liquide ionique-solvant moléculaire (acétonitrile ou  $\gamma$ -butyrolactone). Ces mélanges sont soumis dans un premier temps à des tests de sécurité (tests d'inflammabilité, mesures de point éclair) puis dans un second temps à des analyses physico-chimiques. Leurs propriétés de transport sont notamment étudiées ainsi que leurs propriétés électrochimiques. Les volumes molaires d'excès sont déterminés.

- L'étude thermodynamique des mélanges liquide ionique-acétonitrile.

Dans cette partie, il s'agit d'étudier l'équilibre liquide vapeur des différents mélanges LI-acétonitrile afin de comprendre le comportement thermodynamique de ces mélanges. Cette étude passe par la détermination des paramètres d'excès (volume molaire d'excès, énergie libre d'excès, entropie d'excès, enthalpie d'excès). Les modèles thermodynamiques UNIQUAC (UNIversal QUasiChemical Activity Coefficient) et Cosmo-RS (COnductor like

Screening MOdel for Real Solvent) sont utilisés respectivement afin de corrélérer et de prédire des données manquantes.

## Références bibliographiques

- [1] Energy, Basic Research Needs for Electrical Energy Storage - Report of the Basic Energy Sciences *Workshop on Electrical Energy Storage* (April 2007).
- [2] H. Helmholtz, *Annalen der Physik und Chemie* 243 (1879) 337-382.
- [3] G. Gouy, *Journal de la Physique Théorique et Appliquée* 9 (1910) 457-467.
- [4] G. Gouy, *Les Comptes Rendus de l'académie des sciences* 149 (1910) 654.
- [5] D.L. Chapman, *Philos. Mag.* 25 (1913) 475.
- [6] O. Stern, *Z. Elektrochem.* 30 (1924) 508.
- [7] S. Raël, B. Davat, F. Belhachemi, *Journées électrotechniques du club EEA* (21-22 mars 2002).
- [8] F. Cao, J. Prakash, *J. Power Sources* 92 (2001) 40-44.
- [9] A. Burke *J. Power sources* 91 (2000) 37-50.
- [10] J. P. Zheng, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) L6-L8.
- [11] J. P. Zheng, P. J. Cygan et T.R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2699-2703.
- [12] J. P. Zheng, T. R. Jow, *J. Power Sources* 62 (1996) 155-159.
- [13] M. Jayalakshmi, N. Venugopal, K.P. Raya, M.M. Rao, *J. Power sources* 158(2006)1538-1543.
- [14] K.W. Nam, K.H. Kim, E.S. Lee, W.S. Yoon, X.Q. Yang, *J. power sources* 182 (2008) 642-652.
- [15] R.N. Reddy, R.G. Reddy, *J. power sources* 156 (2006) 700-704.
- [16] Q. Li, K.X. Li, J.Y. Gu, H. Fan, *Journal of physics and chemistry of solids* 69 (2008) 1733-1739.
- [17] R.N. Reddy, R.G. Reddy, *J. power sources* 124 (2003) 330-337.
- [18] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier, D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A2171-A2180.
- [19] K. Naoi, P. Simon, *the electrochemical society interface* (spring 2008).
- [20] A-J. Attias, *polymères conducteurs et polymères conducteurs électroniques, techniques de l'ingénieur*, (2000).
- [21] C. Largeot, « développement de supercondensateurs C/C : relation entre la taille des ions de l'électrolyte et la taille des pores de la matière active », thèse de l'université Paul Sabatier (2009).
- [22] X. Andrieu, L. Josset, J.F. Fauvarque, *J. Chim. Phys* 92 (1995) 879-882.
- [23] T.F. Otero, I. Cantero, H. Grande, 44 (1999) 2053-2059.
- [24] D. Belanger, X. Ren, J. Davey, F. Uribe, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2923-2929.
- [25] J.C. Carlberg, O. Inganäs, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 61-64.
- [26] C. Arbizani, M. Mastragostino, L. Meneghello, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 21-26.
- [27] M. Mastragostino, R. Paraventi, A. Zanelli, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 407-412.
- [28] A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin, J.F Fauvarque, *J. Power Sources* 80 (1999) 142-148.
- [29] [Advent of Ultracapacitors Signals Change in Wind Turbine Capabilities.](http://renewableenergyworld.com) renewableenergyworld.com. (March 2011). Retrieved on 13 September 2011.

- [30] J. Gamby, P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, M. Chesneau, *J. Power Sources* 101 (2001) 109.
- [31] A. Laforgue, P. Simon, J.F. Fauvarque, M. Mastragostino, F. Soavi, J.F. Sarrau, P. Lailler, M. Conte, E. Rossi, S. Saguatti, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A645.
- [32] J.C. Lassègues, *Techniques de l'Ingénieur* (2001) D 3334.
- [33] V. Ruiz, R. Santamaria, M. Granda, C. Blanco, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4481.
- [34] M. Ue, K. Ida, S. Mori, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2989-2995.
- [35] T. Abdallah, D. Lemordant, B.C. Montigny, *J. Power Sources* 201 (2012) 353-359.
- [36] M. Ue, M. Takeda, M. Takehara, S. Mori, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2684-2688.
- [37] P. Azaïs, Batscap, communication personnelle.
- [38] K. Xu, *Chemical Reviews* 104 (2004) 4303-4418.
- [39] M.S. Ding, K. Xu, T.R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A132-A140.
- [40] J. Timmermans, M. Hennault-Roland, *J. Chim. Phys. Phys.-chim. Biol.* 27 (1930) 401.
- [41] I. Tanahashi, A. Yoshida, A. Nishino, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3052.
- [42] T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, K. Kurihara, *J. Power Sources* 60 (1996) 239.
- [43] M. Ue, The 8<sup>th</sup> International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage devices, Deerfield Beach, FL, (Dec. 7-9 1998).
- [44] M. Ue, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 2083.
- [45] M. Ue, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 3336.
- [46] M.B. Armand, F.K.C. Moursli, United States Patent US 4505997 (1985).
- [47] L.J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, R. Atanasoski, *J. Power sources* 68 (1997) 320-325.
- [48] F. Kita, A. Kawakami, J. Nie, T. Sonoda, H. Kobayashi, *J. Power Sources* 68 (1997) 307-310.
- [49] M. Xu, A. Xiao, W. Li, B.L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A115-A120.
- [50] N. Nanbu, K. Tsuchiya, T. Shibazaki, Y. Sasaki, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A202-A205.
- [51] M. Eberwein, A. Schmid, M. Schmidt, M. Zabel, T. Burgemeister, J. Barthel, W. Kunz, H.J. Gores, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A994-A999.
- [52] L.A. Dominey, V.R. Koch, T.J. Blakley, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1551-1554.
- [53] J. Barthel, A. Schmid, H.J. Gores, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 21-24.
- [54] Y. Sasaki, M. Handa, S. Sekiya, K. Kurashima, K. Usami, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 561.
- [55] R. Santhanam, M. Noel, *J. Power Sources* 76 (1998) 147-152.
- [56] C.D. Desjardins, T.G. Cadger, R.S. Salter, G. Donaldson, E.J. Casey, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 529-533.
- [57] T. Kashiwag, J. W. Gilman, K. M. Butler, R. H. Harries, J. R. Shields, A. Asano, *Fire Mater.* 24( 2000) 277.
- [58] A. Granzow, *Chem. Res.* 11 (1978) 177.
- [59] X. Wang, E. Yasukawa, S. Kasuya, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1058.
- [60] K. Xu, S. S. Zhang, J. L. Allen, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1079.
- [61] K. Xu, M.S. Ding, S. S. Zhang, J. L. Allen, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A161.

- [62] K. Xu, S. S. Zhang, J. L. Allen, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A170.
- [63] M. S. Ding, K. Xu, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1489.
- [64] T. R. Jow, K. Xu, S. S. Zhang, M. S. Ding, U.S. PATENT 6 924 061 (2005).
- [65] X. Wang, E. Yasukawa, S. Kasuya, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1058.
- [66] Y. E. Hyung, D. R. Vissers, K. Amine, *J. Power Sources* 119–121(2003) 383-387.
- [67] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*.(2008) Wiley-VCH, Weinheim.
- [68] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.* 405 (1914) 1800 St Petersburg.
- [69] C. L. Hussey, *Advances in Molten Salt Chemistry* 5 (1983) 185.
- [70] J. S. Wilkes, *Green Chem.* 4 (2002) 73.
- [71] T. Welton, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071-2083.
- [72] B. Wu, R. G. Reddy, R. D. Rogers, "Novel Ionic Thermal Storage for Solar Thermal Electric Power Systems". Proceedings of Solar Forum 2001. "Solar Energy: The Power To Choose" (April 21-25, 2001) Washington, DC.
- [73] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1263.
- [74] A. A. Fanin, D.A. Floreani, L. A. King, J. S. Landers, B. J. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes, J. L. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1984) 2614.
- [75] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 965.
- [76] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Green Chem.* 5 (2003) 361.
- [77] E. I. Cooper, E. J. M. O'Sullivan, *Proc. of 8th Int. Symp. Molten salts* (1992) 386.
- [78] P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1168.
- [79] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 4164.
- [80] Mihkel Koel, *Ionic liquids in Chemical Analysis*, (2009).
- [81] A. Lewandowski, A. Swiderska, *Solid State Ionics* 161 (2003) 243.
- [82] M. Ue, M. Takeda, A. Toriumi, A. Kominato, R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A499.
- [83] A. Lewandowski, M. Galinski, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 281.
- [84] J.D. Stenger-Smith, C.K. Webber, N. Anderson, A.P. Chafin, K. Zong, J.R. Reynolds, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A973-A977.
- [85] A. Balducci, W.A. Henderson, M. Mastragostino, S. Passerini, P. Simon, F. Soavi, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2233-2237.
- [86] A. Balducci, U. Bardi, S. Caporali, M. Mastragostino, F. Soavi, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 566-570.
- [87] V. V. Chaban, O. V. Prezhdo, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 2499-2503 .
- [88] J.N. Canongia Lopes, M.F. Costa Gomes, P. Husson, A.A.H. Padua, L.P.N. Rebelo, S. Sarraute, M. Tariq, *J. phys. chem.* 115 (2011) 6088-6099.
- [89] E. Fracowiak, G. Lota, J. Pernak, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 164104



## Chapitre II : Synthèse et caractérisation des liquides ioniques

Les LI de part leurs propriétés physico-chimiques très intéressantes (tension de vapeur négligeable, ininflammabilité, grande stabilité chimique et électrochimique...) permettent d'abaisser la pression de vapeur de solvants organiques volatils comme l'acétonitrile, solvant moléculaire le plus largement utilisé dans les supercondensateurs. Dans le cadre de ce travail, nous nous limiterons aux LI composés de cations alkylammoniums (acycliques ou cycliques): propyltriméthylammonium (PTMA<sup>+</sup>), hexyltriméthylammonium (HTMA<sup>+</sup>), butylméthylpyrrolidinium (P<sub>14</sub><sup>+</sup>) et butylméthylpiperidinium (PIP<sub>14</sub><sup>+</sup>) et d'anions à charge délocalisée : bis (trifluoromethylsulfonyl) amidure (TFSI<sup>-</sup>), bis(fluoromethylsulfonyl) amidure (FSI<sup>-</sup>) et bis(oxalato)borate (BOB<sup>-</sup>). Ce type d'anions conduit à l'obtention de LI à faible température de fusion du fait de la minimisation des interactions entre l'anion et le cation. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la synthèse et à la caractérisation des LI. Les LI synthétisés sont ainsi analysés à l'aide de méthodes spectroscopiques (RMN, chromatographie ionique (CI), spectroscopie d'absorption atomique (AAS)), thermiques (ATG, DSC), électrochimiques et physico-chimiques (conductivité, viscosité, densité). Leur teneur en eau est également mesurée par la méthode de Karl Fisher.

### A. Synthèse et purification des liquides ioniques étudiés

#### 1. Synthèse des liquides ioniques

Tous les liquides ioniques utilisés dans le cadre de ce travail ont été synthétisés au laboratoire à l'exception de PTMA-FSI qui est fourni par Solvionic. La synthèse des liquides ioniques est très simple, comme illustrée par la figure II-1, elle est réalisée en deux étapes :

##### a) 1ère étape : la quaternisation de l'amine :

La formation du cation du liquide ionique peut être réalisée par quaternisation d'une amine, d'une phosphine ou d'un sulfure par un alcane halogéné ou un sulfate d'alkyle. En ce qui nous concerne, nous nous ne limiterons aux amines. La quaternisation des amines par les halogénoalcane est un procédé connu depuis longtemps [1] mais le développement récent des

LI a conduit à des améliorations expérimentales dans ce procédé. La réaction peut être réalisée avec des chloroalcanes, des bromoalcanes ou des iodoalcanes.

La réactivité des halogénoalcanes croît dans l'ordre : Cl < Br < I (les halogénures deviennent de meilleurs groupes partants) et décroît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle (l'effet donneur inductif +I diminue) [1]. Cette étape est réalisée sous atmosphère inerte du fait du caractère extrêmement hygroscopique des réactifs et des produits. Une technique alternative pour la réaction de quaternisation des amines avec les halogénoalcanes a été rapportée dans la littérature [2]. Elle met en jeu l'utilisation d'une irradiation aux micro-ondes. Cette technique permet d'obtenir de très bons rendements en un temps très rapide (quelques minutes comparées à quelques heures pour la synthèse classique).

### ***b) L'échange d'anion***

La réaction d'échange d'anions des LI peut être divisée en deux voies de synthèse différentes : le traitement direct du sel par un acide de Lewis ou la réaction d'échange par métathèse d'anions.

#### *(1) Traitement avec un acide de Lewis*

Le traitement d'un halogénure avec un acide de Lewis (le plus communément AlCl<sub>3</sub>) conduit à la formation d'un contre-ion métallique [1, 3, 4, 5]. Cette réaction est exothermique et doit être réalisée en conditions anhydres. Des précautions sont donc nécessaires (ajout goutte à goutte et/ou refroidissement). Par exemple la réaction du chlorure de 1-ethyl-3-methylimidazolium (EMIm<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) avec AlCl<sub>3</sub>.



#### *(2) Méthathèse anionique*

Il s'agit de réaliser l'échange de l'anion halogénure en utilisant un sel comme LiX en milieu aqueux ou en milieu organique, contenant l'anion du LI à synthétiser (X<sup>-</sup>). L'obtention du LI se fait par séparation de phase (par exemple en phase aqueuse, le sel LiX est soluble contrairement au LI). La séparation peut aussi être effectuée par précipitation de l'halogénure d'argent si on utilise AgX comme sel d'argent. Cette réaction conduit aux LI avec de hauts rendements mais le LI peut être contaminé par des ions halogénures à cause d'un échange ou

d'une précipitation incomplète, par conséquent un grand soin doit être apporté lors de la phase de lavage du LI.

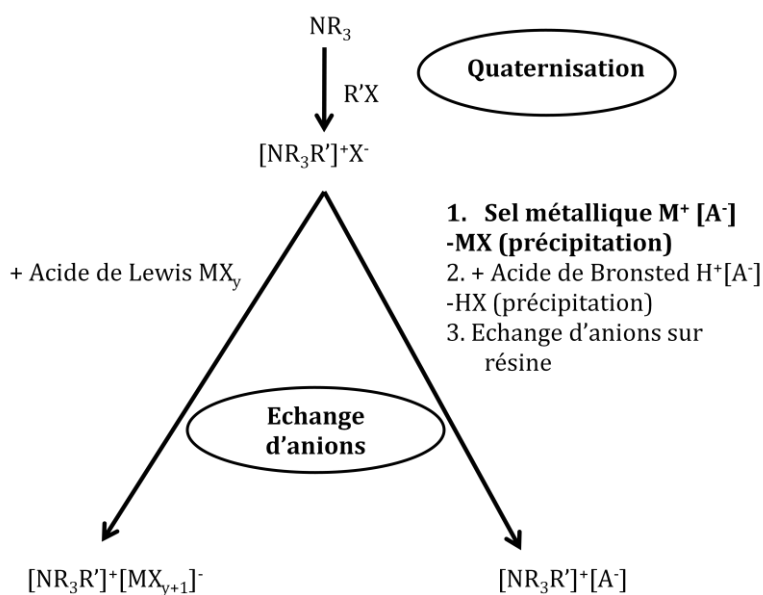


Figure II-1 : Voies de synthèse des LI [1]

## 2. Purification des liquides ioniques

La pureté d'un LI est un paramètre clé pour son utilisation. En effet la présence d'impuretés peut affecter gravement les propriétés physico-chimiques. Ainsi l'eau et les ions halogénures altèrent significativement les propriétés physiques telles que le point de fusion, la viscosité, la densité, la stabilité thermique et la conductivité [6,7]. Par exemple, le 1-butyl-3-méthyl-imidazolium bis (trifluorométhylsulfonyl) (amidure) (BMim-TFSI) sature à un taux massique en eau de 1,4% [1]. La présence d'une contamination par les ions chlorure augmente la viscosité des LI alors que la présence de l'eau la diminue (l'eau liée par liaison hydrogène aux ions fait décroître l'interaction coulombienne anion-cation et donc la viscosité). La présence d'eau dans les liquides ioniques contenant l'anion hexafluorophosphate,  $\text{PF}_6^-$  favorise sa dégradation par formation du fluorure d'hydrogène (HF) qui est amplifiée à température élevée. Les sels organiques étant pour la plupart hygroscopiques, l'eau est un contaminant majeur. La teneur en eau est déterminée par dosage Karl Fisher. Si les LI sont laissés en contact avec l'air libre, ils peuvent ainsi adsorber facilement des quantités d'eau supérieures à 1000ppm et pouvant aller jusqu'à 40000ppm en fonction du type du LI (protique ou aprotique), de l'humidité relative et de la température [6]. Par conséquent, afin d'éliminer l'eau, il est nécessaire de bien sécher les liquides ioniques

avant toute utilisation. La présence d'ions halogénures est décelée par un test au nitrate d'argent, par potentiométrie au moyen d'une électrode d'argent, mais aussi par chromatographie ionique ou encore par électrophorèse capillaire.

La purification des LI s'avère donc nécessaire afin d'obtenir des liquides ioniques de très grande pureté. Cependant certaines techniques de purification sont à proscrire étant donné les caractéristiques des LI. Ainsi, la purification par distillation n'est pas préconisée car les LI sont très peu volatils, et, pour la plupart ils se décomposent avant leur vaporisation même sous pression réduite. La purification par chromatographie est également délicate parce que les LI ont tendance à s'adsorber sur les phases stationnaires [8] La meilleure méthode pour sécher les LI reste la lyophilisation en utilisant un condenseur à très basse température  $-90^{\circ}\text{C}$  ou mieux  $-120^{\circ}\text{C}$ . Par conséquent un grand soin doit être apporté lors de la synthèse des LI afin de limiter tant que possible les impuretés dans le produit final (traces d'eau, halogénures, amines...).

### 3. Synthèse et purification des liquides ioniques à base d'anions TFSI

Les liquides ioniques à base d'ions TFSI<sup>-</sup> insolubles dans l'eau, sont synthétisés suivant deux étapes [9], tout d'abord la synthèse du précurseur bromé  $(\text{R})_n\text{N-Br}$  suivie de l'échange anionique entre un sel métallique (LiTFSI) et  $(\text{R})_n\text{N-Br}$  comme illustrées par les figures II-2 et II-3 dans le cas de PTMA-TFSI.

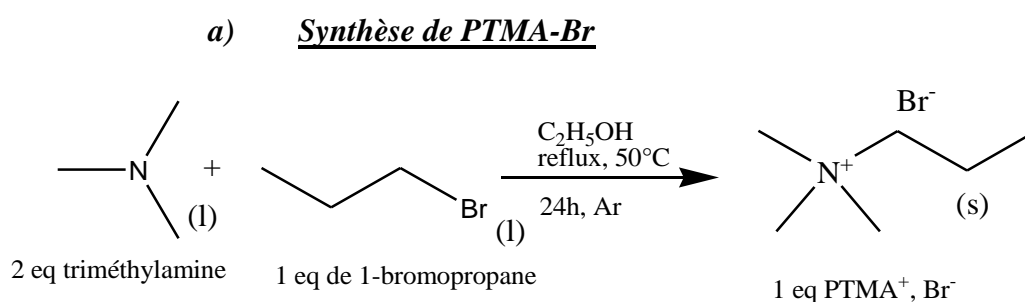


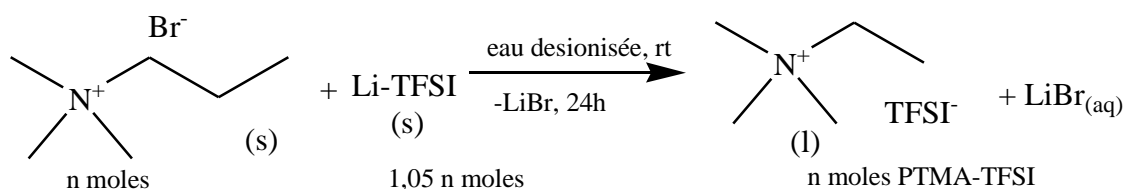
Figure II-2: Synthèse de PTMA-Br (s)

2 équivalents d'un mélange triméthylamine-éthanol (31/69) sont additionnés à 1 équivalent de 1-bromopropane goutte à goutte (réaction très exothermique). Le mélange réactionnel est ensuite porté à reflux sous argon pendant 24h à  $50^{\circ}\text{C}$ . Le produit obtenu solide, est récupéré après élimination du solvant à l'évaporateur rotatif puis séché sous vide pour une durée de 24h à  $50^{\circ}\text{C}$ . Une attention particulière doit être portée lors du séchage à chaud sous vide parce qu'une surchauffe de l'halogénure d'alkyle peut entraîner une réaction de quaternisation réversible, ainsi il est conseillé de ne pas dépasser  $80^{\circ}\text{C}$  [1]. Une étape de

purification peut s'avérer nécessaire, le produit est ainsi recristallisé dans un mélange acétonitrile-éthanoate d'éthyle.

### b) Synthèse du LI PTMA-TFSI

Tous les LI à base de TFSI ( $P_{14}$ -TFSI,  $PIP_{14}$ -TFSI) sont synthétisés selon la méthode décrite ci-dessous :

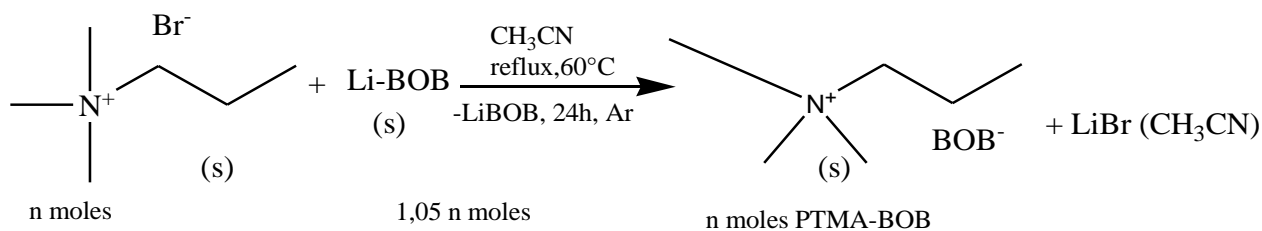


**Figure II-3: Synthèse de PTMA-TFSI (l)**

D'après la figure II-3,  $n$  moles de PTMA-Br dissoutes au préalable dans de l'eau désionisée sont mélangées à une solution aqueuse de  $1,05 n$  moles de LiTFSI sous agitation. Le mélange réactionnel opaque est laissé sous agitation pendant 24h jusqu'à ce qu'il devienne transparent puis du dichlorométhane est rajouté au mélange pour aider à séparer la phase organique de la phase aqueuse. La phase organique contenant le LI est ensuite lavée une dizaine de fois avec de l'eau désionisée pour éliminer le bromure de lithium. Un test préliminaire au nitrate d'argent permet de détecter la présence d'halogénure dans les solutions de lavage. Le dichlorométhane est ensuite éliminé à l'aide de l'évaporateur rotatif. Le LI obtenu est séché sous vide à  $50^{\circ}C$  pendant 24h. Une étape de purification supplémentaire peut être utile, dans ce cas le LI est mélangé avec du charbon actif pendant 12h avant d'être filtré à travers une colonne d'alumine acide ou neutre et le rendement obtenu ( $\approx 60\%$ ) n'est pas très élevé à cause des multiples lavages à l'eau. Cependant il peut être légèrement augmenté en réextraitant par le dichlorométhane le LI solubilisé dans les solutions de lavage [1]. Nous obtenons les rendements et teneurs en eau suivants : PTMA-TFSI (60%, 12ppm),  $P_{14}$ -TFSI (58%, 15ppm) et  $PIP_{14}$ -TFSI (56%, 13ppm).

#### 4. Synthèse et purification des liquides ioniques à base d'anions BOB<sup>-</sup>

Les LI à base d'ions  $BOB^-$  sont synthétisés selon les procédures rapportées par Xu et al. [10].  $n$  moles de  $(R)_nN-Br$  réagissent avec  $1,05 n$  moles de LiBOB dans l'acétonitrile. Le mélange est chauffé à reflux sous argon ( $T \approx 60^{\circ}C$ ) pendant 24h. La solution est ensuite filtrée et l'acétonitrile est évaporé sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit final est solide à température ambiante et intensément coloré (jaunâtre).



**Figure II-4: Synthèse du PTMA-BOB**

Après séchage, il est dissous dans environ 25 mL de dichlorométhane et la solution est passée dans un premier temps à travers une colonne composée de 1/3 d'alumine acide, de 1/3 de silice et de 1/3 de charbon actif, cependant en raison de fortes affinités entre le LI et la silice, le LI n'a pas pu être purifié de cette manière. La composition de la colonne a donc été changée : 1/3 de silice et 2/3 de charbon actif. On obtient sous révélation UV, une légère présence du produit pur qui disparaît après évaporation du solvant. Compte tenu de ses résultats, nous nous sommes tournés vers une autre méthode de purification. Nanbu et al. [11] ont utilisé la recristallisation dans le méthanol pour purifier l'éthyltriméthylammonium bis(oxalato) borate (ETMA-BOB). En effet, ce LI est soluble à chaud dans le méthanol mais pas à froid, ce qui n'est pas le cas des impuretés qui restent solubles à chaud comme à froid. Ainsi lors du refroidissement du LI, les impuretés sont piégées dans le méthanol, et le LI est récupéré après filtration du mélange sous vide. Le LI est ainsi recristallisé dans environ 50 ml de méthanol, il est ensuite séché sous vide pendant 24h. Les rendements et teneur en eau suivants sont obtenus : PTMA-BOB (15%, 15ppm), HTMA-BOB (35%, 12ppm) et P<sub>14</sub>-BOB (31%, 12 ppm). Ces rendements sont plus faibles que ceux obtenus dans le cas des LI à base de TFSI. Il est à penser que la recristallisation dans le méthanol n'est pas totale. Le rendement peut être amélioré en recristallisant à une température beaucoup plus basse, vers -70°C par exemple.

## B. Caractérisations physico-chimiques des liquides ioniques synthétisés

Plusieurs techniques permettent de caractériser les LI.

- Les méthodes spectroscopiques d'analyse (résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone (RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C), la chromatographie ionique (CI), la spectroscopie d'absorption atomique (AAS) et l'analyse élémentaire permettent d'identifier les LI, et aussi d'estimer leur degré de pureté (dosage des ions Li<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup>, analyse élémentaire) ;

- Les méthodes d'analyse thermique telles que l'analyse thermique gravimétrique (ou ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC) sont utilisées simultanément pour étudier la stabilité thermique des LI (obtention des températures de décomposition) et pour déterminer les différentes transitions de phase (température de fusion, température de transition vitreuse...);
- La densité des LI est obtenue grâce à un densimètre électronique.
- Les techniques voltammétriques permettent de déterminer les fenêtres de potentiel des LI mais également de détecter la présence d'impuretés telles que l'eau et les ions halogénures (oxydation/réduction des halogénures);
- La viscosité des LI est mesurée à l'aide d'un rhéomètre électronique équipé d'une géométrie cône-plan dont la température est contrôlée par effet Peltier.

#### 1. Analyse instrumentale des LI

##### a) Résonance magnétique nucléaire

La RMN est une technique utilisée pour identifier le LI synthétisé, cette technique d'analyse chimique et structurale non destructive s'applique aux noyaux qui ont un spin nucléaire non nul. Dans cette étude, les LI sont caractérisés par RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  et RMN  $^{19}\text{F}$  dans le méthanol deutéré avec comme référence le tétraméthylsilane (TMS). La RMN de l'azote, RMN  $^{15}\text{N}$  n'est pas réalisée à cause d'un problème de relaxation du à la rareté de l'isotope. Les autres types de RMN (RMN  $^{11}\text{B}$ , RMN  $^7\text{Li}$ ) ne sont pas disponibles au service d'analyse de l'université faute de sonde adéquate. Les figures II-5 et II-6 représentent les spectres RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  de PTMA-TFSI.

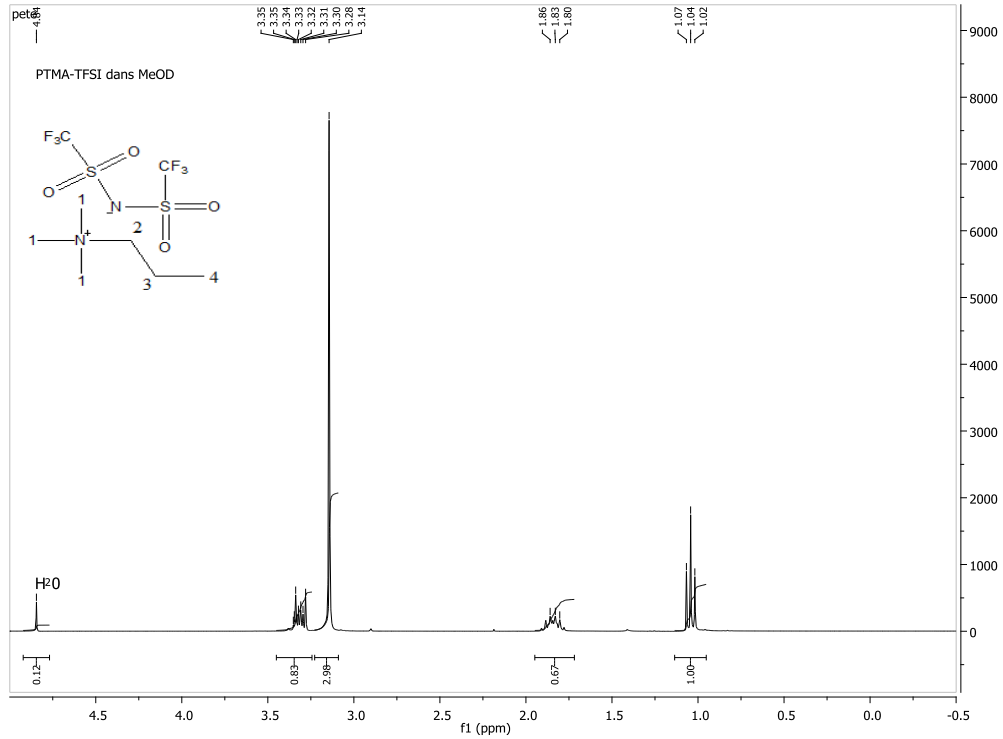


Figure II-5 : Spectre  $RMN^1H$  du PTMA-TFSI dans le méthanol deutéré

Nous pouvons identifier sur la figure II-5 les protons suivants : 1 ( $CH_3$ ,  $\delta = 3,30$  ppm, s), 2 ( $CH_2$ ,  $\delta = 3,34$  ppm, m), 3 ( $CH_2$ ,  $\delta = 1,83$  ppm, m) et 4 ( $CH_3$ ,  $\delta = 1,04$  ppm, t,  $J = 6$ Hz).

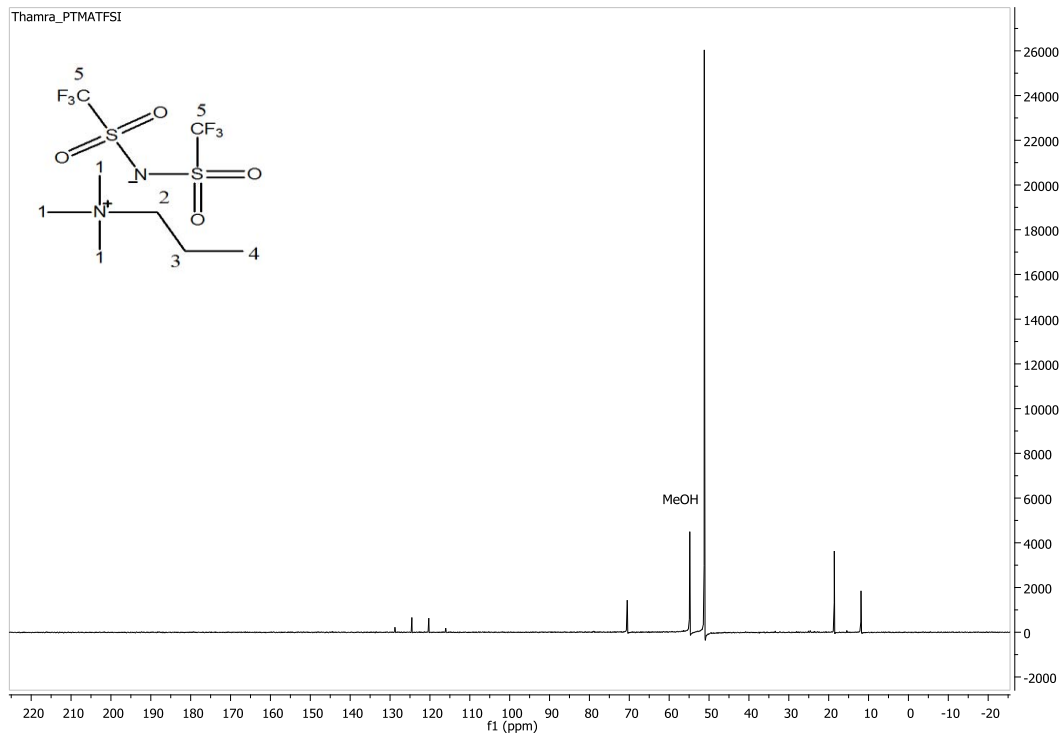
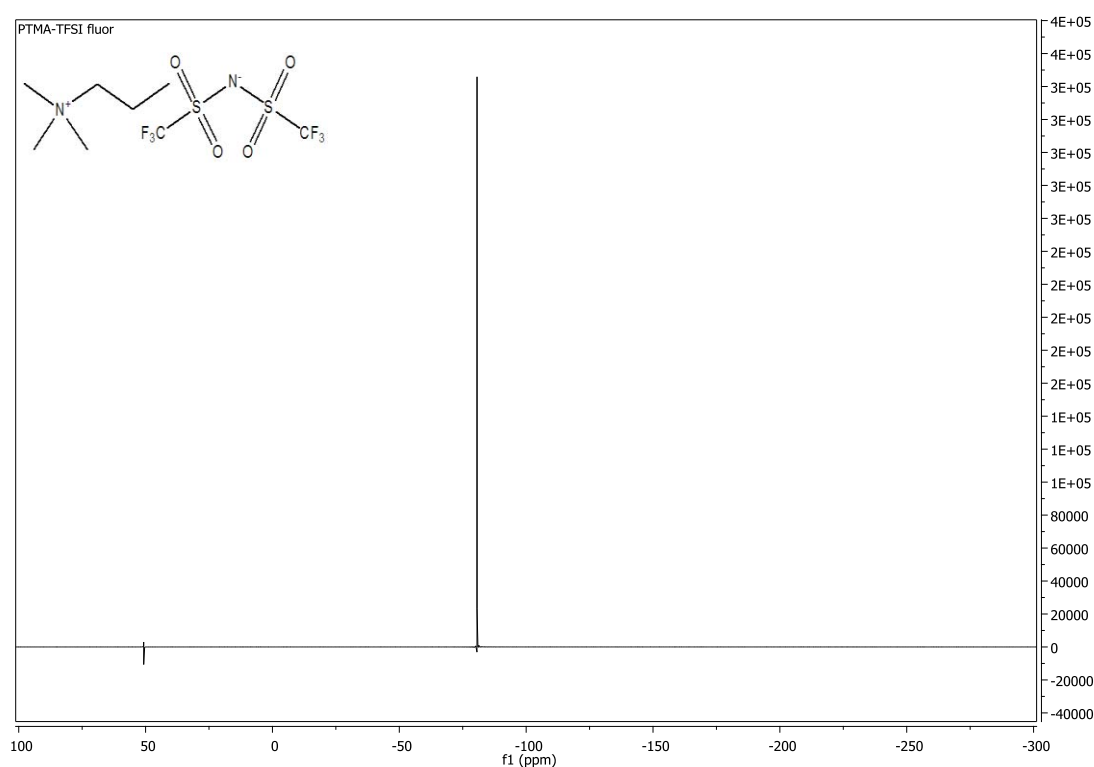


Figure II-6 : Spectre  $RMN^{13}C$  du PTMA-TFSI dans le méthanol deutéré



La figure II-6 donne : 4 (C, CH<sub>3</sub>,  $\delta = 11,87$  ppm), 3 (C, CH<sub>2</sub>,  $\delta = 18,81$  ppm), 1 (3C, 3CH<sub>3</sub>,  $\delta = 51,19$  ppm), 2 (C, CH<sub>2</sub>,  $\delta = 70,48$  ppm), 5 (2C, CF<sub>3</sub>,  $\delta = 120$  ppm). La RMN du fluor est réalisée afin de caractériser l'anion TFSI<sup>-</sup> du LI. Comme on peut le voir sur la figure II-7, le fluor du groupement CF<sub>3</sub> apparaît à -80 ppm. Ces résultats de RMN sont conformes aux résultats théoriques (cf. annexe 2). Ainsi le LI synthétisé est bien PTMA-TFSI. Des analyses supplémentaires sont entreprises afin d'avoir une caractérisation complète. Il s'agit de la spectroscopie d'absorption atomique, de la chromatographie ionique et de l'analyse élémentaire.



**Figure II-7 : Spectre RMN<sup>19</sup>F du PTMA-TFSI dans le méthanol deutéré**

**b) Dosage des ions bromure et lithium par spectroscopie d'absorption atomique (AAS) et par chromatographie ionique (CI)**

Ces deux techniques, réalisées dans le laboratoire de géologie de l'université, sont utilisées pour caractériser les LI à base d'anions BOB<sup>-</sup> dont la purification est difficile. Le dosage des ions bromure a été effectué par chromatographie ionique tandis que le dosage des ions lithium a été fait par spectroscopie d'absorption atomique selon deux méthodes : en four et en flamme. Cependant, on a pu constater des divergences dans les résultats obtenus. En

effet, les deux méthodes ne donnent pas les mêmes proportions. Ceci étant dû à des interférences physiques en flamme et aux différences de viscosité entre les solutions étalons et les échantillons.

(1) *La chromatographie ionique*

La chromatographie ionique est une technique utilisée principalement dans la détection des anions tels que les halogénures, les nitrates... Des solutions étalons à base de KBr dont les concentrations varient de  $2,5 \cdot 10^{-6}$  à  $30 \cdot 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> sont au préalable préparées. Ensuite les LI sont dissous dans une petite quantité de diméthylacétamide et ensuite diluées avec de l'eau afin d'avoir des concentrations compatibles avec les courbes d'étalonnage obtenues à partir des solutions étalons. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau II-1. Comme on peut le remarquer, la concentration en ions Br<sup>-</sup> dans P<sub>14</sub>-BOB est plus élevée que celle dans PTMA-BOB et HTMA-BOB, ce qui explique son aspect visqueux.

(2) *La spectroscopie d'absorption atomique*

La spectroscopie d'absorption atomique est une technique d'analyse quantitative qui permet le dosage des ions lithium. Comme pour la chromatographie ionique, il faut préalablement préparer une gamme d'étalons à partir d'une solution de LiCl. Pour la technique d'absorption en flamme, les concentrations varient de  $1 \cdot 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> à  $10 \cdot 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>, tandis que pour l'absorption en four, elles vont de  $4 \cdot 10^{-7}$  à  $20 \cdot 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>. Les échantillons, quant à eux, ont une concentration se situant entre les deux limites des gammes précédentes. Les valeurs de concentration obtenues par la technique d'absorption en flamme sont incohérentes et ne sont pas représentées ici. Le tableau II-1 regroupe les valeurs de teneur en ion lithium dans les LI étudiés. Elles sont pratiquement identiques.

**Tableau II-1 : Valeurs des concentrations des ions Br<sup>-</sup> et des ions Li<sup>+</sup> par CI et AAS.**

Nom du liquide	Chromatographie ionique (CI)		Spectroscopie d'absorption atomique (AAS)	
	Surface du pic	Concentration Br <sup>-</sup> (mol.L <sup>-1</sup> )	Absorption	Concentration Li <sup>+</sup> (mol.L <sup>-1</sup> )
PTMA-BOB	26718	$3,68 \cdot 10^{-6} \pm 0,000001$	325	$1,23 \cdot 10^{-6} \pm 0,000001$
HTMA-BOB	46407	$6,38 \cdot 10^{-6} \pm 0,000001$	317	$1,20 \cdot 10^{-6} \pm 0,000001$
P <sub>14</sub> -BOB	195518	$2,69 \cdot 10^{-5} \pm 0,000001$	335	$1,26 \cdot 10^{-6} \pm 0,000001$

c) Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire permet de connaître la composition en éléments chimiques (%C, %H, %N) des LI synthétisés. Le tableau II-2 compare les résultats obtenus aux résultats théoriques. Les valeurs expérimentales obtenues sont très proches des valeurs théoriques à l'exception du PTMA-BOB et du HTMA-BOB. En effet, les valeurs expérimentales obtenues dans le cas de ces LI sont très faibles dénotant une possible dégradation du LI (perte de molécules de CO<sub>2</sub>), mais aussi une réaction incomplète (% très faibles des atomes H et N provenant de PTMA-Br et de HTMA-Br).

Tableau II-2 : Résultats d'analyse élémentaire, \* : valeurs pratiques.

LI	%C	%H	%N
C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (PTMA-TFSI)	25,16*	25,13	4,19*
C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (P <sub>14</sub> - TFSI)	-	31,25	-
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (PIP <sub>14</sub> -TFSI)	-	32,99	-
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub> BN (PTMA- BOB)	24,58*	41,55	1,08*
C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub> BN (HTMA- BOB)	33,21*	47,1	3,21*
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub> BN (P <sub>14</sub> -BOB)	44,49*	47,44	7,15*

2. Comportement thermique des LI : Etude de la stabilité thermique des LI

Les LI montrent une stabilité thermique exceptionnelle permettant leur utilisation pour des applications à des températures supérieures à 250°C et dans certains cas supérieures à 400°C, dans l'air ou dans une atmosphère inerte [12]. Pour des températures supérieures à 400° C, on observe une tension de vapeur significative ou une décomposition thermique par analyse calorimétrique différentielle. La nature des anions influence fortement la stabilité

thermique des LI. Il apparaît que la température de décomposition diminue quand le caractère hygroscopique de l'anion augmente (halogénures >  $\text{BF}_4^- \approx \text{TFSI}^- > \text{PF}_6^-$ ) [13]. La stabilité thermique des LI est déterminée par analyse thermique gravimétrique (ATG).

La figure II-8 représente la courbe ATG de PTMA-TFSI, comme on peut le voir, ce LI est thermiquement stable jusqu'à 367,69°C qui représente sa température de décomposition.

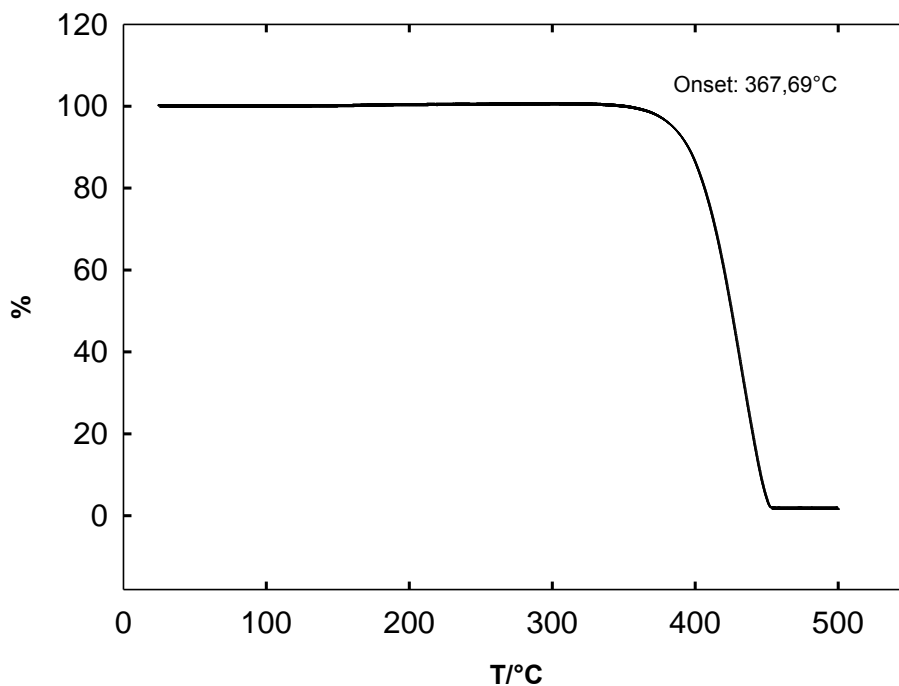


Figure II-8 : Courbe ATG de PTMA-TFSI

Les températures de décomposition des LI étudiés ainsi que d'autres caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques ( $\eta$ ,  $\sigma$ ,  $\Delta E$ ...) sont regroupées dans le tableau II-3.

**Tableau II-3 : Caractéristiques physico-chimiques des LI étudiés à 25°C (M : masse molaire, d : densité,  $\eta$  : viscosité,  $\sigma$  : conductivité,  $T_f$  : température de fusion,  $T_d$  : température de décomposition,  $T_g$  : température de transition vitreuse,  $\Delta E$  : fenêtre électrochimique sur électrode en Pt).**

	M (g/mol)	d	$\eta$ (mPa.s)	$\sigma$ (mS/cm)	$T_f$ (°C)	$T_d$ (°C)	$T_g$ (°C)	$\Delta E$ (V)
PTMA-TFSI	382,34	1,43 <sup>*</sup>	72,0 <sup>*</sup>	3,24 <sup>*</sup>	19 <sup>*</sup>	368 <sup>*</sup>	-78 <sup>*</sup>	5,5 <sup>*</sup>
Lit.	-	1,44 <sup>a</sup>	72,0 <sup>a</sup>	3,27 <sup>a</sup>	19 <sup>a</sup>	-	-	5,8 <sup>b</sup>
P <sub>14</sub> -TFSI	422,41	1,39 <sup>*</sup>	83,5 <sup>*</sup>	2,83 <sup>*</sup>	-15 <sup>*</sup>	398 <sup>*</sup>	-81 <sup>*</sup>	5,5 <sup>*</sup>
Lit.	-	1,41 <sup>c</sup>	85,00 <sup>c</sup>	2,20 <sup>c</sup>	-18 <sup>c</sup>	377 <sup>d</sup>	-87 <sup>c</sup>	5,5 <sup>c</sup>
PIP <sub>14</sub> -TFSI	436,49	1,38 <sup>*</sup>	155,3 <sup>*</sup>	1,11 <sup>*</sup>	-	371 <sup>*</sup>	-76 <sup>*</sup>	5,2 <sup>*</sup>
Lit.	-	1,38 <sup>e</sup>	183,0 <sup>e</sup>	1,20 <sup>e</sup>	-25 <sup>e</sup>	400 <sup>e</sup>	-73 <sup>e</sup>	4,5 <sup>e</sup>
PTMA-FSI	282,26	-	-	-	33 <sup>*</sup>	-	-92 <sup>*</sup>	-
Lit.	-	-	-	-	-	-	-	-
P <sub>14</sub> -BOB	329,12	-	-	-	55 <sup>*</sup>	-	-	4,5 <sup>*</sup>
Lit.	-	1,26 <sup>i</sup>	6300 <sup>i</sup>	0,059 <sup>i</sup>	55 <sup>i</sup>	-	-40 <sup>i</sup>	-
PTMA-BOB	289,05	-	-	-	152 <sup>*</sup>	-	-	-
HTMA-BOB	Li. 331,13	-	-	-	200 <sup>*</sup>	-	-	-

<sup>\*</sup> ce travail, <sup>a</sup>ref [14], <sup>b</sup>ref [15], <sup>c</sup>ref [16], <sup>d</sup>ref [17], <sup>e</sup>ref [18], <sup>f</sup>ref [19], <sup>g</sup>ref [1], <sup>h</sup>ref [20], <sup>i</sup>Merck, <sup>j</sup>ref [21].

Les LI composés de l'anion BOB<sup>-</sup> présentent des températures de décomposition plus faibles que ceux à base de TFSI. Ainsi Nanbu et al.[11] ont montré que la température de décomposition du N-triméthyl-N-éthylammonium bis (oxalato) borate (ETMA-BOB) est de 220°C.

#### a) Point de fusion des LI

Par définition, les LI sont des sels fondus qui ont une température de fusion inférieure à 100°C. Ainsi le point de fusion constitue un paramètre clé pour l'évaluation d'un LI. Il est difficile à corréler avec la composition chimique, il dépend principalement de :

- ✓ la distribution de charges sur les ions ;
- ✓ la possibilité de liaisons hydrogène ;
- ✓ les interactions de Van der Waals ;
- ✓ la nature du cation et de l'anion ;

Généralement, plus l'anion du liquide ionique est volumineux, plus le point de fusion du liquide ionique est bas. De même, les cations stériquement encombrés et qui portent des substituants dissymétriques conduisent à de faibles points de fusion. Certains LI peuvent rester à l'état surfondu, adopter des phases quasi-amorphes et s'assembler sous forme de cristaux liquides et présenter ainsi un point de fusion et/ou une transition vitreuse ( $T_g$ ) [22]. La longueur de la chaîne alkyle, substituant des cations des LI a une grande influence sur leur point de fusion. En règle générale, les LI constitués de cations à courte chaîne alkyle sont des solides cristallins dans lesquels les interactions sont fortes à l'état solide. Ceux qui portent des chaînes alkyles de longueurs modérées possèdent de grands domaines liquides et ont tendance à se solidifier à l'état vitreux. Enfin les liquides ioniques ayant de longues chaînes alkyles se comportent comme des composés amphiphiles et conduisent à la formation de mésophases et à une cristallisation en feuillets de la même manière que les cristaux liquides, d'où leur terme en anglais de « Ionic Liquid Crystals » [23,24].

Dans ce travail, le point de fusion des LI est déterminé par calorimétrie différentielle à balayage DSC. Une analyse DSC est ainsi réalisée sur tous nos LI. Dans le cas de PTMA-TFSI, la vitesse de balayage a été fixée à 5°C/min et le cycle complet correspond à un parcours en deux étapes, un refroidissement à -90°C à partir de 25°C (étape 1) suivie d'un réchauffement à 100°C (étape 2) (cf. Figure II-9). On retrouve la valeur de la température de fusion : 19°C comme cela a été décrit dans la littérature (cf. tableau II-3). De plus, PTMA-BOB et HTMA-BOB ayant des températures de fusion supérieures à 100°C, ils ne seront donc plus traités dans la suite de cette étude car ne répondant pas au cahier des charges présentés dans le chapitre I.

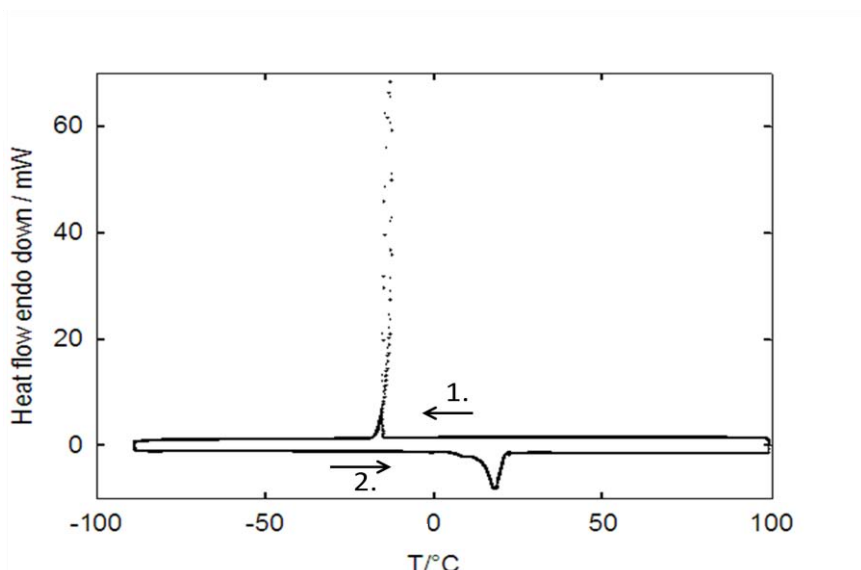


Figure II-9: Thermogramme de PTMA-TFSI

### b) Température de transition vitreuse

La transition vitreuse est décrite comme une transition de phase du second ordre car elle a lieu sans libération ou absorption de chaleur latente. Elle est réversible et est affectée par les conditions expérimentales telles que la vitesse de chauffage ou de refroidissement. La transition entre l'état vitreux et l'état caoutchouteux se produit à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). La température de transition vitreuse tout comme la température de fusion est un élément clé des LI, elle est déterminée par DSC. Une faible valeur de la  $T_g$  se traduit généralement par une faible température d'ébullition. Ainsi les sels qui ont des températures de transition vitreuse élevées se décomposent avant que leur température d'ébullition soit observée. Les anions TFSI<sup>-</sup> et BF<sub>4</sub><sup>-</sup> conduisent aux plus faibles températures de transition vitreuse tandis que celles de Cl<sup>-</sup> et PF<sub>6</sub><sup>-</sup> sont similaires [25]. Les faibles  $T_g$  sont liées à l'énergie due au mouvement de rotation du cation. Un anion à forte liaison hydrogène avec une faible délocalisation de charge (exemple de l'anion acétate) produit un sel à faible  $T_g$  de même que un anion sans liaison hydrogène et ayant une forte délocalisation de charge (TFSI<sup>-</sup>) produit un sel à faible  $T_g$  [26]. Une faible  $T_g$  suppose une mobilité élevée des porteurs de charges même à faible température. Par conséquent, le LI à faible  $T_g$  présente une meilleure conductivité.

Ci-dessous est représenté le thermogramme du PIP<sub>14</sub>-TFSI entre -100°C et 100°C (Figure II-11). Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles énoncées précédemment. La température de transition vitreuse apparaît à -76°C, cette valeur est très proche de celle obtenue par Bazito et al. [18]. De plus, elle rentre bien dans la gamme des

températures de transition vitreuse observées dans ces LI :  $-97^{\circ}\text{C} < T_g < -65^{\circ}\text{C}$ . La température de transition vitreuse de PTMA-TFSI pur n'a pas pu être déterminée car non détectable. Par contre en mélange avec l'acétonitrile (ACN), elle apparaît à  $-78^{\circ}\text{C}$  et ne varie pas selon la quantité d'ACN, par conséquent elle est donc considérée égale à  $-78^{\circ}\text{C}$  (cf. Figure II-10). Cette valeur se rapproche de celle trouvée par Phung Le et al. [27] pour les LI N-triméthyl-N-hexylammonium (HTMA)-TFSI et N-triméthyl-N-butylammonium (BTMA-TFSI) dont la transition vitreuse se situe à  $-76^{\circ}\text{C}$ .

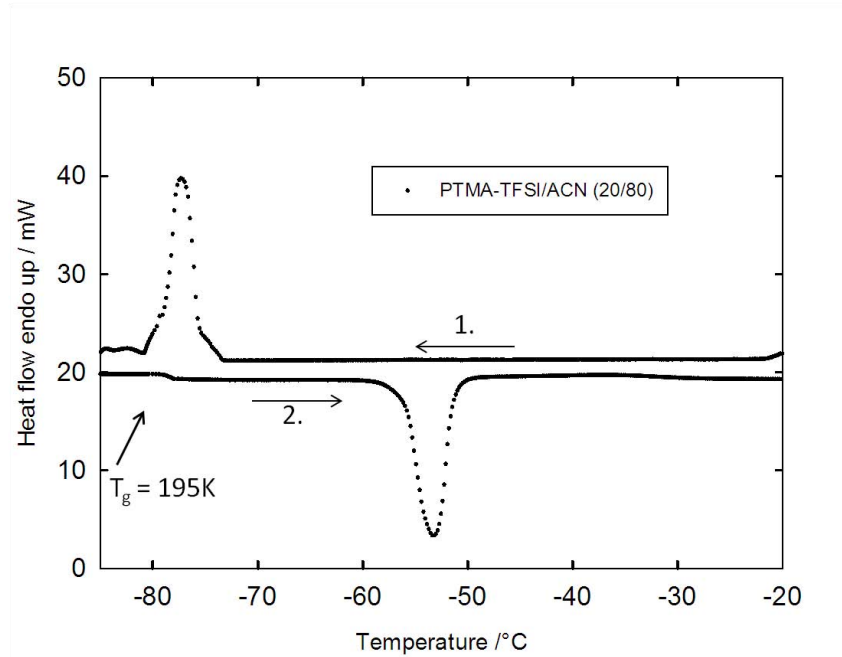


Figure II-10: Thermogramme du mélange PTMA-TFSI/ACN (20/80 en mole) entre  $-85^{\circ}\text{C}$  et  $-20^{\circ}\text{C}$  à  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



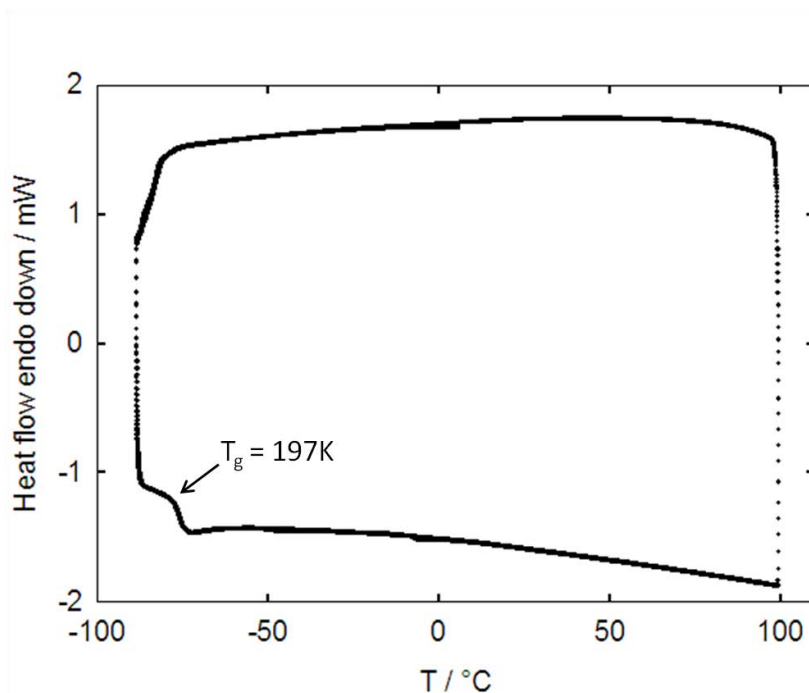


Figure II-11 : Thermogramme du PIP<sub>14</sub>-TFSI entre -100°C et 100°C à 5°C/min.

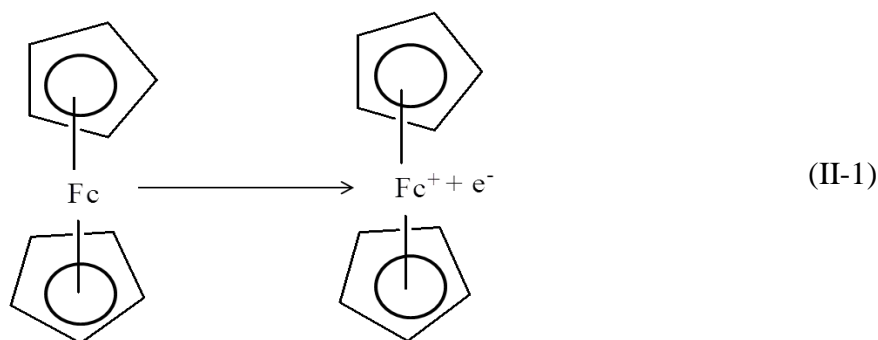
### C. Etude de la stabilité électrochimique des LI : Détermination du potentiel de l'électrode de pseudo-référence par utilisation du potentiel du couple FC<sup>+</sup>/FC

De part leur relative stabilité en oxydation et en réduction, les LI possèdent généralement un domaine de stabilité électrochimique important avec des fenêtres électrochimiques pouvant atteindre 5 à 6 V, ce qui est très avantageux car une fenêtre de potentiel large permet d'atteindre de grandes densités de puissance ( $P_s \propto U^2$ ). Cette stabilité dépend de la résistance du cation à la réduction et de la résistance de l'anion à l'oxydation. La voltampérométrie cyclique est la technique d'analyse utilisée pour déterminer la fenêtre de potentiel des LI. Elle est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel. La cellule utilisée dans le cadre de ce travail est une cellule à 3 électrodes immergées dans la solution à analyser. Elle est constituée de :

- une électrode de travail en platine (disque tournant à 1000tours/min) ;
- une électrode auxiliaire (contre-électrode) sous forme d'un fil de platine ;
- une électrode de référence (pseudo-référence) sous forme d'un fil d'argent ; l'utilisation d'une pseudo-référence à la place d'une référence permet de minimiser la quantité de LI nécessaire pour l'analyse électrochimique.

La cellule est préparée dans la boîte à gants sous atmosphère d'argon sèche afin d'éviter toute contamination. Elle est ensuite reliée à un potentiostat Voltalab qui est piloté par un logiciel Voltmaster 4. Dans un premier temps, le potentiel de l'électrode de pseudo-référence utilisée est déterminé afin de situer par la suite les potentiels d'oxydation et de réduction par rapport aux références connues.

Le potentiel du couple ferrocène/ferricinium ( $Fc^+/Fc$ ) est constant quelque soit le solvant utilisé car c'est une molécule volumineuse et donc considérée non solvatée :  $E(Fc^+/Fc) = 0,45V$  par rapport à l'électrode standard à hydrogène ( $H^+/H_2$  dans l'eau) (IUPAC). Le ferrocène ( $Fc$ ) et sa forme oxydée ( $Fc^+$ ) présentent donc une enthalpie libre standard de transfert d'électrons constante quand on passe d'un milieu à un autre. Le ferrocène s'oxyde en ferricinium conformément à l'équation II-1 en échangeant un électron :



Ainsi une faible quantité de ferrocène est dissoute dans la solution de PTMA-TFSI. Sur la figure II-11 est représenté le voltammogramme obtenu en utilisant le fil d'argent comme électrode de référence dans le cas de PTMA-TFSI en mélange avec l'acétonitrile (20/80 en mole) contenant du ferrocène à 25°C.

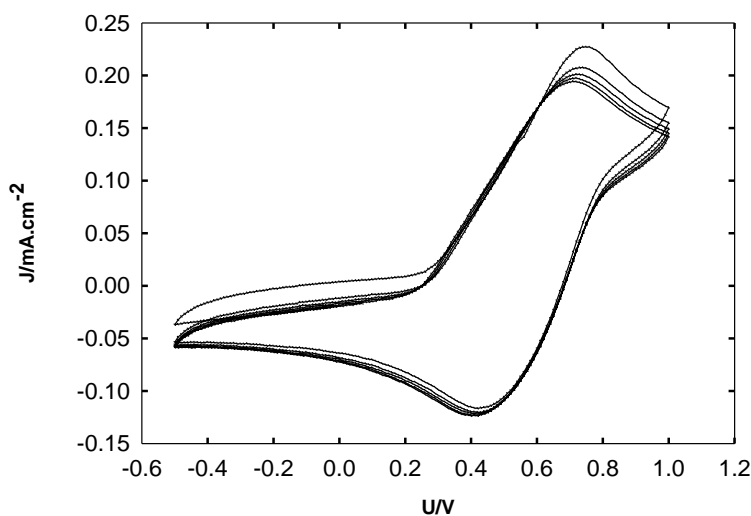


Figure II-12 : Voltammogramme du mélange PTMA-TFSI/ACN (20/80) entre -0,6V et 1,2V à  $10mV.s^{-1}$ .

D'après cette figure, le potentiel du couple  $F_c^+/F_c$  par rapport à l'électrode de référence est de 550mV. Ainsi par déduction le potentiel de l'électrode de référence par rapport à ESH est :

$$E_{(\text{fil d'argent})/ESH} = E_{(F_c/F_c^+)/ESH} - E_{(F_c/F_c^+)/\text{fil d'argent}} = 450-550 = -105 \text{ mV}$$

Le tableau II-4 résume l'ensemble des résultats obtenus. Les valeurs de fenêtre de potentiel obtenues ne s'éloignent pas de celles de la littérature (cf. tableau II-3). L'analyse de ce tableau montre que les LI à base d'anion TFSI<sup>-</sup> présentent de larges fenêtres de potentiel. En effet, l'anion TFSI<sup>-</sup> s'oxyde à 3V par rapport au fil d'argent. La limite cathodique quant à elle dépend du cation du LI, en effet, elle correspond à sa réduction. Elle est par exemple égale à -2,5V vs.fil d'argent pour le cation PTMA<sup>+</sup> et pour le cation P<sub>14</sub><sup>+</sup>. Le potentiel anodique et le potentiel cathodique de PTMA-FSI sont indéterminables car le LI s'oxyde aussi vite qu'il ne se réduit. Matsumoto et al. [28] montrent que les LI à base de FSI possèdent une fenêtre de potentiel électrochimique légèrement plus faible que ceux à base de TFSI. Cette réduction serait certainement due à la formation d'une couche de passivation aux électrodes. Zhou et al. [29] ont trouvé un ΔE de 5,36 V pour le P<sub>14</sub>-FSI.

**Tableau II-4 : Propriétés électrochimiques des LI étudiés**

	$E_{\text{anodique}}/V$	$E_{\text{cathodique}}/V$	$\Delta E/V$
PTMA-TFSI	3	-2,5	5,5
P <sub>14</sub> -TFSI	3	-2,5	5,5
PIP <sub>14</sub> -TFSI	3	-3,1	5,2
PTMA-FSI	-	-	-
P <sub>14</sub> -BOB	2	-2,5	4,5V

Ainsi les LI à base de TFSI<sup>-</sup> apparaissent comme étant les plus prometteurs pour remplacer les électrolytes des supercondensateurs de part leurs propriétés électrochimiques et leurs propriétés de transport.

#### D. Propriétés de transport dans les liquides ioniques

La conductivité d'un solvant est un critère fondamental pour les applications électrochimiques. Au sein d'un LI les interactions électrostatiques entre l'anion et le cation dominant généralement le comportement physico-chimique de ces milieux exclusivement ioniques. La conductivité est d'autant plus importante que la dissociation entre les espèces

ioniques est forte. Ainsi les LI qui possèdent les interactions interioniques les plus faibles seront théoriquement les plus conducteurs.

De façon générale, les LI sont des milieux ioniques moins conducteurs que les électrolytes organiques (solvant organique + sel) en raison de leur viscosité très élevée. De nombreux paramètres interviennent dans le mécanisme de la conductivité ionique. Ainsi la conductivité ionique au sein d'un LI dépend :

- de la mobilité ionique des ions du LI qui elle-même dépend de la viscosité du milieu, de la taille des ions, de leur forme et de leur nature (délocalisation des charges).
- des associations ioniques : paires d'ions et agrégats nombreux dans les LI.

### 1. Conductivité des liquides ioniques

La conductivité ionique des électrolytes liquides est proportionnelle à la concentration en porteurs de charge et à leur mobilité dans le milieu comme indiqué précédemment. Dans ce travail, seules les conductivités de PTMA-TFSI et PTMA-FSI sont mesurées. En effet, P<sub>14</sub>-TFSI et PIP<sub>14</sub>-TFSI ont fait l'objet d'une étude récente au laboratoire [30,31]. Quant à P<sub>14</sub>-BOB [10], les phénomènes de transport sont largement décrits dans la littérature.

#### a) Influence de la température et de la nature de l'ion sur la conductivité ionique

Les conductivités ioniques de PTMA-TFSI et de PTMA-FSI sont mesurées à différentes températures à l'aide d'un conductimètre et d'une cellule de conductivité (cf. Annexe...). Le LI est plongé dans un tube à hémolyse de 14 mm de diamètre. Du papier parafilm® permet d'éviter tout contact du LI avec l'air ambiant. Le tube est ensuite partiellement immergé dans un bain thermostaté JULABO F25 ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) afin de mieux contrôler la température.

Les tableaux II-5 et II-6 reportent respectivement les conductivités ioniques des LI, obtenues à différentes températures, qui sont comparées à celles de P<sub>14</sub>-TFSI, PIP<sub>14</sub>-TFSI et P<sub>14</sub>-BOB et les volumes de Van Der Waals ( $V_{vdw}$ ) des ions des LI, calculés à l'aide de la méthode de contribution de groupe de Bondi [32].

On remarque que dans le cas de PTMA-TFSI, la conductivité est de  $6,16 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $40^\circ\text{C}$  et  $9,66 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ , et dans le cas de PTMA-FSI, elle vaut  $14,70 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $40^\circ\text{C}$  et  $23,06 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$ . Ainsi, à température identique, les valeurs de conductivité de PTMA-FSI sont plus élevées que celles de PTMA-TFSI. Cela peut s'expliquer par la nature de l'anion, en

effet l'anion TFSI<sup>-</sup> ( $V_{vdw} = 89,38 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) étant plus volumineux que l'anion FSI<sup>-</sup> ( $V_{vdw} = 64,17 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ), il se déplace donc beaucoup moins facilement dans le milieu (mobilité ionique plus faible) d'où une plus faible conductivité.

Les LI à base de BOB<sup>-</sup> sont les moins conducteurs. La conductivité ionique de P<sub>14</sub>-BOB passe de  $0,10 \text{ mS.cm}^{-1}$  à 25°C à  $1,78 \text{ mS.cm}^{-1}$  à 60°C, une augmentation peu significative par comparaison à P<sub>14</sub>-TFSI dont les valeurs de conductivités varient entre  $2,83 \text{ mS.cm}^{-1}$  à 25°C et  $8,74 \text{ mS.cm}^{-1}$  à 60°C. Bien que présentant un volume de Van Der Waals inférieur à celui de TFSI<sup>-</sup>, l'anion BOB<sup>-</sup> dont les solutions sont toujours plus conductrices possède une charge fortement délocalisée comme TFSI<sup>-</sup> mais contrairement à ce dernier, BOB<sup>-</sup> est plus sphérique et d'ordre de symétrie plus élevée. Il forme par conséquent des interactions coulombiennes très fortes avec P<sub>14</sub><sup>+</sup>, ce qui a pour effet de favoriser la formation de paires d'ions ou des agrégats chargés de type ions triples. La mobilité ionique en est donc réduite.

De plus, à anion constant (TFSI<sup>-</sup>), le cation acyclique (PTMA<sup>+</sup>) présente les valeurs de conductivités les plus élevées. Une situation due à ses chaînes alkyle (3 carbones au maximum, moins encombrant,  $V_{vdw} = 79,47 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) tandis que P<sub>14</sub><sup>+</sup> ( $V_{vdw} = 93,05 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) et PIP<sub>14</sub><sup>+</sup> ( $V_{vdw} = 113,51 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) sont des cations cycliques plus volumineux et plus encombrants, présentant par conséquent des volumes de Van der Waals plus élevés. Il n'est donc pas étonnant d'avoir des valeurs de conductivités beaucoup plus importantes pour PTMA<sup>+</sup> (le cation le plus petit).

Tableau II-5 : Valeurs de conductivité de LI à différentes températures

$\sigma/\text{mS.cm}^{-1}$	25	30	40	50	60
LI					
PTMA-TFSI	3,24	4,01	6,16	7,77	9,66
PTMA-FSI	-	-	14,70	18,66	23,06
P <sub>14</sub> -TFSI	2,83	3,39	4,77	6,64	8,74
PIP <sub>14</sub> -TFSI	0,94	1,30	2,18	3,34	4,54
P <sub>14</sub> -BOB*	0,10	0,20	0,42	1,33	1,78

\* ref [10]

Tableau II-6 : Volumes de Van Der Waals des ions des LI.

Ions	$V_{vdw}/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
PTMA <sup>+</sup>	79,47
P <sub>14</sub> <sup>+</sup>	93,05
PIP <sub>14</sub> <sup>+</sup>	113,51
TFSI <sup>-</sup>	89,38
FSI <sup>-</sup>	64,17
BOB <sup>-</sup>	76,42

L'évolution de la conductivité en fonction de l'inverse de la température est représentée sur la Figure II-13. Comme attendu, la conductivité augmente avec la température. De plus, PTMA-FSI suit la loi d'Arrhenius contrairement à PTMA-TFSI.

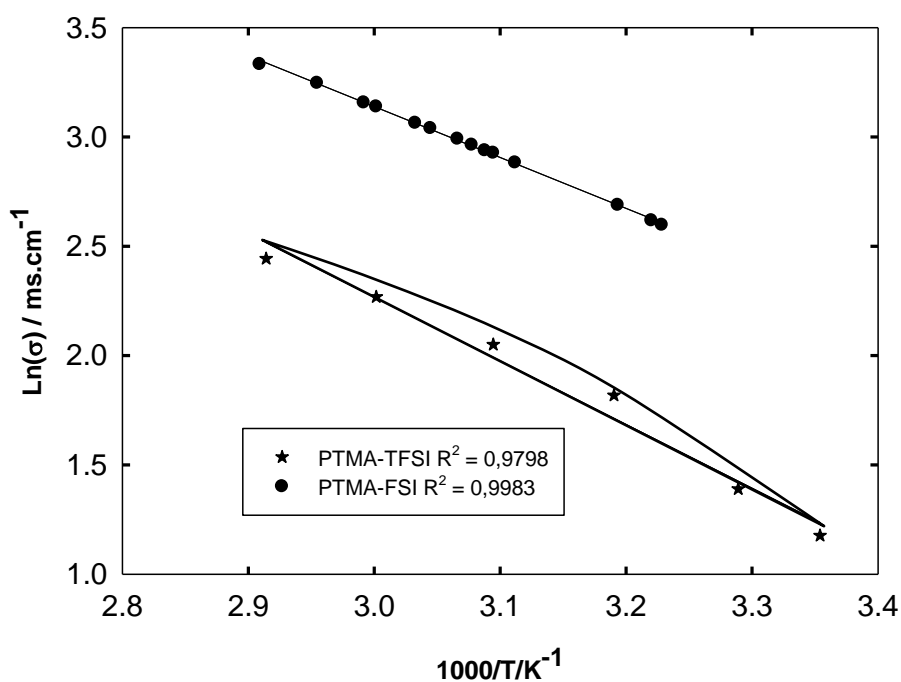


Figure II-13 : Evolution de la conductivité ionique de PTMA-TFSI et PTMA-FSI avec la température.

b) Effet de la température sur la conductivité des LI - modèle VTF

PTMA-TFSI ne suit pas la loi d'Arrhenius. Ce comportement est typique des LI pour lesquels l'énergie d'activation d'Arrhenius, qui est liée à la tangente à la courbe est

dépendante de la température. Le modèle introduit par Vogel, Tamman et Fulsher basé sur la théorie du volume vide, s'applique bien aux solutions qui vitrifient à basse température. A  $T=T_g$ , le volume vide devient nul et il en est de même de la conductivité ou la fluidité de la solution. Les ions peuvent se déplacer à  $T > T_g$  grâce à la réorganisation du volume vide sous l'effet de l'agitation thermique. Selon la classification introduite par Angell, on peut distinguer les systèmes « fragiles » pour lesquels la variation de conductivité avec la température est très rapide des systèmes dits « strong » qui suivent une loi d'Arrhénius à énergie d'activation constante. Les systèmes fragiles vitrifient et sont qualifiés de « glassforming systems » [10, 33-35], ce qui est le cas de nombreux LI.

Selon le modèle VTF, l'évolution de  $\ln(\sigma)$  en fonction de  $1/(T-T_{0,g})$  est linéaire (cf. Figure II-14) :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ \frac{-B\sigma}{(T-T_{0,g})} \right] \quad (\text{II-2})$$

où  $\sigma_0$  est un facteur pré-exponentiel (constante) et  $T_{0,g}$  la température idéale de transition vitreuse. Le paramètre B est, selon les théories, lié à l'entropie de configuration du système et au volume libre, mais nous le considérerons simplement comme un paramètre ajustable dans le cadre de ce travail. La Figure II-14 montre que PTMA-TFSI et PTMA-FSI satisfont au modèle VTF dont les paramètres sont regroupés dans le tableau II-7 et comparés à ceux de P<sub>14</sub>-TFSI et PIP<sub>14</sub>-TFSI :

**Tableau II-7 : Paramètres VTF des LI pour la conductivité**

LI	$T_{0,\sigma}$ (K)	$T_g$ (K)	$\sigma_0/\text{mS.cm}^{-1}$	$B_\sigma/\text{K}$	$R^2$
PTMA-TFSI	195	195*	228,33	436	0,9922
PTMA-FSI	181	nd	438,76	448	0,9998
PIP <sub>14</sub> -TFSI	200	197	338,66	575	0,9991
P <sub>14</sub> -TFSI	188	192	311,34	519	0,9992

\* en mélange avec ACN (PTMA-TFSI/ACN 20/80 en mole)

L'examen de ces résultats montre que les valeurs de  $T_{0,g}$  des deux LI à base de PTMA<sup>+</sup> sont égales à celles de leur température de transition vitreuse  $T_g$  obtenues par analyse DSC (cf. § II-2-2-2) à la vitesse de balayage de 5°/min. P<sub>14</sub>-TFSI et PIP<sub>14</sub>-TFSI affichent aussi des valeurs de  $T_{0,g}$  très proches de  $T_g$ . La valeur de B est plus faible pour PTMA-TFSI et plus élevée pour PIP<sub>14</sub>-TFSI.

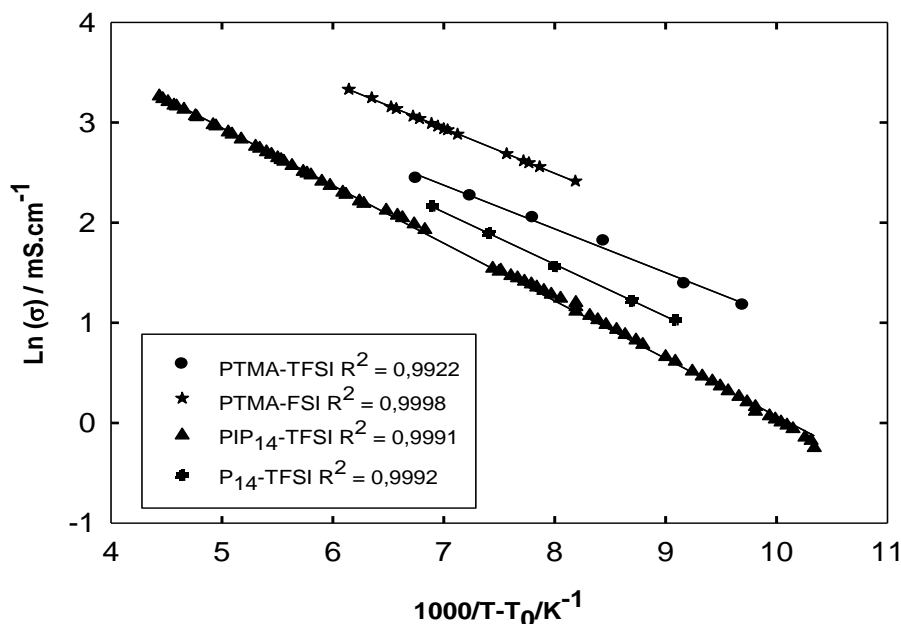


Figure II-14 : Evolution de la conductivité ionique avec la température : modèle VTF

## 2. Etude de la viscosité dynamique des LI

Par définition la viscosité d'un fluide provient de la friction interne du fluide sous l'effet d'une contrainte de cisaillement et se manifeste par une résistance face à l'écoulement. Les LI aprotiques sont généralement plus visqueux que les solvants organiques classiques. Cette viscosité est une à dix fois supérieure mais diminue avec la température. A titre d'exemple, les valeurs de viscosité des sels 1,3 dialkylimidazolium à température ambiante vont de 40 mPa.s à 1000 mPa.s alors que celle de l'eau est de 0,89 mPa.s.

La viscosité des LI est déterminée essentiellement par les interactions de Van Der Waals [10,12]. La délocalisation de la charge sur l'anion semble favoriser une viscosité faible par l'affaiblissement des interactions coulombiennes avec le cation (exemple : l'anion TFSI) [36]. La longueur de la chaîne alkyle portée par le cation est un autre paramètre influant sur la viscosité. En effet, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle a pour conséquence l'augmentation de la viscosité due à des interactions de Van Der Waals plus fortes [12, 37-39]. Pour le même cation, la viscosité diminue selon la taille et la délocalisation de la charge de l'anion, soit dans l'ordre :  $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{TFSI}^-$  [39]. On rappelle aussi que la présence d'impuretés influe fortement sur la viscosité des liquides ioniques[37].



a) **Comportement rhéologique des LI**

De façon générale, les LI sont des fluides newtoniens [1]. Le but de cette étude préliminaire est donc de vérifier cette propriété avec les LI étudiés ici. Ainsi l'étude du comportement rhéologique de PTMA-TFSI a été menée à 25°C sous pression atmosphérique à l'aide d'un rhéomètre rotatif cône-plan AR 1000 (cf. annexe 1). Le graphique représenté sur la Figure II-15 montre que PTMA-TFSI a le comportement typique de celui d'un fluide newtonien du fait de la dépendance linéaire entre la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  et la contrainte de cisaillement  $\tau$  (entre 0 et  $10^4 \text{ s}^{-1}$  la viscosité dynamique  $\eta = \tau / \dot{\gamma}$  reste constante).

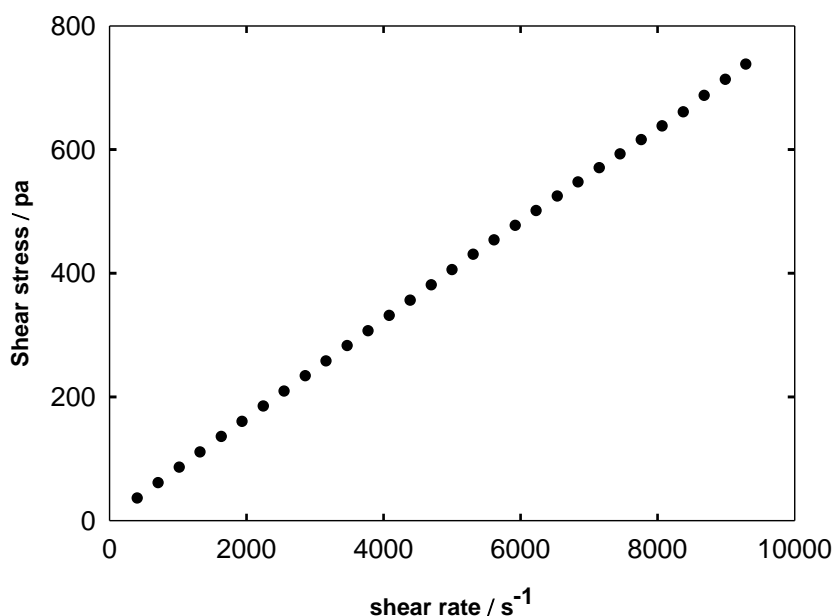


Figure II-15 : Etude du caractère newtonien de PTMA-TFSI à 25°C et à pression atmosphérique.

b) **Influence de la nature des ions sur la viscosité dynamique**

A une température donnée par exemple à 50°C, la viscosité décroît dans l'ordre suivant :



Ces résultats sont en accord avec les valeurs de conductivité obtenues qui suivent exactement l'ordre inverse, indiquant aussi que les phénomènes de transport sont couplés. Comme attendu, la viscosité varie en fonction de la taille du cation et de la taille de l'anion. Ainsi à anion constant (TFSI), le cation piperidinium étant le plus volumineux a la viscosité la plus élevée, il ne constitue donc pas un électrolyte idéal pour les applications en

supercondensateurs. A cation constant, dans le cas de PTMA<sup>+</sup>, PTMA-FSI est le moins visqueux en raison de la longueur de sa chaîne alkyle. Dans le cas de P<sub>14</sub><sup>+</sup>, BOB<sup>-</sup> est un anion symétrique, entraînant aussi une viscosité élevée.

P<sub>14</sub>-BOB et PTMA-FSI sont solides à température ambiante, ils ne peuvent donc pas être utilisés à l'état pur en tant qu'électrolytes dans les supercondensateurs. PIP<sub>14</sub>-TFSI et P<sub>14</sub>-TFSI, bien que liquides à l'ambiante sont aussi trop visqueux pour être utilisés dans les supercondensateurs. Par conséquent, PTMA-TFSI apparaît comme étant l'électrolyte idéal.

**c) Effet de la température sur la viscosité des LI et modélisation : loi d'Arrhenius, loi VTF.**

La viscosité dynamique des LI a été étudiée à températures variables et les résultats montrent la diminution de la viscosité en fonction de la température, les LI sont donc thermofluidifiants. Différents modèles peuvent être appliqués pour interpréter les résultats expérimentaux. Les lois les plus simples généralement appliquées à la viscosité des LI étant de type Arrhénius ou VTF.

Selon le modèle d'Arrhénius:

$$\ln(\eta) = \ln(A_\eta) + \frac{E_{a,\eta}}{RT} \quad (\text{II-3})$$

où  $A_\eta$  est le facteur pré-exponentiel pour la viscosité et  $E_{a,\eta}$  l'énergie d'activation du flot visqueux. La variation de  $\ln(\eta)$  en fonction de l'inverse de la température n'est pas linéaire entre 25°C et 50°C pour PTMA-TFSI. La loi d'Arrhenius n'est donc pas suivie (cf. Figure II-16). Par contre à partir de 50°C, l'évolution est linéaire (cf. Figure II-17). En effet plus la température augmente plus le milieu devient fluide et plus la courbe tend vers un comportement de type Arrhénius (entre 55 et 70°C). Sur la figure II-16 figure aussi le graphe correspondant au LI PTMA-FSI dont les mesures de viscosité sont prises entre 50°C et 90°C (état liquide). Comme on peut le voir un comportement de type Arrhénius est bien suivi dans cette gamme de température.

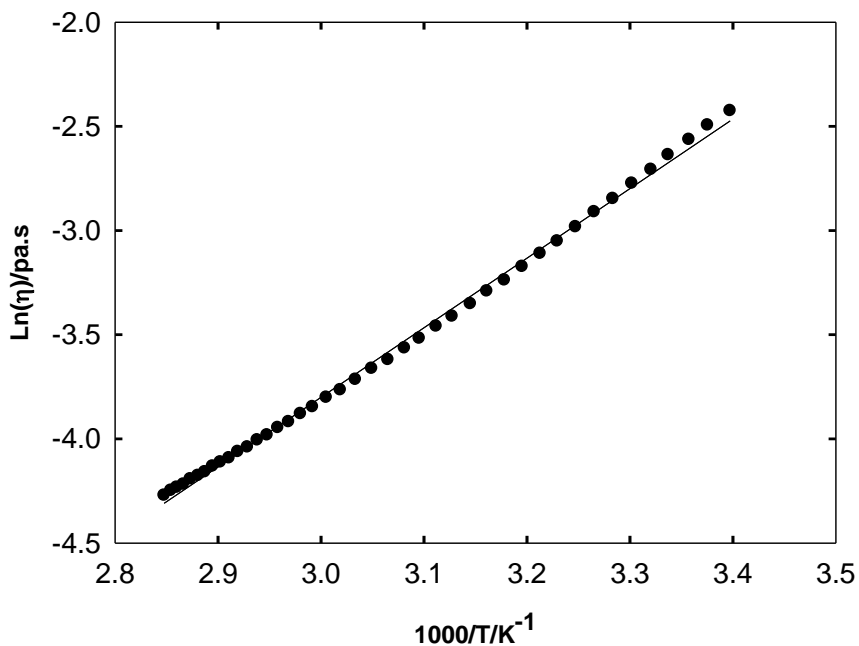


Figure II-16 : Evolution de la viscosité dynamique  $\eta$  de PTMA-TFSI avec la température: modèle d'Arrhenius

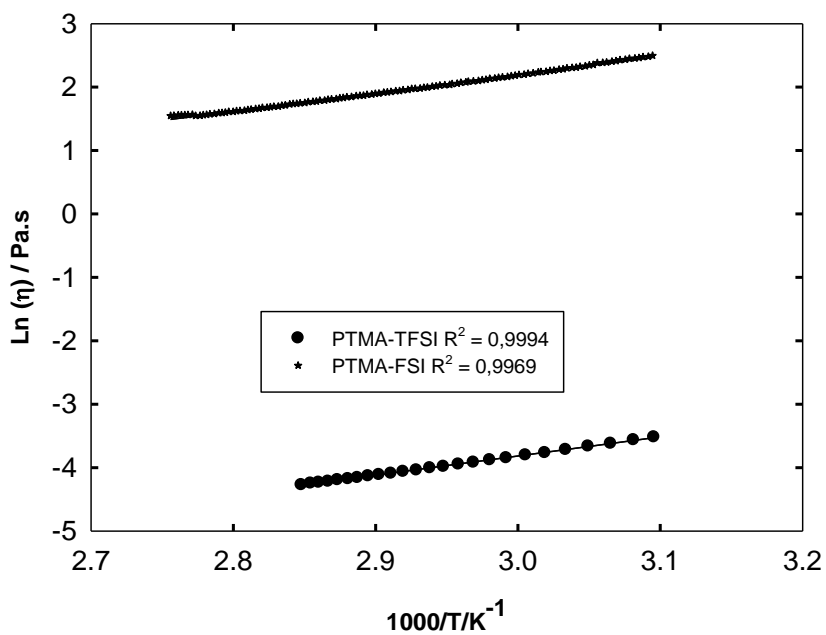


Figure II-17 : Evolution de la viscosité dynamique  $\eta$  de PTMA-TFSI ( $E_a = 25,09$  kJ) et de PTMA-FSI ( $E_a = 23,94$  kJ) avec la température entre 50 et 70°C : modèle d'Arrhenius.

Comme pour la conductivité, le modèle VTF est applicable :

$$\ln(\eta) = \ln(\eta_0) + \frac{B_\eta}{T - T_{0,g}} \quad (\text{II-4})$$

Dans cette équation,  $T_{0,g}$  est la température de transition vitreuse idéale mesurée pour la viscosité et  $B_\eta$  un paramètre lié à l'entropie configurationnelle et au volume libre. Les valeurs de ces paramètres obtenues par ajustement linéaire sont reportées dans le tableau II-8. Comme attendu les valeurs de  $T_{0,g}$  sont en bon accord avec celles provenant de l'étude de conductivité  $T_{0,\sigma}$  et se rapprochent de  $T_g$ . De plus, les paramètres  $B_\eta$  et  $B_\sigma$  sont proches, ce qui n'est pas étonnant puisque les phénomènes de transport sont couplés comme nous le verrons au paragraphe II-5.

**Tableau II-8 : Paramètres VTF des LI pour la viscosité**

LI	$T_{0,g}$ (K)	$T_g$ (K)	$\eta_0/\text{mPa.s}$	$B_\eta/\text{K}$	$R^2$
PTMA-TFSI	195	195*	0,52	516	0,9996
PTMA-FSI	220	-	0,35	365	0,9991
PIP <sub>14</sub> <sup>-</sup> -TFSI	205	197	0,32	577	0,9961
P <sub>14</sub> <sup>-</sup> -TFSI	189	192	0,36	593	0,9970

\* en mélange avec ACN (PTMA-TFSI/ACN 20/80 en mole)

#### d) modèle WLF(William-Landel-Ferry)

Le modèle WLF [40] décrit la dépendance de la viscosité des polymères en fonction de la température au dessus de  $T_g$  par l'équation II-5.

$$\eta = \eta_g \exp\left[-\frac{c_1(T-T_g)}{c_2+(T-T_g)}\right] \quad (\text{II-5})$$

$\eta_g$  est la viscosité à  $T_g$ ,  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes. Williams et al. ont reporté des valeurs de constantes dites « universelles » de 17,44 et 51,60 pour  $C_1$  et  $C_2$  respectivement. Ces valeurs sont les moyennes des coefficients obtenus sur plusieurs polymères synthétiques. Cependant, Ferry, un des auteurs du modèle WLF a mis en garde sur l'utilisation de ces coefficients « universels » car il est plus adéquat de les déterminer pour chaque système d'étude. Dans cette optique, on se propose de déterminer  $C_1$  et  $C_2$  pour chaque LI et d'en déduire par conséquent la valeur de la viscosité à la transition vitreuse [41].

L'équation WLF présente l'avantage d'avoir une température de référence  $T_g$  qui peut être déterminée expérimentalement (cf. DSC). Cependant la détermination de la viscosité à cette température est très difficile expérimentalement car trop élevée ( $\eta_g \approx 10^7 \text{ mpa.s}$ ). Il est donc nécessaire de définir une autre température de référence [42]. Peleg [43] propose en 1992 une méthode dite de "variables réduites" qui consiste à trouver une procédure adéquate pour la détermination des constantes  $C_1$  et  $C_2$ . Selon cette méthode, une température de

référence  $T_r$ , comprise dans la gamme des températures expérimentales, doit être définie, l'équation II-5 devient :

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_r}\right) = -\frac{C_{1r}(T-T_r)}{C_{2r}+(T-T_r)} \quad (\text{II-6})$$

où  $\eta_r$  est la viscosité à  $T_r$  et  $C_{1r}$  et  $C_{2r}$  sont des coefficients constants. Pour évaluer  $C_{1r}$  et  $C_{2r}$ , on doit définir une température à laquelle la viscosité doit être considérée comme infinie ( $T_\infty$ ). Comme on peut supposer qu'aucun mouvement moléculaire n'est observé à proximité de la transition vitreuse, on peut prendre comme valeur :  $T_\infty = T_g - 50\text{K}$ . A cette température :

$$C_{2r} = T_r - T_\infty \quad (\text{II-7})$$

En combinant les équations II-6 et II-7 on obtient :

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_r}\right) = -\frac{C_{1r}(T - T_r)}{(T - T_\infty)} \quad (\text{II-8})$$

La représentation graphique de  $\ln\left(\frac{\eta}{\eta_r}\right)$  en fonction de  $\frac{(T-T_r)}{(T-T_\infty)}$  est une droite qui passe par l'origine de pente  $-C_{1r}$  (cf. Figure II-18).

Soit  $\delta = T_r - T_g$

Les constantes  $C_1$  et  $C_2$  sont définies par :

$$C_1 = \frac{C_{1r} \times C_{2r}}{C_{2r} - \delta} \quad (\text{II-9})$$

$$C_2 = C_{2r} - \delta \quad (\text{II-10})$$

Le tableau II-9 résume l'ensemble des résultats obtenus sur les liquides ioniques.

**Tableau II- 9 : Paramètres WLF des LI**

LI	$T_0$ ou $T_g$ (K)	$C_1$	$C_2$ (K)	$\eta_g$ (mPa.s)	$R^2$
PTMA-TFSI	195 (=T <sub>0</sub> )	20,93	50,15	$8,57 \cdot 10^7$	0,9996
PTMA-FSI	181 (=T <sub>0</sub> )	21,94	50,00	$1,35 \cdot 10^8$	0,9983
PIP <sub>14</sub> -TFSI	197(=T <sub>g</sub> )	25,75	50,15	$4,63 \cdot 10^9$	0,9995
P <sub>14</sub> -TFSI	192(=T <sub>g</sub> )	21,60	50,15	$1,95 \cdot 10^8$	0,9994

Les constantes  $C_1$  et  $C_2$  des LI sont très proches et sont également proches des constantes universelles ( $C_1=17,44$  ;  $C_2 = 51,50\text{K}$ ).

De plus, la viscosité à la transition vitreuse  $\eta_g$  varie entre  $10^7$  et  $10^9$  mPa.s. On s'aperçoit ainsi que plus le LI est visqueux à T ordinaire et plus sa viscosité à  $T_g$  est élevée (exemple : PIP<sub>14</sub>-TFSI).

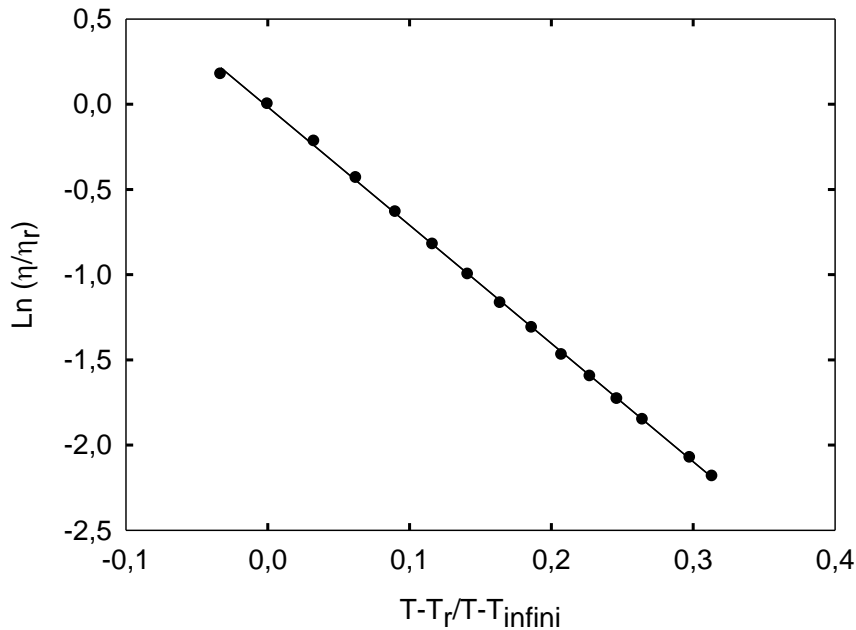


Figure II-18 : Modèle WLF sur PTMA-TFSI

### 3. Produit de Walden et fragilité des LI

Le produit de Walden permet d'étudier le caractère ionique d'un milieu. Il relie la viscosité  $\eta$  à la conductivité molaire  $\Lambda$  selon l'expression :

$$\Lambda\eta = Constante \quad (\text{II-11})$$

et ceci quelle que soit la température.  $\Lambda$  est le rapport entre la conductivité ionique  $\sigma$  et la concentration molaire du LI pur. Cette relation est une généralisation de la relation de Walden établie à dilution infinie :

$$\Lambda^\infty \cdot \eta_0 = Constante \quad (\text{II-12})$$

où  $\Lambda^\infty$  est la conductivité molaire à dilution infinie et  $\eta_0$  la viscosité du solvant pur. Angell [10, 32-34] a étendu cette relation aux liquides qui vitrifient (glass forming) et en particulier aux liquides fragiles, sous la forme :

$$\Lambda\eta^\alpha = Constante \quad (\text{II-13})$$

Afin de vérifier la corrélation qui existe entre la viscosité et la conductivité de PTMA-TFSI et de PTMA-FSI, nous avons utilisé la représentation de Walden qui permet de mieux apprécier le couplage entre la viscosité et la conductivité. C'est un diagramme carré qui représente le logarithme de la conductivité molaire  $\log(\Lambda)$  ( $/S.cm^2.mol^{-1}$ ) en fonction du

logarithme de la fluidité  $\log(\Phi)$  soit  $\log(1/\eta)$  ( $/\text{Poise}^{-1}$ ). Cette représentation provient de l'équation II-12 mise sous forme logarithmique :

$$\text{Log}\left(\frac{\Lambda}{\Lambda^\infty}\right) = \alpha \text{Log}\left(\frac{\eta_0}{\eta}\right) = \alpha \text{Log}\left(\frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \quad (\text{II-14})$$

$\alpha$  correspond aux rapports des énergies d'activation de la conductivité sur celle de la viscosité c'est-à-dire à la pente du graphique :  $\log(\Lambda)$  vs.  $\log(1/\eta)$ .

Lorsque  $\alpha = 1$ , la droite correspondant au tracé de  $\log(\Lambda)$  vs.  $\log(1/\eta)$  est appelée ligne « idéale » de Walden. Cette ligne correspond à une solution aqueuse de KCl 1M, considérée entièrement dissociée comme dans le cas des électrolytes forts et dans laquelle les ions présentent tous la même mobilité ionique. Par conséquent lorsque la mobilité ionique est fortement couplée à la viscosité, le comportement de l'électrolyte est un comportement idéal ( $\alpha = 1$ ). Par conséquent, si  $\alpha \neq 1$ , la mobilité ionique n'est pas fortement couplée à la viscosité.

A partir de ce diagramme, il est possible de classer les conducteurs ioniques et donc les LI selon leur position occupée. Ainsi, les « bons » LI se situent sur la diagonale du carré ou au dessus (conducteurs supérieurs). Ces composés allient une forte conductivité souvent due à un mécanisme de type Grothuss [44] à une très bonne fluidité. Les électrolytes faiblement dissociés ou formant des agrégats non conducteurs comme les paires d'ions se situent systématiquement en dessous de la diagonale et cela d'autant plus que leur conductivité est faible. Les liquides ioniques « faiblement ioniques » ont un comportement qui se rapproche de celui des liquides moléculaires.

Le tableau II-10 indique le produit de Walden des LI utilisés dans cette étude à quatre températures différentes : 25°C, 30°C, 40°C, 50°C et 60°C. Comme on peut le voir il reste constant quelle que soit la température et quelque soit le LI ( $\approx 0,06$ ). Ainsi la viscosité et la conductivité sont couplées, c'est-à-dire que la conductivité est sous le contrôle de la viscosité.

**Tableau II-10 : Produit de Walden pour les LI étudiés à différentes températures**

$\Lambda\eta/\text{S.cm}^2.\text{mol}^1.\text{Pa.s} (\pm 0,001)$		
T/K	PTMA-TFSI	PTMA-FSI
298,15	0,062	-
303,15	0,062	-
313,15	0,065	0,063
323,15	0,061	0,057
333,15	0,060	0,054

La représentation graphique du produit de Walden est illustrée sur la Figure II-19. Elle montre que les points expérimentaux sont très proches de la diagonale dans l'angle supérieur

droit du diagramme ( $\alpha = 0,94$  pour les 2 LI), ce qui indique selon la théorie d'Angell [10, 33-35] que les LI utilisés dans le cadre de cette étude sont plutôt de bons conducteurs ioniques.

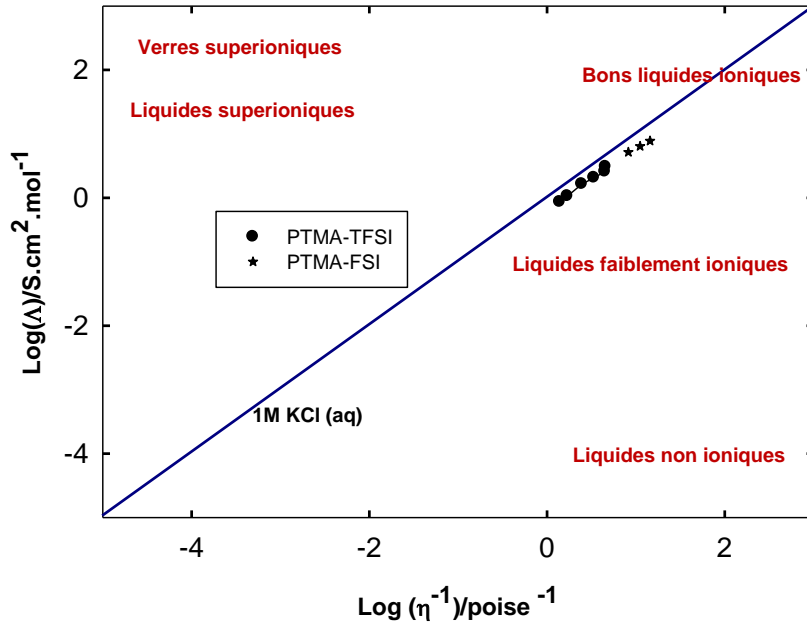


Figure II-19 : Représentation graphique du produit de Walden de PTMA-FSI et de PTMA-TFSI purs.

La fragilité d'une structure liquide est sa sensibilité face à une variation de la température. Les liquides fragiles sont ceux dont la structure à l'état vitreux se désorganise avec très peu de provocation de l'agitation thermique à leur  $T_g$ , et se réorganise en structures qui fluctuent parmi une grande variété d'arrangements structuraux.

Angell et Martinez introduisent en 2001 [35] la notion de fragilité. Selon ces auteurs, la fragilité est une fonction de l'entropie configurationnelle entre l'état solide et l'état liquide (théorie VTF).

Cette entropie dépend des interactions anion-cation dans les LI. Ainsi la fragilité peut être étudiée en représentant graphiquement :  $Log(\eta) = f\left(\frac{T_g}{T}\right)$  :

- Si les points expérimentaux s'alignent selon une droite, les LI sont dits « strong » ou « forts » et respectent la loi d'Arrhenius.
- Si les points expérimentaux se placent sur une courbe en dessous de cette droite caractéristique des LI forts, les LI sont dits « weak » ou « fragiles ». Plus les points expérimentaux s'éloignent de cette droite et plus les LI sont fragiles.



En résumé pour être utilisé comme électrolyte dans les supercondensateurs, un LI qui présente une faible conductivité à la température de transition vitreuse doit être fragile et avoir une température de transition vitreuse très basse. Les meilleurs LI sont ceux qui possèdent une faible  $T_g$  associée à une faible viscosité, c'est le cas de PTMA-TFSI.

La figure II-20 montre les variations de  $\log(\eta)$  des LI en fonction de la température réduite  $T_r=T_g/T$ , comme proposées par Martinez et Angell [35]. La Figure II-21 est un agrandissement de cette zone. On remarque que les LI étudiés sont fragiles.

Afin de quantifier la fragilité, le facteur cinétique  $F_{1/2}$  [35] a été déterminé.  $F_{1/2}$  est situé à l'intersection de la droite verticale (parallèle à l'axe des ordonnées) qui coupe l'axe des abscisses en deux avec les courbes expérimentales. Ce facteur est donné par la relation :

$F_{1/2} = 2T_{r1/2} - 1$  où  $T_r = T_g/T$  représente la température réduite. Plus le facteur cinétique est petit et plus le LI est fragile. Les valeurs de  $F_{1/2}$  obtenues dans le cas des LI sont regroupées dans le tableau II-11 et sont comparées à celles de P<sub>14</sub>-TFSI, PIP<sub>14</sub>-TFSI, P<sub>14</sub>-BOB, BMIm-BOB et BMIm-BF<sub>4</sub>. L'analyse des ces résultats montre que la fragilité des LI diminue quand l'anion BOB<sup>-</sup> remplace l'anion TFSI (P<sub>14</sub>-TFSI et P<sub>14</sub>-BOB). De même la fragilité est plus faible dans le cas du cation BMIm<sup>+</sup> et plus élevée dans le cas du cation PTMA<sup>+</sup>. PTMA-TFSI est donc le LI le plus fragile. Il constitue meilleur conducteur ionique.

**Tableau II-11 : Facteurs cinétiques ( $F_{1/2}$ ) et températures de transition vitreuses ( $T_g$ ) des LI**

LI	PTMA-TFSI	PTMA-FSI	P <sub>14</sub> -TFSI	PIP <sub>14</sub> -TFSI	P <sub>14</sub> -BOB	BMIm-BOB
$F_{1/2}$	0,08	-	0,16	0,18	0,71	0,74*
$T_g/^\circ\text{C}$	-78	-92	-92	-76	-40	-29**

\* ref [34] ; \*\* ref [33]

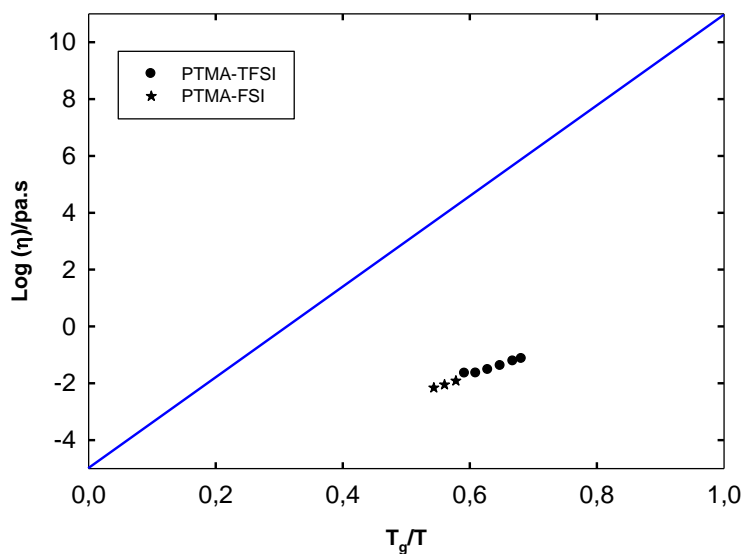


Figure II-20 : Evolution de  $\log(\eta)$  en fonction de  $T_g/T$

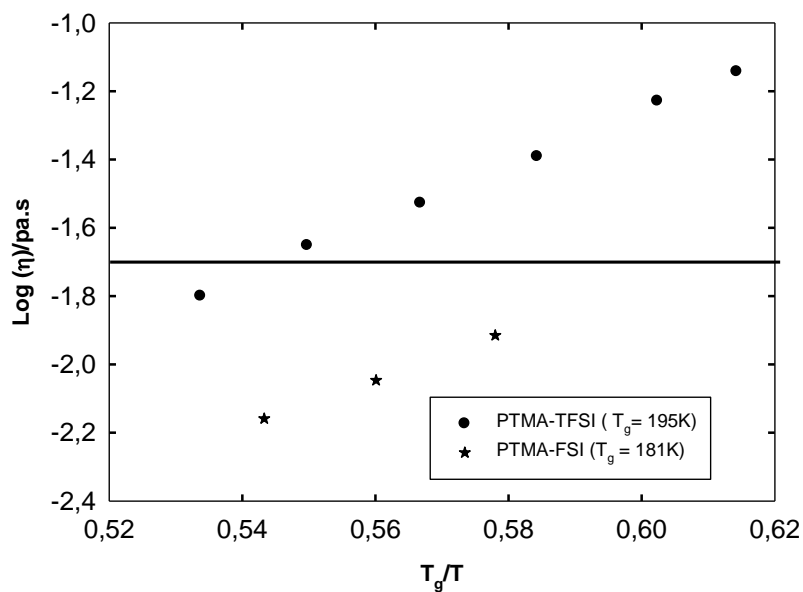


Figure II-21 : Zoom sur la figure II-17

Pour conclure, les LI aprotiques sont très faciles à synthétiser mais difficiles à purifier. Différentes techniques de purification dépendant du type de LI ont été abordées dans ce chapitre. Ainsi nous avons vu que les LI à base de TFSI<sup>-</sup> sont beaucoup plus faciles à purifier que ceux à base de BOB<sup>-</sup>. Les techniques d'analyse chimique classique (RMN, chromatographie ionique, spectroscopie d'absorption atomique, analyse élémentaire) ont

permis de caractériser les LI synthétisés. D'autres techniques supplémentaires (ATG, DSC) ont permis d'analyser leur comportement thermique.

Le domaine électrochimique de chaque LI est déterminé par voltampérométrie et a permis de confirmer l'existence de larges fenêtres de potentiel. Cependant la fenêtre de potentiel de PTMA-FSI n'a pas pu être déterminée en raison d'une instabilité électrochimique.

L'étude des propriétés de transport dans ces milieux a montré que le modèle VTF est le plus approprié pour décrire la dépendance de la température vis-à-vis de la conductivité et de la viscosité. Le modèle WLF décrit aussi bien les phénomènes de viscosité. Les valeurs de constantes  $C_1$  et  $C_2$  sont proches des constantes « universelles » et la viscosité à la transition vitreuse peut être déterminée.

La fragilité de ces LI a été étudiée suivant deux approches : à partir du calcul du produit de Walden et à partir du modèle d'Angell. PTMA-TFSI apparaît comme étant le LI le plus fragile. Cette fragilité est un bon atout pour son application en tant qu'électrolyte dans les supercondensateurs.

Cependant la viscosité élevée de ces milieux à température ambiante freine leur utilisation en tant qu'électrolyte dans les supercondensateurs, il sera donc intéressant de rajouter un solvant moléculaire afin d'améliorer leurs propriétés de transport. L'ajout d'acétonitrile dans ces milieux permet de réduire nettement la viscosité du LI. La quantité de solvant moléculaire ajouté au LI doit être optimisé du point de vue de la viscosité et de la tension de vapeur du solvant qui doit rester la plus faible possible pour des questions évidentes de sécurité. L'objectif du chapitre suivant consiste dans une première partie à étudier les propriétés physico-chimiques des mélanges LI/solvant moléculaire afin de trouver le mélange optimal qui répondra au cahier des charges définies pour l'électrolyte puis dans une deuxième partie à étudier les équilibres de phase des mélanges.

## Références bibliographiques

- [1] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis* (2008) Wiley-VCH, Weinheim.
- [2] R. S. Varma, V.V. Namboodiri, *Pure Appl.Chem.* 73 (2001) 1309-1313.
- [3] T. Welton, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071-2083.
- [4] V. Lecocq, A. Graille, C. C. Santini, A. Baudouin, Y.Chauvin, J-M.Basset, D. Bouchu, B. Fenet, *New J. Chem.* 29 (2005) 700-706.
- [5] A. Abbott, *Chem. Soc. Rev* 22 (1993) 435-440.
- [6] K. R. Seddon, A. Stark, A.-J. Torres, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 2275.
- [7] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* (1998) 1765.
- [8] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids* (1999) Dover Publications.
- [9] G. B. Appetecchi, S. Scaccia, C. Tizzani, F. Alessandrini, S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1685-A1691.
- [10] W. Xu, L. Wang, R.A. Nieman, C.A. Angell, *J.Phys.Chem.B* 107 (2003) 11749-11756.
- [11] N. Nanbu, T. Ebina, H. Uno, S. Ishizawa, Y. Sasaki, *Electrochim.Acta* 52 (2006) 1763-1770.
- [12] P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1168.
- [13] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta* 357-358 (2000) 97-102.
- [14] H. Sakaebe, H. Matsumoto, *Electrochem.Comm.* 5 (2003) 594-598.
- [15] H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, Y. Miyazaki, *Chem.Lett.* (2000) 922-923.
- [16] D.R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J.Phys.Chem.B* 103 (1999) 4164-4170.
- [17] C. Jagadeeswara Rao, R. Venkata Krishnan, K. Venkatesan, K. Nagarajan, T. Srinivasan, *J. Therm. Anal. Calorim.* 97 (2009) 937-943.
- [18] F.F.C. Bazito, Y. Kawano, R.M. Torresi, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6427-6437.
- [19] H. Tokuda, S. Tsuzuki, M.A.B.H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 19593-19600.
- [20] M. Diaw, A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant, *J. Power Sources* 146

(2005) 682–684.

[21] J.M. Crosthwaite, M.J. Muldoon, J.K. Dixon, J.L. Anderson, J.F. Brennecke, *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005) 559–568.

[22] T. Gutell, « Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réactions catalytiques », thèse de l'université Claude Bernard, Lyon I (2007).

[23] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Dalton Trans.* (1999) 2133-2139.

[24] K. Binnemans, *Chem.Rev.* 105 (2005) 4148-4204.

[25] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G.A. Broker, R. D.Rogers, *Green Chemistry*, 3 (2001) 156-164.

[26] M. Hanna, « Etude physico-chimique de liquides ioniques pour PEMFCs », thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble (2008).

[27] M.L. Phung Le, L. Cointeaux, P. Strobel, J.C. Leprêtre, P. Judenstein, F. Alloin, *J.Phys.Chem.C* 116 (2012) 7712-7718.

[28] H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, *J.Power Sources* 160 (2006) 1308-1313.

[29] Q. Zhou, W.A. Henderson, G. B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, *J.Phys.Chem.B* 112 (2008) 13577-13580.

[30] C. S. Stefan, « Etude de la sécurité des batteries Lithium-Ion et de leurs performances à chaud par utilisation de liquides ioniques » thèse de l'université François Rabelais de Tours (2008).

[31] Y. Dridi, « Stockage de l'énergie électrique à température élevée : étude des batteries lithium-ion pour applications spécifiques », rapport de stage de Master 2 (2008).

[32] A. Bondi, *the journal of physical chemistry* 68 (1964) 441-451.

[33] W. Xu, E. L. Cooper, C.A. Angell, *J. Phys. Chem.B* 107 (2003) 6170-6178.

[34] C. A. Angell, W. Xu, M. Yoshizawa, J.-P. Belieres. *Molten Salts* 79 (2003) 1.

[35] L. M. Martinez, C. A. Angell. *Letters to nature* 410 (2001) 663-667.

[36] C. Chiappe, D. Pierracinni, *J. Phys. Org. Chem* 18 (2005) 275.

[37] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* (1998) 1765.

[38] K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lictenthaler, *Fluid Phase Equilibria* 93 (2004) 219.

[39] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 182-183 (2002) 419.

[40] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 3701-3707.

- [41] M. P. Recondo, B. E. Elizalde, M. P. Buera, *Journal of food engineering* 77 (2006) 126-134.
- [42] K. A. Nelson, T. P. Labuza, *Journal of food engineering* 22 (1994) 271-289.
- [43] M. Peleg, *Reviews in food science and nutrition* 32 (1992) 59-66.
- [44] C. J. T. Grothuss, *Ann.Chim.* 58 (1806) 54-73.

## **Chapitre III : Formulation de mélanges à base de liquides ioniques en vue d'améliorer la sécurité des électrolytes pour supercondensateurs: de l'expérience aux modèles thermodynamiques**

### **A. Propriétés physico-chimiques des mélanges liquide ionique/solvant moléculaire**

Le liquide ionique PTMA-TFSI est pressenti pour remplacer le sel  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$  utilisé dans les électrolytes commerciaux pour supercondensateurs. Cependant en raison de sa viscosité élevée, il est préférable de le mélanger avec un solvant moléculaire (SM). Les LI sont miscibles avec tous les solvants organiques dont la constante diélectrique est supérieure à 7 [1] (les alcools, les cétones, l'acétonitrile...). La GBL tout comme l'ACN possède une constante diélectrique moyenne, respectivement 42 et 36 (cf. tableau I-4). Dans cette optique, des mélanges liquide ionique/solvant moléculaire en l'occurrence des mélanges LI/ACN et LI/GBL sont proposés. Ces mélanges présentent un double avantage : l'abaissement de la viscosité du LI mais également celui de la tension de vapeur du solvant moléculaire. Le choix de GBL réside dans le fait que ce solvant possède des propriétés analogues à ACN et qu'il a l'avantage d'être moins inflammable.

Ainsi dans un premier temps, des tests primaires d'inflammabilité, suivis de mesures de point éclair, sont réalisés afin d'évaluer le comportement des électrolytes à la flamme et d'en déduire les limites d'inflammabilité. Ensuite, des analyses de calorimétrie différentielle à balayage menées sur les mélanges permettront de compléter les résultats issus des tests de sécurité. Par ailleurs les propriétés de transport de même que les volumes molaires d'excès sont déterminés. Enfin le comportement électrochimique est décrit.

## 1. Formulation d'électrolytes

Des mélanges électrolytiques LI/ACN et LI/GBL sont préparés en boite à gants avec comme LI : PTMA-TFSI, P<sub>14</sub>-TFSI et PIP<sub>14</sub>-TFSI. La composition est donnée par la fraction molaire  $x_s$  du solvant, on rappelle que :  $x_s = \frac{n_s}{n_s + n_{LI}}$ , où  $n_s$  représente le nombre de moles du solvant organique (ACN ou GBL) et  $n_{LI}$  le nombre de moles de LI.

## 2. Etude de la sécurité des électrolytes

### a) Tests primaires d'inflammabilité

On réalise des tests d'inflammabilité sur les différents mélanges LI/SM. Les liquides ioniques sont au préalable séchés sous vide pendant 72 heures à 120°C puis stockés en boite à gants. Les tests sont réalisés suivant le protocole décrit dans la Figure III-1:

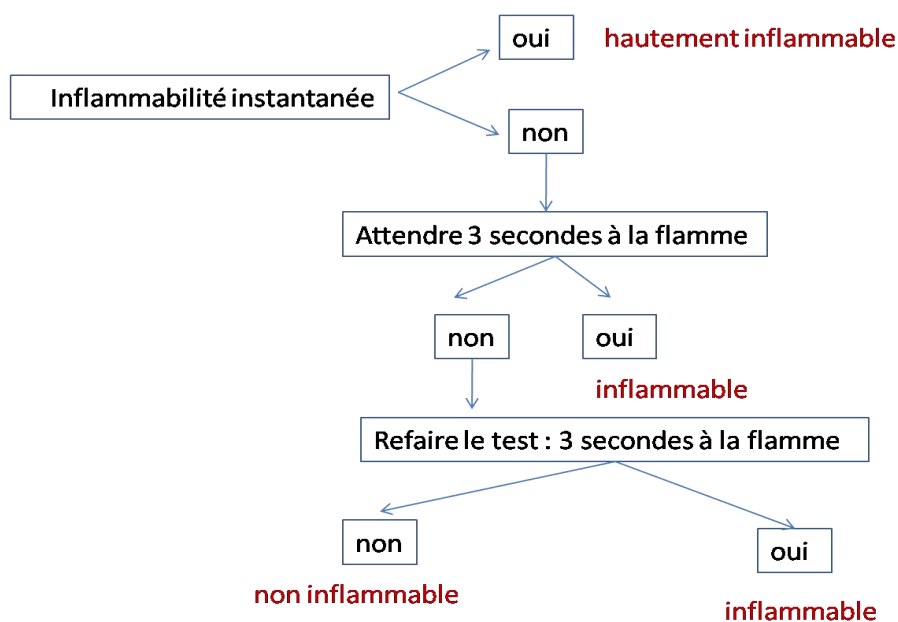
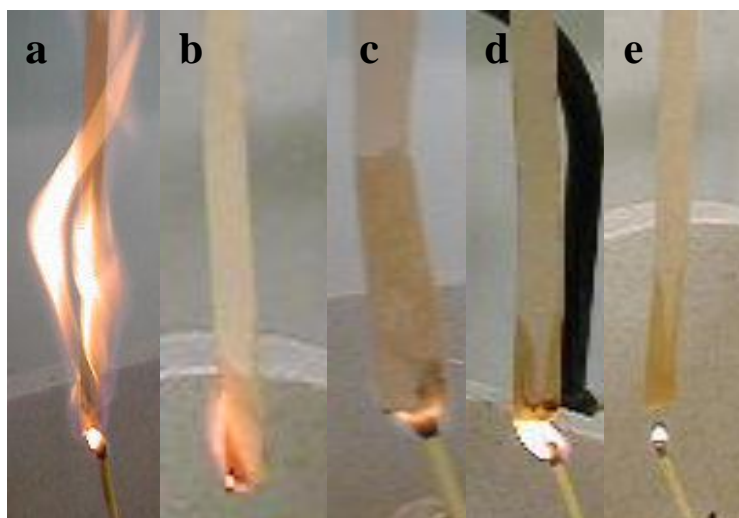


Figure III-1 : Procédure de réalisation de tests primaires d'inflammabilité

On imbibe d'électrolyte une bandelette de papier de Manille jusqu'au trois quart de sa hauteur, celle-ci est ensuite suspendue à la verticale à l'aide d'une pince et d'un statif (cf. Figure III-2). Une flamme est portée à une distance très proche de l'extrémité du papier de Manille. Si le papier s'enflamme en moins de trois secondes comme c'est le cas pour l'acétonitrile pur, le mélange est dit hautement inflammable. Si ce n'est pas le cas, il faut maintenir la flamme pendant trois secondes. Au bout de trois secondes, si le test est positif, le



mélange est dit inflammable sinon, il faut refaire le test avec une autre bandelette. Le mélange est dit ininflammable si le résultat du test reste toujours négatif. Quelques photographies significatives concernant les résultats des tests d'inflammabilité sont présentées dans les Figures III-2 et III-3. Comme le montre la Figure III-2a, la bandelette de papier manille imprégnée de ACN pur s'enflamme très rapidement libérant des vapeurs toxiques (HCN). Les bandelettes imbibées de mélange PTMA-TFSI/ACN avec  $87 \% < x_{ACN} \leq 90 \%$  affichent le même comportement au contact de la flamme (cf. Figure III-2b). Mais néanmoins aucune fumée blanche n'apparaît, l'électrolyte brûle plus lentement. Dans le cas où  $80 \% \leq x_{ACN} \leq 87 \%$ , les bandelettes s'enflament difficilement (Figure III-2c), et, après une brève inflammation, la flamme s'éteint, on dira que l'électrolyte est auto-extinguible. Pour les mélanges PTMA-TFSI/ACN composés à plus de 20% de LI, les bandelettes affichent une résistance remarquable à la flamme (Figure III-2d), comme dans le cas du LI pur (Figure III-2e).



**Figure III-2 : Tests primaires d'inflammabilité sur les mélanges PTMA-TFSI/ACN : (a) ACN pur, (b) 12% PTMA-TFSI/88% ACN, (c) 13% PTMA-TFSI/87% ACN, (d) 45% PTMA-TFSI/55% ACN, (e) PTMA-TFSI pur.**

Ces résultats montrent qu'au contact d'une source de chaleur, l'ACN partiellement vaporisé s'enflamme brièvement lorsque la teneur en LI se situe entre 10% et 13% dans le mélange. Comme présenté dans les Figures III-3a, III-3b et III-3c, les mêmes résultats sont obtenus avec les mélanges PTMA-TFSI/GBL. Cependant la limite d'inflammabilité est différente suivant la nature du solvant organique. Le tableau III-1 regroupe les résultats

obtenus à l'issue des tests d'inflammabilité. Ces résultats indiquent que les limites d'inflammabilité varient d'un LI à un autre.

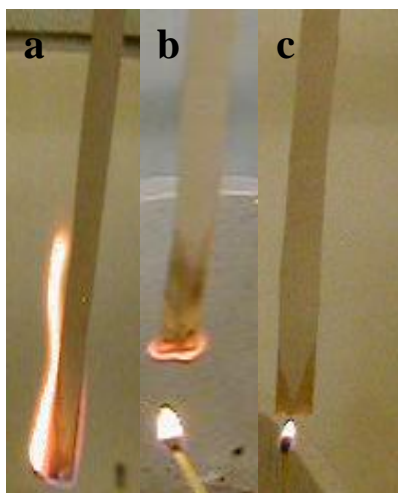


Figure III-3 : Tests primaires d'inflammabilité sur les mélanges PTMA-TFSI/GBL: (a) 20% PTMA-TFSI/80% GBL (b) 45% PTMA-TFSI/55% GBL, (c) 55% PTMA-TFSI/45% GBL.

Tableau III-1 : Fractions molaires ( $x_s$ ) et massiques ( $w_s$ ) minimales de solvant moléculaire (ACN ou GBL) nécessaire pour maintenir la combustion des mélanges LI/solvant.

	BMI <sub>m</sub> -BF <sub>4</sub>	Py <sub>14</sub> -BF <sub>4</sub> *	PTMA-TFSI	P <sub>14</sub> -TFSI	PIP <sub>14</sub> -TFSI
$x_{ACN}$ (%) >	80	87	87	70	70
$w_{ACN}$ (%) >	42	54	42	18	18
$x_{GBL}$ (%) >	55	60	55	60	70
$w_{GBL}$ (%)	32	35	22	23	32

\*1-butyl-4-methyl pyridinium tetrafluoroborate (Py<sub>14</sub>-BF<sub>4</sub>).

Ainsi par exemple, au delà de 87% en ACN (42% en fraction massique), le mélange PTMA-TFSI/ACN devient inflammable. D'autres tests d'inflammabilité ont été mentionnés dans la littérature pour l'étude de la sécurité des batteries Li-ion. Ainsi, Nakagawa et al.[2] ainsi que Wang et al.[3] ont réalisé des tests d'inflammabilité en utilisant un papier filtre imbibé d'un mélange d'alkyl carbonates (EC/DMC/EMC 1:1:1 (vol%)). Une lampe à alcool est choisie comme source de chaleur et de flamme. Au bout de 10 s, la flamme est retirée du dessous du papier filtre. L'électrolyte est considéré comme non inflammable s'il ne

s'enflamme jamais ou si la flamme s'éteint lorsque la source de chaleur est retirée. Ils ont trouvé respectivement qu'au-delà de 60% en masse de mélange EC/DMC/EMC 1:1:1 (vol%), le mélange N-méthyl-N-propyl piperidinium (PIP<sub>13</sub>)-TFSI/ EC/DMC/EMC 1:1:1 (vol%) et 1-ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate (EMIm-BF<sub>4</sub>)/ EC/DMC/EMC 1:1:1 (vol%) était inflammable. Une autre approche a été proposée par Guerfi et al.[4]. Elle consiste à observer directement la flamme à la surface de chaque mélange LI/mélange d'alkylcarbonates (EC/DEC (2% VC)) pendant quelques secondes. Si au bout de 25 s, le mélange ne s'enflamme pas malgré la présence de la flamme ou si le mélange s'enflamme brièvement et s'éteint spontanément (auto-extinguible), alors il est considéré comme ininflammable. Ils ont trouvé que la limite d'inflammabilité du mélange EMIm-TFSI/ EC/DEC (2% VC) était de 60% en masse de mélange d'alkylcarbonates, cette valeur est proche de celle obtenue dans les mélanges Py<sub>14</sub>-BF<sub>4</sub>/ACN. Cette limite chute à 36% quand EMIm-TFSI est remplacé par EMIm-BF<sub>4</sub>, cette valeur est aussi proche de celle obtenue dans les mélanges Py<sub>14</sub>-BF<sub>4</sub>/GBL (cf. Tableau III-1).

Selon les résultats présentés dans le tableau III-1, les fractions molaires minimales  $x_s$  des solvants organiques ne suivent pas le même ordre pour ACN et GBL, en effet  $x_s$  augmente suivant l'ordre suivant :

Pour ACN: P<sub>14</sub>-TFSI = PIP<sub>14</sub>-TFSI < BMIm-BF<sub>4</sub> < PTMA-TFSI = Py<sub>14</sub>-BF<sub>4</sub>.

Pour GBL: BMIm-BF<sub>4</sub> = PTMA-TFSI < Py<sub>14</sub>-BF<sub>4</sub> = P<sub>14</sub>-TFSI < PIP<sub>14</sub>-TFSI.

De plus, les mélanges LI/ACN ont une limite d'inflammabilité supérieure ( $x_s$ ) aux mélanges LI/GBL ce qui est très surprenant : en effet, la  $\gamma$ -butyrolactone est beaucoup moins volatile que l'acétonitrile ce qui se traduit par des valeurs de point éclair très différentes : 5°C pour ACN et 98°C pour GBL (cf. Tableau I-4). On s'attendrait donc à ce que les mélanges avec ACN soient beaucoup plus facilement inflammables que ceux avec GBL. Les expériences montrent qu'il n'en est rien. Les données du tableau III-2 indiquent, par exemple, que pour rendre le mélange PTMA-TFSI/ACN inflammable, il faut plus de 87% (en moles) de ACN mais seulement 55% (en moles) de GBL. On peut émettre l'hypothèse que l'ACN solvate mieux les ions du LI (essentiellement le cation). En raison de sa taille qui est nettement plus petite, le nombre de molécules de solvant immobilisés dans la première couche de solvation du cation est nettement plus élevé avec l'ACN qu'avec la GBL. Il en résulte que le mélange est plus difficilement inflammable.

En prenant en compte les limites d'inflammabilité que nous avons déterminées, et en considérant que seul les molécules de solvant libres peuvent brûler, le nombre de molécules de solvant immobilisé dans la couche de solvation des ions du liquide ionique peut être estimé à environ 6,7 par molécule de LI pour l'ACN et 1,2 seulement pour la GBL dans le cas de l'exemple précédent.

**b) Détermination du point éclair des mélanges PTMA-TFSI/solvant moléculaire**

Les points éclairs des mélanges PTMA-TFSI/ACN sont mesurés afin de les confronter aux tests d'inflammabilité. Les essais sont réalisés sur un appareillage de modèle NPV 310 de NORMALAB ANALYSIS selon la norme NF EN ISO 3679 de septembre 2004. Trois essais successifs sont ainsi réalisés pour chaque mélange et la moyenne est calculée. Les résultats sont regroupés dans le tableau III-2 ci-dessous :

*Tableau III-2 : Mesures de point éclair sur des mélanges à base de PTMA-TFSI.*

Référence	Point éclair essai 1	Point éclair essai 2	Point éclair essai 3	Point éclair moyen
ACN pur*	6,8°C	6,5°C	6,7°C	6,5°C
13% PTMA-TFSI et 87% d'ACN	10,5°C	10,5°C	10,5°C	10,5°C
20% PTMA-TFSI et 80% ACN	8,0°C	8,0°C	8,0°C	8,0°C
45% PTMA-TFSI et 55% GBL	118,0°C	118,0°C	118,0°C	118,0°C

\* Lit. Point éclair ACN = 5°C et point éclair GBL = 98°C (cf. tableau I-4).

Les valeurs du tableau dénotent une bonne reproductibilité de ce type de mesure mais une absence de corrélation évidente avec les mesures d'inflammabilité reportées précédemment. En effet, l'ajout de 45% de PTMA-TFSI dans le mélange à base de GBL entraîne une augmentation significative du point éclair passant de 98°C à 118°C. Ces valeurs viennent confirmer l'inflammabilité de ce solvant seul ou en mélange observée au test au papier manille. Par contre, l'ajout de LI dans les mélanges PTMA-TFSI/ACN entraîne une légère augmentation du point éclair. Ce dernier passe de 6,5°C pour ACN pur à 10,5°C pour

13% PTMA-TFSI/87% ACN. De plus, en faisant varier la proportion de LI entre 13% et 20%, le point éclair diminue légèrement au lieu d'augmenter, il passe de 10,5°C à 8°C. En fait le point éclair correspond à la température pour laquelle l'inflammation se produit en présence d'une flamme mais dans tous les cas la combustion n'est pas maintenue. Ces résultats montrent que si l'ajout d'un liquide ionique à un solvant moléculaire ne modifie pas de manière notable le point éclair, il modifie par contre fortement le maintien de la combustion du mélange. On peut en conclure que ces deux types de tests apportent des informations complémentaires :

- Le test du point éclair nous informe de la température à laquelle un liquide peut s'enflammer mais pas sur le maintien ou non de la combustion.
- Le test d'inflammabilité nous indique si le mélange peut effectivement brûler à température ordinaire en dégageant des gaz qui peuvent être toxiques.

Ces mélanges sont donc auto-extinguibles. En outre, toute phase liquide est en équilibre avec sa vapeur saturante, de pression variable suivant la teneur en LI. Comme ce sont les gaz qui s'enflamment, le fait d'avoir un électrolyte auto-extinguible montre que la pression de vapeur saturante n'est pas suffisamment élevée pour qu'une fois que la phase gazeuse a été consommée par la flamme, l'équilibre liquide-gaz n'est pas rapidement atteint et la flamme s'éteint. Cette pression de vapeur saturante reste toutefois suffisamment élevée pour ne pas avoir une élévation significative du point éclair en présence de ACN.

**c) Analyse DSC des mélanges PTMA-TFSI/ACN et PTMA-TFSI/GBL au dessus de la température ambiante.**

Une analyse calorimétrique est menée sur les mélanges PTMA-TFSI/ACN et PTMA-TFSI/GBL afin d'étudier l'évolution de la température de vaporisation des mélanges en fonction de la fraction molaire en solvant. Les capsules de DSC sont préparées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon pour éviter tout contact avec l'air (les liquides ioniques étant séchés au préalable). Les mesures de flux de chaleur sont effectuées entre 25°C et 300°C en balayage aller à 2°C/minute dans un appareil de type Perkin Elmer DSC6 piloté par le logiciel Pyris Manager.

A titre d'exemple, le thermogramme du mélange 20% PTMA-TFSI/80% ACN est représenté sur la Figure III-4.

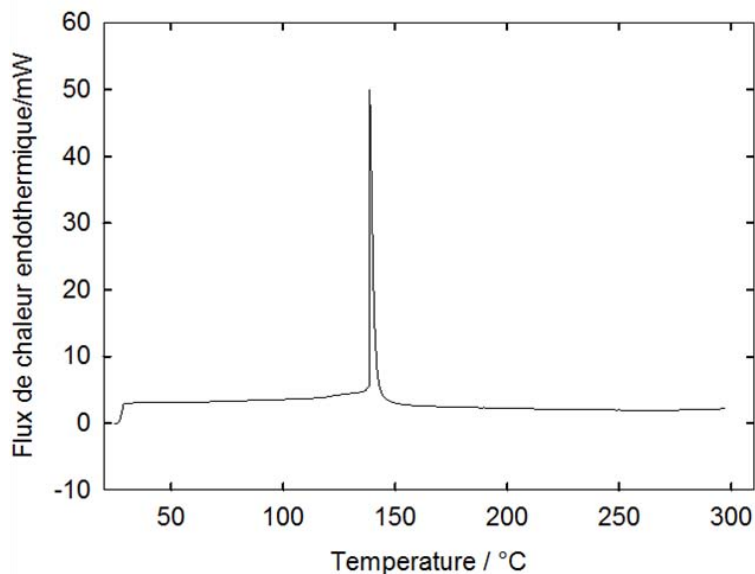


Figure III-4 : Thermogramme du mélange 20% PTMA-TFSI/80% ACN à 2°C/min entre 25°C et 300°C.

Nous observons une ligne de base stable jusqu'à 140°C, température à laquelle le solvant volatil (ACN) se vaporise (point d'ébullition du mélange à la pression atmosphérique:  $B_p$ ).

Dans le tableau III-3 sont reportés les points d'ébullition des mélanges LI/solvant moléculaire (SM), obtenus à partir des résultats d'analyses par DSC. Comme attendu le point d'ébullition des mélanges LI/SM augmente lorsque la teneur en LI augmente. Dans le cas des mélanges LI/ACN,  $B_p$  passe de 124°C à 87% en ACN (13% en LI) à 140°C à 80% en ACN (20% en LI) et dans le cas des mélanges LI/GBL,  $B_p$  passe de 250°C à 70% en ACN (30% en LI) à 273°C à 50% en ACN (50% en LI). Par ailleurs, par comparaison aux mélanges LI/GBL, le point d'ébullition des mélanges LI/ACN augmente très rapidement avec la proportion en LI conduisant à un meilleur comportement au feu du mélange. Les molécules d'ACN engagées dans le solvate ne sont plus disponibles pour la vaporisation. Ces résultats sont en bon accord avec les tests d'inflammabilité. Ainsi le mélange PTMA-TFSI/ACN (13/87 en mole) apparaît comme étant le mélange optimal pour des applications en supercondensateur.

**Tableau III-3 : Résultats d'analyses par DSC des mélanges PTMA-TFSI/ACN et PTMA-TFSI/GBL.**

Mélange	$x_S$ (%)	$B_P$ (°C)
PTMA-TFSI/ACN	60	160
	80	140
	87	124
	100	82
PTMA-TFSI/GBL	50	273
	70	250
	100	204

**d) Analyse DSC des mélanges PTMA-TFSI/ACN et PTMA-TFSI/GBL en dessous de la température ambiante**

Un « bon » électrolyte doit être liquide sur un large domaine de température. Ainsi une analyse DSC en dessous de la température ambiante est effectuée sur le binaire 20% PTMA-TFSI/80% ACN dans un environnement refroidi, entre -80°C et 20°C. D'après la Figure III-5, le mélange est liquide à  $T > -53^\circ\text{C}$ . Une cristallisation se produit à  $-53^\circ\text{C}$  qui est une valeur proche de la température de cristallisation de l'ACN pur ( $-49^\circ\text{C}$ ). Cette cristallisation est suivie à  $-79^\circ\text{C}$  d'une transition de phase qui peut correspondre à la transition vitreuse du liquide ionique. A une température inférieure à  $-79^\circ\text{C}$ , on aura donc de l'ACN cristallisé et une phase vitreuse contenant le liquide ionique et peut-être aussi de l'ACN .

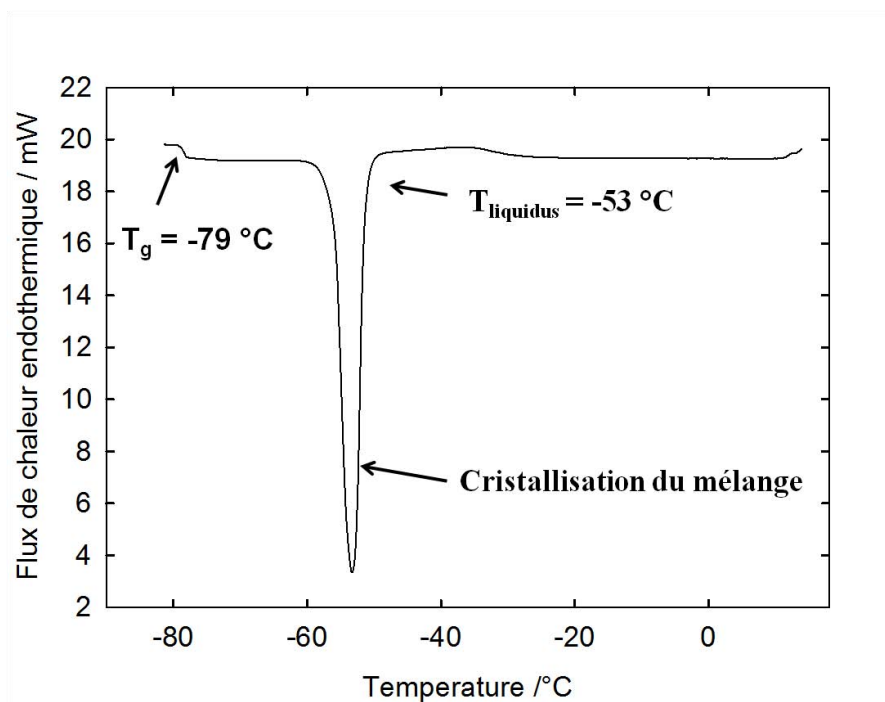


Figure III-5: Thermogramme du mélange 20 % PTMA-TFSI /80 % ACN à 2°C/min.

Afin de vérifier la nature du composé chimique qui cristallise à  $-53^{\circ}\text{C}$ , une cristallisation est effectuée sur le mélange 20% PTMA-TFSI/80% ACN. En effet, ce dernier est refroidi à l'aide d'un cryostat et maintenu à  $-53^{\circ}\text{C}$  pendant 2h. Les phases liquide et solide obtenues sont ensuite séparées. Les indices de réfraction des deux phases sont mesurés à l'aide d'un refractomètre d'Abbe. Les résultats reportés dans le tableau III-4 indiquent que le composé cristallisant à  $-53^{\circ}\text{C}$  n'est ni le LI, ni ACN mais pourrait être un solvate.

Tableau III-4 : Valeurs des indices de réfraction  $n_D^{20}$  de : ACN, PTMA-TFSI et du mélange 20%PTMA-TFSI/80% ACN à  $20^{\circ}\text{C}$ .

	ACN	PTMA-TFSI	20%PTMA-TFSI/80% ACN	
			Phase solide recueillie à $-53^{\circ}\text{C}$	Phase liquide recueillie à $-53^{\circ}\text{C}$
$n_D^{20}$	1,3438	1,4048	1,3895	1,3831

### e) Phénomène de solvation dans le liquide ionique

Des études de simulations moléculaires ont montré que les liquides ioniques sont des milieux comportant des microségrégations de domaines polaires et non polaires [5]. L'ajout de solvant organique dans le liquide ionique provoque des changements au niveau de sa



structure, dépendant de la quantité de solvant ajoutée. A de faibles concentrations en ACN, les molécules d'ACN se localisent à l'interface polaire non-polaire du LI (cf. Figure III-6) sans variation brusque de sa structure. Les propriétés des mélanges sont gouvernées par les propriétés relatives au LI. Inversement, quand la proportion en solvant moléculaire augmente, le LI se comporte comme un soluté dans un milieu moléculaire qui constitue un électrolyte. Entre ces deux extrêmes, des changements marquants sont attendus dans la structure de la solution correspondant au gonflement du réseau du LI, à la formation de microphases bicontinues et à la perturbation du LI en agrégats de faible taille, en paires d'ions et en ions libres solvatés. L'étude des phénomènes de transport dans ces milieux fait état de ces structures.

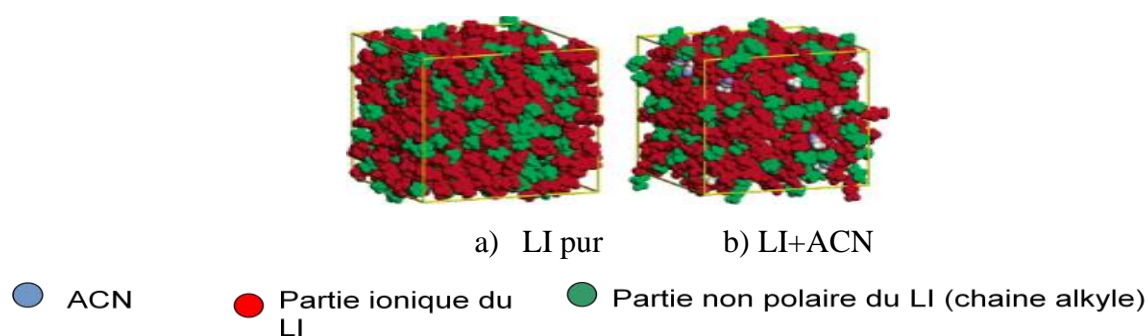


Figure III-6 : Simulation moléculaire du mécanisme de solvation [6]

### III-3 Propriétés de transport des mélanges binaires LI/ACN

L'étude de la conductivité ionique des mélanges LI/solvant moléculaire a été rapportée dans la littérature. Elle montre que les phénomènes de transport sont liés à la constante diélectrique du solvant, à son moment dipolaire et à son pouvoir solvantant vis-à-vis des ions. Le moment dipolaire du solvant intervient au niveau de la solubilisation du sel sous forme d'ions libres, de paires d'ions et d'agrégats supérieurs (interactions ion-dipoles). Les interactions plus spécifiques comme les réactions entre acide et base de Lewis jouent aussi un rôle important pour la solubilisation du sel. Pour cette raison la solubilisation d'un sel de lithium sera favorisée si le solvant est une base dure de Lewis (atomes : O, N) car l'ion  $\text{Li}^+$  est un acide dur. La constante diélectrique influence la dissociation du sel : plus elle est élevée, plus la dissociation des paires d'ions est forte et plus le nombre de porteurs de charge dans le milieu augmente. Ainsi Li et al. [7] ont montré que, à concentration égale, la conductivité ionique du LI 1-butyl-3 methyl- imidazolium hexafluorophosphate (BMim- $\text{PF}_6$ ) est plus

élevée dans l'acétonitrile ( $\epsilon_r = 36$ ) que dans le tétrahydrofurane ( $\epsilon_r = 7,2$ ) ou dans l'acétate d'éthyle ( $\epsilon_r = 6,02$ ) à 25°C.

Dans les mélanges binaires liquide ionique-solvant moléculaire, la structure du système peut varier d'un réseau continu d'ions chargés pour les mélanges riches en LI à des agrégats ioniques, des paires d'ions ou des ions libres pour les mélanges riches en solvant moléculaire. Les études de conductivité permettent de fournir des informations sur ces associations ioniques.

### 3. Conductivité ionique des mélanges binaires LI/ACN

Les conductivités ioniques  $\sigma$  des mélanges LI/ACN sont mesurées sur une gamme de concentration allant du LI pur au solvant pur à la pression atmosphérique et à des températures variant entre 298K et 333K. La Figure III-7 montre la dépendance de la conductivité ionique en fonction de la concentration en liquide ionique ( $C_{LI}$ ) dans le cas de PTMA-TFSI. Comme attendu, la conductivité ionique  $\sigma$  augmente avec la température. A température constante,  $\sigma$  passe par un maximum quand  $C_{LI}$  augmente puis diminue ensuite. En effet, la conductivité étant liée au nombre de porteurs de charges et à la mobilité ionique, l'ajout de LI dans le milieu entraîne une augmentation du nombre de porteurs de charges et par conséquent une augmentation de la conductivité. Au maximum de conductivité, des agrégats commencent à se former, le milieu devient plus visqueux. La réduction de la mobilité ionique et la formation d'agrégats neutres ou ioniques fait décroître rapidement la conductivité.

La conductivité ionique maximale se situe à une concentration  $C_{LI}$  comprise entre 0,79 mol.L<sup>-1</sup> (95% ACN) et 1,36 mol.L<sup>-1</sup> (90% ACN). Le mélange optimal (87% ACN ; 1,62 mol.L<sup>-1</sup>) présente une conductivité de 43,27 mS.cm<sup>-1</sup> à 298K (on rappelle que la conductivité ionique de l'électrolyte standard ACN+1MEt<sub>4</sub>N<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> = 56,6 mS.cm<sup>-1</sup>).

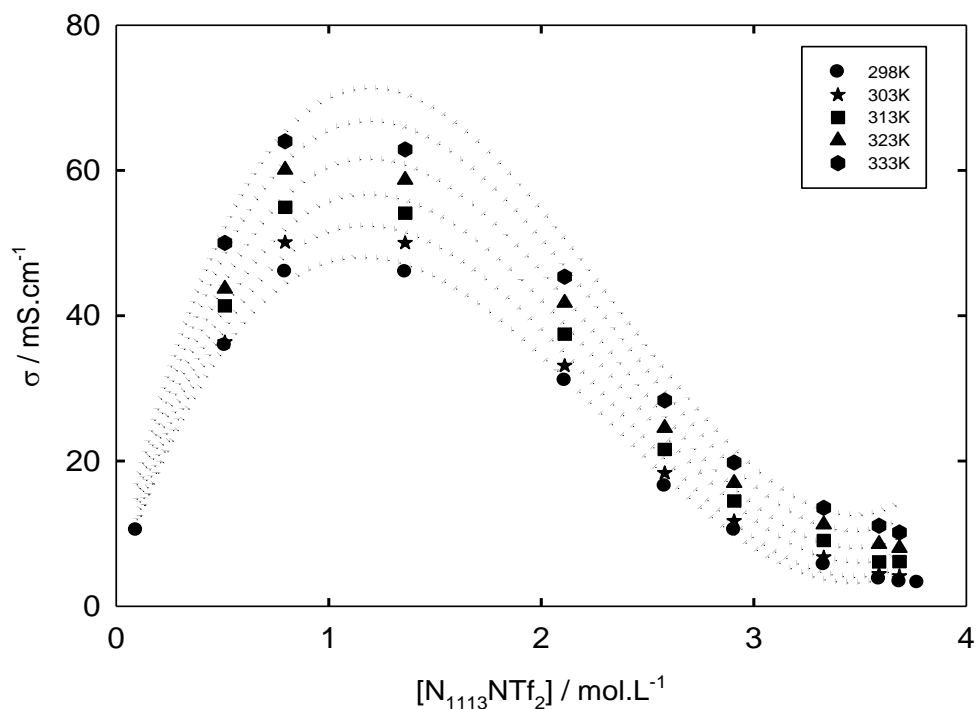


Figure III-7 : Evolution de la conductivité ionique  $\sigma$  en fonction de la concentration en PTMA-TFSI à différentes températures

La Figure III-8 représente l'évolution de la conductivité ionique des mélanges LI (PTMA-TFSI, PTMA-FSI et P<sub>14</sub>-TFSI)/ACN à 298K. L'allure générale des courbes est similaire avec des conductivités supérieures pour PTMA-FSI. Ces résultats sont en accord avec les valeurs de viscosité des LI purs, le LI le plus visqueux (P<sub>14</sub>-TFSI > PTMA-TFSI > PTMA-FSI) présente les valeurs de conductivité les plus faibles.

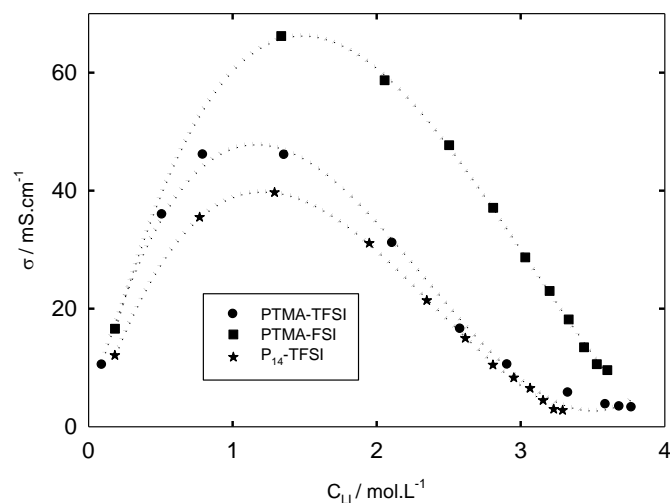


Figure III-8 : Evolution de la conductivité ionique en fonction de la concentration en LI pour PTMA-TFSI, PTMA-FSI et P14-TFSI

### Effet de la température sur la conductivité ionique des mélanges LI/ACN

Les conductivités des mélanges LI/ACN et celles de l'électrolyte standard (ACN +1M  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ ) sont mesurées à différentes températures (de 25°C à 70°C) selon la procédure décrite dans le paragraphe II-4-1-1. Les résultats sont reportés sur la Figure III-9 dans le cas de PTMA-TFSI où les variations de  $\text{Ln } \sigma$  sont tracées en fonction de  $1/T$  pour tester la validité du modèle d'Arrhenius.

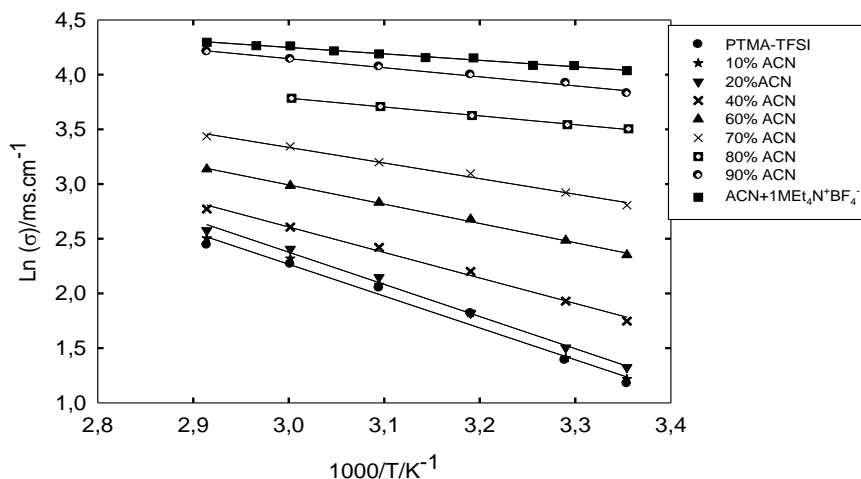


Figure III-9 : Evolution de la conductivité des mélanges à base de PTMA-TFSI et d'ACN selon le modèle d'Arrhenius.

A partir des droites d'Arrhenius, les énergies d'activation des mélanges sont calculées et regroupées dans le tableau III-5.

Tableau III-5 : Valeurs des énergies d'activation  $E_{a,\sigma}$  pour la conductivité des mélanges PTMA-TFSI/ACN

Mélange % ACN	0	10	20	40	60	70	80	90
$E_{a,\sigma} / \text{kJ.mol}^{-1}$	24,19	24,74	24,46	19,36	14,64	11,87	9,19	6,89

Entre 0 et 20% en ACN,  $E_{a,\sigma}$  se situe autour de  $25 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cette valeur est élevée mais correspond bien à ce que l'on obtient en présence d'un liquide ionique car les interactions coulombiennes sont intenses. A 40% en ACN,  $E_{a,\sigma}$  chute significativement quand la proportion de solvant moléculaire augmente car la structure du milieu commence à changer, les interactions ion-dipôle et autre interaction de van der Waals prenant le pas sur les interactions coulombiennes. Lorsque la proportion en ACN augmente, le milieu devient aussi moins visqueux et le déplacement des ions est facilité.

#### 4. Etude de la viscosité des mélanges LI/ACN

Tout comme la conductivité, la viscosité d'un mélange liquide est liée à la force des interactions intermoléculaires entre les composants. En effet, en raison de la réduction de l'attraction électrostatique entre les ions du LI, les solvants moléculaires provoquent une diminution très rapide de la viscosité [8].

La viscosité dépend aussi, comme la conductivité, de la quantité de volume libre présente dans le système. Ce dernier peut être quantifié par les propriétés volumétriques du mélange. Ainsi les binaires qui ont des volumes molaires d'excès négatifs et donc une meilleure compacité, présentent des volumes libres plus faibles car l'organisation se fait au détriment de celui-ci. Quand la température s'élève le volume libre augmente et la viscosité décroît fortement ce qui est le cas des liquides ioniques et des mélanges étudiés.

Les viscosités des mélanges LI/ACN sont mesurées dans la même gamme de température que les conductivités ioniques. La Figure III-10 représente l'évolution de la viscosité dynamique en fonction de la fraction molaire en acétonitrile pour les trois LI étudiés. On remarque que l'ajout d'ACN provoque une chute rapide de la viscosité, notamment pour P<sub>14</sub>-TFSI. En effet, dans le cas de PTMA-TFSI,  $\eta$  passe de  $77,1 \text{ mPa.s}$  à  $60,4 \text{ mPa.s}$  après ajout de 10% de ACN, soit une diminution d'environ 22% alors que dans le cas de P<sub>14</sub>-TFSI,  $\eta$  diminue de 47%. On s'attend donc pour ce mélange à avoir des volumes molaires d'excès plus négatifs.

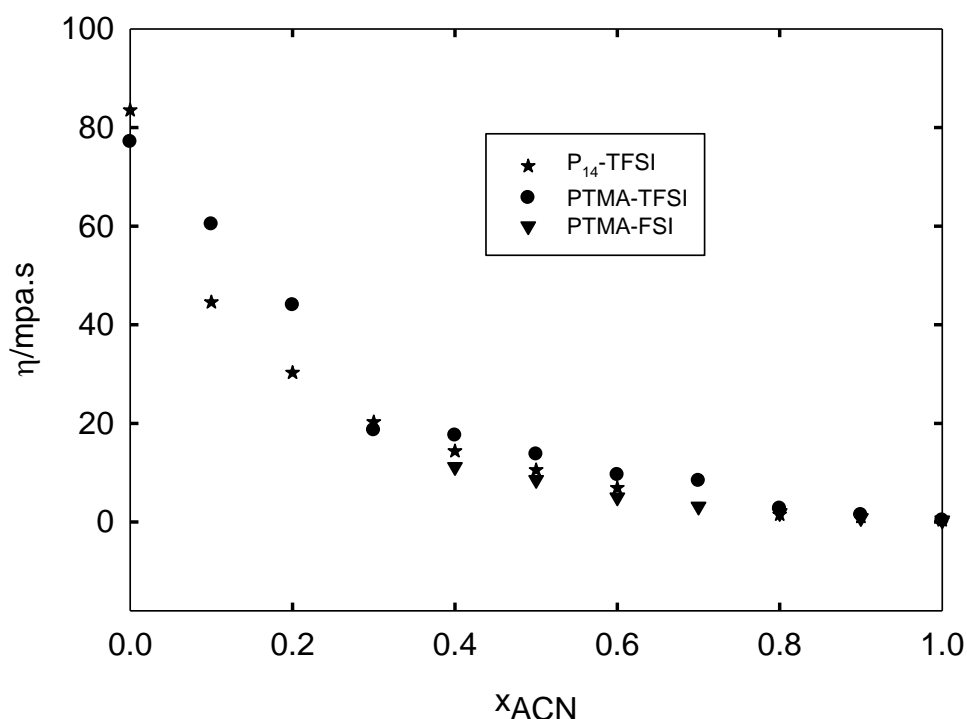


Figure III-10 : Evolution de la viscosité dynamique  $\eta$  en fonction de la fraction molaire en acétonitrile  $x_{ACN}$  pour PTMA-TFSI, PTMA-FSI et P<sub>14</sub>-TFSI.

### Effet de la température sur la viscosité des mélanges LI/ACN.

La Figure III-11 représente les droites d'Arrhenius pour la viscosité. On remarque que plus la quantité d'ACN augmente et plus le modèle d'Arrhenius est suivi. Les énergies d'activation pour la viscosité  $E_{a,\eta}$  sont reportées dans le tableau III-6. Comme pour la conductivité, lorsque la viscosité diminue, l'énergie d'activation diminue puisque le milieu devient plus conducteur. De plus les énergies d'activation pour la conductivité et la viscosité sont pratiquement égales, la viscosité est donc couplée à la conductivité.

Tableau III-6 : Valeurs des énergies d'activation  $E_{a,\eta}$  pour la conductivité des mélanges PTMA-TFSI/ACN

Mélange % ACN	0	20	40	60	70	90
$E_{a,\eta} / \text{kJ.mol}^{-1}$	28,35	24,64	18,71	14,40	12,87	7,66

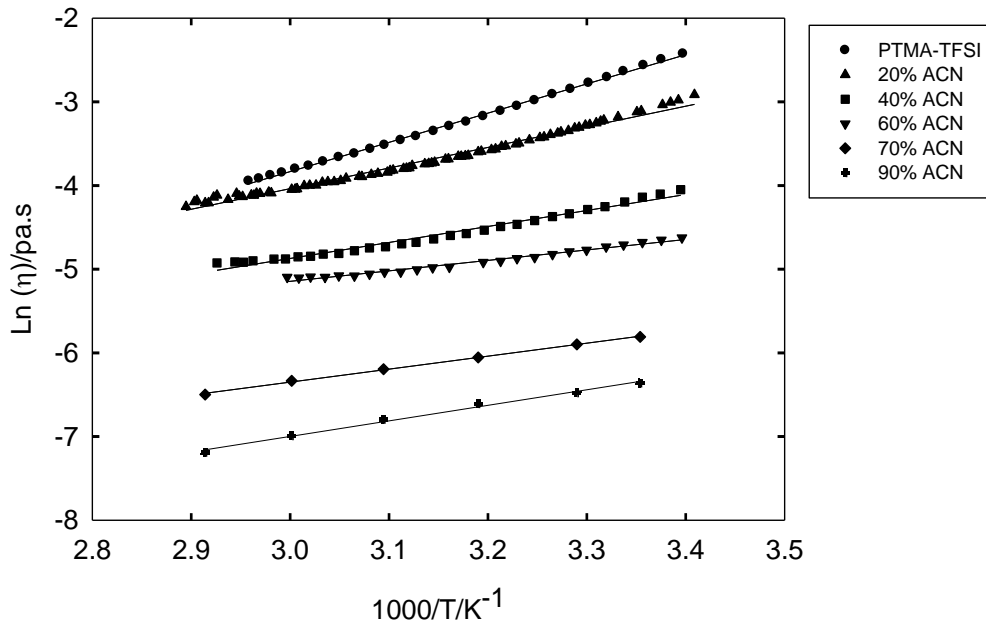


Figure III-11 : Evolution de la viscosité des mélanges à base de PTMA-TFSI et d'ACN selon le modèle d'Arrhenius.

### 5. Relation entre la conductivité ionique et la viscosité dynamique

Comme nous l'avons montré au paragraphe précédent les valeurs des énergies d'activation pour la conductivité et la viscosité sont très proches et il en résulte donc que le produit de la conductivité ionique molaire ( $\Lambda = \sigma/C$ ) par la viscosité reste constant (indépendant de T et de la concentration ionique) dans une large gamme de température et de concentration. Si l'on considère que l'électrolyte ne contient que des ions libres et des paires d'ions, la relation de Walden est vérifiée [9] soit :

$$\Lambda\eta = \alpha_D \Lambda_\infty \eta_s \quad (\text{III-1})$$

où  $\Lambda_\infty$  est la conductivité molaire à dilution infinie,  $\alpha_D$  le coefficient de dissociation des paires d'ions et  $\eta_s$  la viscosité du solvant. Cette équation peut s'écrire aussi sous la forme :

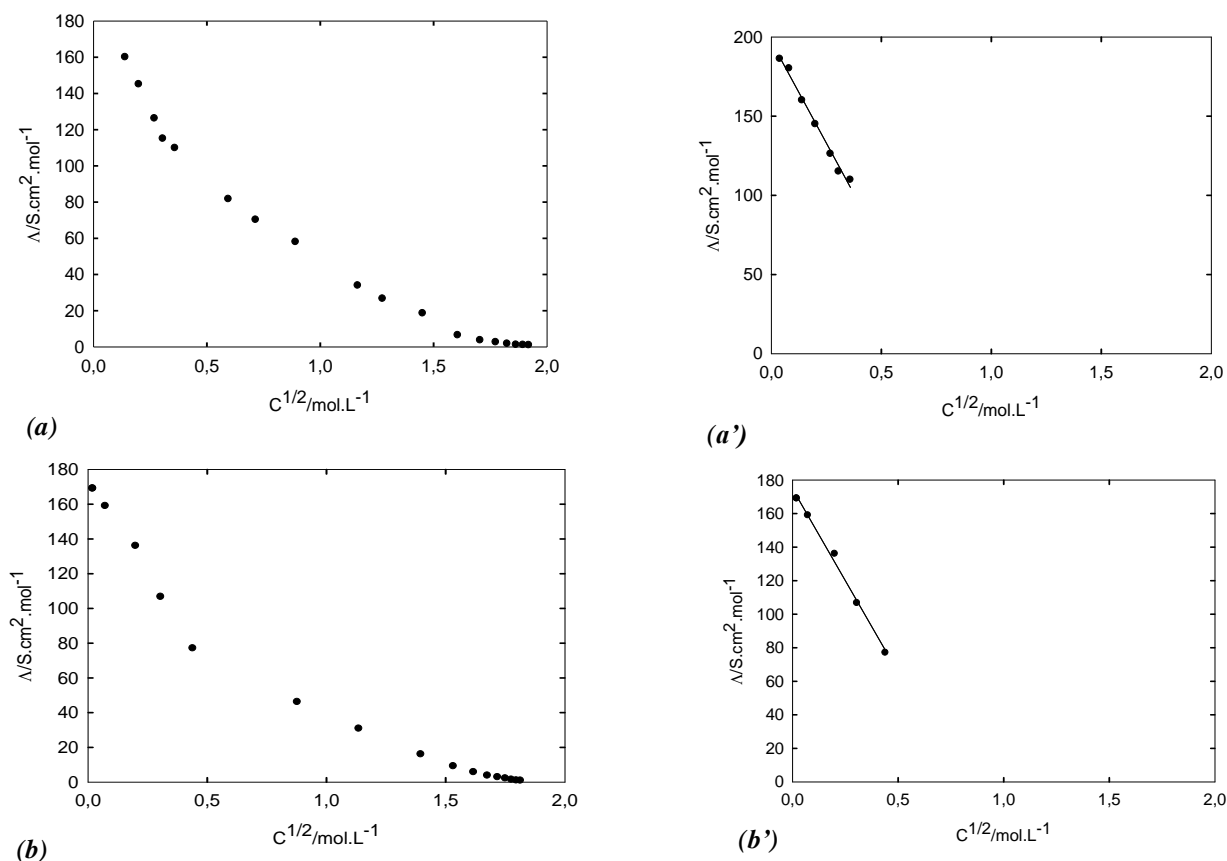
$$\text{Ln}\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right) = \text{Ln}(\alpha_D) + \text{Ln}\left(\frac{\eta_s}{\eta}\right) \quad (\text{III-2})$$

Cette équation montre que si dans un domaine de concentration en LI le coefficient de dissociation ne varie que faiblement et si la mobilité ionique est fortement couplée à la viscosité alors l'évolution de  $\text{Ln}\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)$  en fonction de  $\text{Ln}\left(\frac{\eta_s}{\eta}\right)$  sera une droite de pente égale à l'unité. Dans ce cas le comportement de l'électrolyte est qualifié d'idéal. Si tel n'est pas le

cas, cela peut signifier que  $\alpha_D$  dépend de la concentration en LI, que la mobilité n'est pas strictement couplée à la viscosité ou encore que des agrégats de taille supérieure à la paire d'ions se forment.

A partir des valeurs de  $\eta_s$  ( $\eta_s = 0,345 \text{ mpa.s}$ ) et de  $\Lambda_\infty$ , on trace l'évolution de  $\ln\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)$  en fonction de  $\ln\left(\frac{\eta_s}{\eta}\right)$  pour chaque système. La détermination de  $\Lambda_\infty$  se fait à partir du tracé du graphe  $\Lambda = f(\sqrt{C})$  par application de la loi de Kohlraush aux électrolytes forts en solution diluée ( $C < 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ), la conductivité molaire  $\Lambda = \Lambda_\infty - A\sqrt{C}$ .  $A$  est la pente de la droite,  $c'$  est une constante qui dépend des ions présents en solution et  $\Lambda_\infty$  est l'ordonnée à l'origine.

La Figure III-12 représente les courbes  $\Lambda = f(\sqrt{C})$  pour les trois liquides ioniques étudiés, à gauche sur toute la gamme de concentration et à droite en milieu très dilué.





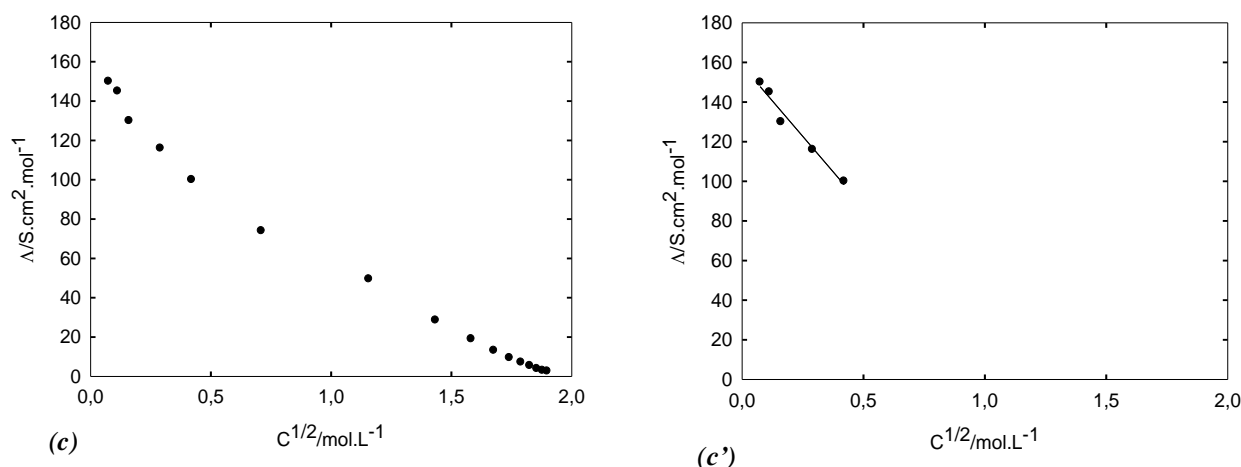


Figure III-12 : Evolution de la conductivité molaire  $\Lambda = f(\sqrt{C})$  des LI (a, a') PTMA-TFSI, (b, b') PTMA-FSI et (c, c') P<sub>14</sub>-TFSI.

D'après la Figure III-12, les LI étudiés ne sont pas des électrolytes forts puisque l'évolution de la conductivité molaire en fonction de la racine carrée de la concentration molaire en LI n'est pas linéaire dans le domaine 0 à 2 mol/L. Cependant pour les solutions diluées ( $0,01 < [\text{LI}] < 0,05$  mol/l), il est possible d'obtenir  $\Lambda_\infty$  par extrapolation à dilution infinie. Ainsi,  $\Lambda_\infty = 197 \pm 0,01$   $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  pour PTMA-TFSI,  $\Lambda_\infty = 158 \pm 0,01$   $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  pour PTMA-FSI et  $\Lambda_\infty = 175 \pm 0,01$   $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  pour P<sub>14</sub>-TFSI. Ces valeurs sont plus élevées que celles obtenues par Li et al. [7] dans les mélanges BMIm-BF<sub>4</sub>/ACN et BMIm-PF<sub>6</sub>/ACN. En effet, pour une concentration en BMIm-BF<sub>4</sub> de  $1,21 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, ils trouvent une conductivité molaire de  $100$   $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  et pour une concentration en BMIm-PF<sub>6</sub> de  $2,25 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>,  $\Lambda = 92$   $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ .

L'évolution de  $\ln\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right) = f\left(\ln\left(\frac{\eta_s}{\eta}\right)\right)$  est représentée sur la Figure III-13 dans le cas des mélanges PTMA-TFSI/ACN et P<sub>14</sub>-TFSI/ACN. On constate que les courbes sont linéaires dans tout le domaine de composition. Les liquides à base d'ions TFSI présentent bien une pente unité comme prévu par la relation théorique. Cependant le mélange à base de PTMA-FSI présente lui une pente nettement inférieure à l'unité ce qui indique que le couplage viscosité conductivité est moins fort et/ou que le coefficient de dissociation varie.

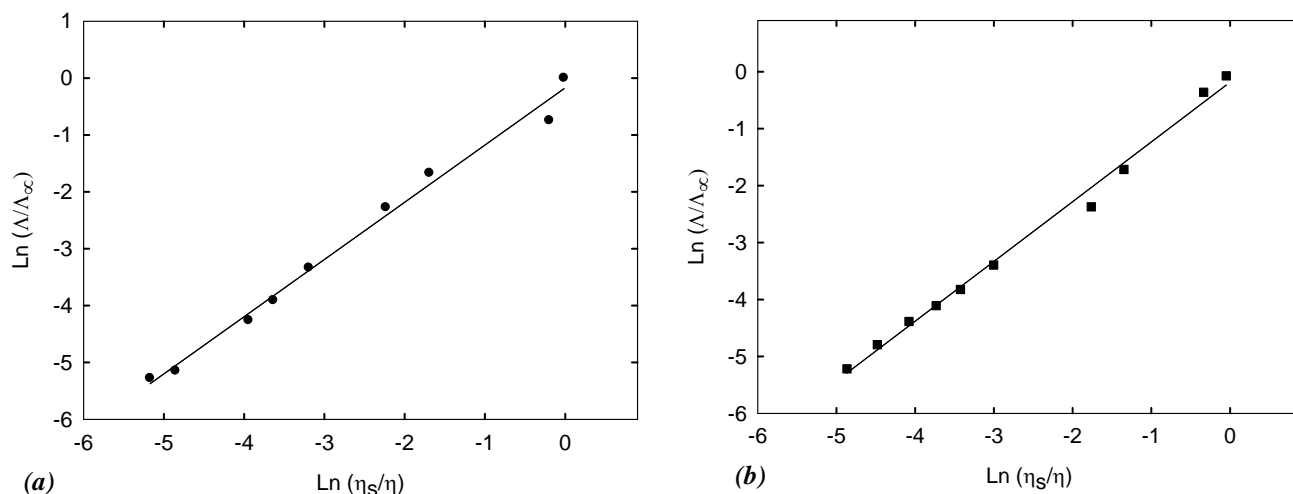


Figure III-13 : Relation entre la conductivité équivalente et la viscosité pour (a) PTMA-TFSI/ACN et (b) P<sub>14</sub>-TFSI/ACN.

On en déduit la valeur moyenne du coefficient de dissociation de paires d'ions  $\alpha_D^{moy}$  reportés sur le tableau III-7 ainsi que les équations de droites correspondantes.

Tableau III-7 : Equations des droites  $\ln(N/A_\infty) = f(\ln(\eta_s/\eta))$  et valeurs des  $\alpha_D^{moy}$  à 25°C

Système	Equation de la droite	$\alpha_D^{moy}$
PTMA-TFSI/ACN	$1,0059 \ln(\eta_s/\eta) - 0,1711$	0,84
PTMA-FSI/ACN	$0,7554 \ln(\eta_s/\eta) - 0,3265$	0,72
P <sub>14</sub> -TFSI/ACN	$1,049 \ln(\eta_s/\eta) - 0,1828$	0,83

On remarque que PTMA-TFSI et P<sub>14</sub>-TFSI ont des coefficients de dissociation voisins, PTMA-TFSI étant légèrement plus dissocié en mélange avec l'acétonitrile. On remarque que PTMA-TFSI est le LI qui se dissocie le plus facilement dans l'acétonitrile suivi de très près par P<sub>14</sub>-TFSI. PTMA-FSI est solide à 25°C, il devient liquide que après ajout de 40% (en mole) de ACN. Ce dernier LI présente un comportement nettement différent mais comme la relation proposée n'est pas suivie (III-2), on ne peut discuter de sa dissociation.

En conclusion, le modèle simplifié de conductivité peut être appliqué aux liquides ioniques à base d'ions TFSI (cf. équation III-2) dans tout le domaine de composition étudié.  $\alpha_D^{moy}$  est pratiquement constant comme cela a déjà été montré dans d'autres exemples [9].

## 6. Détermination des paramètres de conductivité

Toujours en supposant que les espèces prédominantes en solution sont les ions libres et les paires d'ions, il est possible d'établir l'équation suivante [10] :

$$\ln \left[ \frac{\Lambda_{\infty} - \Lambda^*}{C_{sel} \Lambda^{*2}} \right] = -\ln(K_D \Lambda_{\infty}) - \left[ \left( \frac{2A}{\sqrt[3]{\Lambda_{\infty}}} \right) (\sqrt[3]{C_{sel} \Lambda^*}) \right] \quad (\text{III-3})$$

dans laquelle  $K_D$  représente la constante de dissociation des paires d'ions,  $A$  un paramètre lié aux variations des coefficient d'activité ionique avec la force ionique (modèle du quasi-réseau) et  $\Lambda_{\infty}$  la conductivité molaire du sel à dilution infinie dans le milieu, estimée à partir de l'étude de la conductivité des solutions à faibles concentrations en LI. Cette équation reste valable pour des milieux dilués pour lesquels la viscosité peut être considérée comme constante. Les variables sont ajustées par itérations. La valeur retenue est celle qui permet d'obtenir le meilleur coefficient de corrélation de la droite  $\ln \left[ \frac{\Lambda_{\infty} - \Lambda^*}{C_{sel} \Lambda^{*2}} \right]$  en fonction de  $(\sqrt[3]{C_{sel} \Lambda^*})$ . Ainsi on peut déterminer  $K_D$  et  $A$ .

Les paramètres liés à l'équilibre de dissociation des paires d'ions sont regroupés sur le tableau III-8.

**Tableau III-8 : Paramètres  $\Lambda_{\infty}$ ,  $K_D$  et  $A$  pour les mélanges PTMA-TFSI/ACN et P<sub>14</sub>-TFSI/ACN**

	$\Lambda_{\infty}/\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$	$K_D.10^3$	$A/(\text{L.mol}^{-1})^{1/3}$
PTMA-TFSI/ACN	218	0,326	3,6297
P <sub>14</sub> -TFSI/ACN	336	2,52	2,7353

On remarque que P<sub>14</sub>-TFSI a la constante de dissociation la plus élevée.

A partir des valeurs de  $K_D$  et de  $A$  du tableau III-7, il est possible de calculer le coefficient de dissociation  $\alpha_D$  [10]. En effet :

$$K_D = \frac{C_{LI} \alpha_D^2}{1 - \alpha_D} \left[ \exp(-A(\sqrt[3]{C_{LI} \alpha_D})) \right]^2 \quad (\text{III-4})$$

Un programme par itérations permet de calculer, pour une concentration donnée en LI, la valeur de  $\alpha_D$  satisfaisant à l'équation III-4. L'évolution de  $\alpha_D$  avec la concentration en LI pour les mélanges étudiés est représentée sur la Figure III-14.

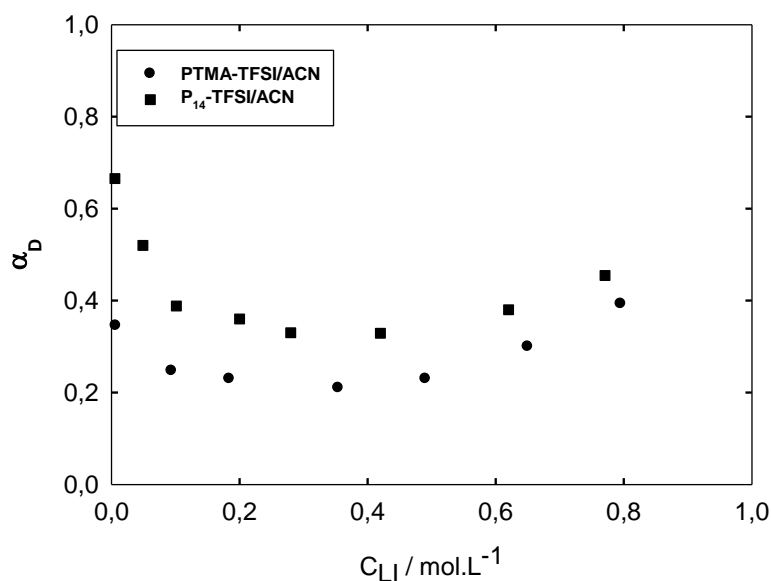


Figure III- 14 : Coefficient de dissociation  $\alpha_D$  déterminé à partir de  $\kappa_D$  en fonction de la concentration en LI  $C_{LI}$  à 25°C.

Cette figure montre que aux faibles concentrations en LI (milieu très dilué)  $\alpha_D$  diminue pour les trois liquides ioniques. Cette diminution est attendue car la formation de paires d'ions devient plus probable quand les distance inter-ioniques moyennes diminuent. A partir d'une concentration, variable selon le LI considéré mais comprise entre 0,5 et 0,6 mol/L, la valeur de  $\alpha$  se met à croître ce qui est la conséquence de la formation d'agrégats ioniques d'ordre supérieurs (ions triples par exemple) mais il faut remarquer que dans ce domaine la viscosité commence à varier notablement ce qui nous empêche de conclure de manière définitive.

#### 7. Détermination du volume molaire d'excès des mélanges LI-ACN

L'excès représente l'écart à l'idéalité. Il donne des informations sur le comportement thermodynamique des mélanges. Dans cette optique, les volume molaires d'excès des différents mélanges LI/ACN sont déterminés.

#### Mesures de masse volumique et calculs des volumes molaires d'excès des mélanges

Les masses volumiques des différents mélanges sont mesurées à température ambiante (20°C) à l'aide d'un densimètre électronique portable DMA 35N de chez Anton Paar et représentées sur la Figure III-15 en fonction de  $x_{ACN}$ . PTMA-FSI étant solide à  $T = 20^\circ\text{C}$ , la

masse volumique du LI pur est prédite par un modèle thermodynamique : Cosmo-RS que nous verrons en détail dans la deuxième partie de ce chapitre.

Comme on peut le constater, la masse volumique diminue au fur et à mesure que la fraction molaire en acétonitrile augmente puisque le milieu devient moins visqueux. De plus, les masses volumiques des mélanges PTMA-TFSI/ACN sont au départ légèrement plus élevées que celles des autres mélanges. Les mélanges PTMA-FSI/ACN présente les masses volumiques les plus basses. Ces variations sont accord avec les valeurs des masses volumiques des LI purs. En effet :  $\rho$  (PTMA-FSI : 1,3160) <  $\rho$  (PIP<sub>14</sub>-TFSI : 1,3750) <  $\rho$  (P<sub>14</sub>-TFSI : 1,3900) <  $\rho$  (PTMA-TFSI : 1,4260)

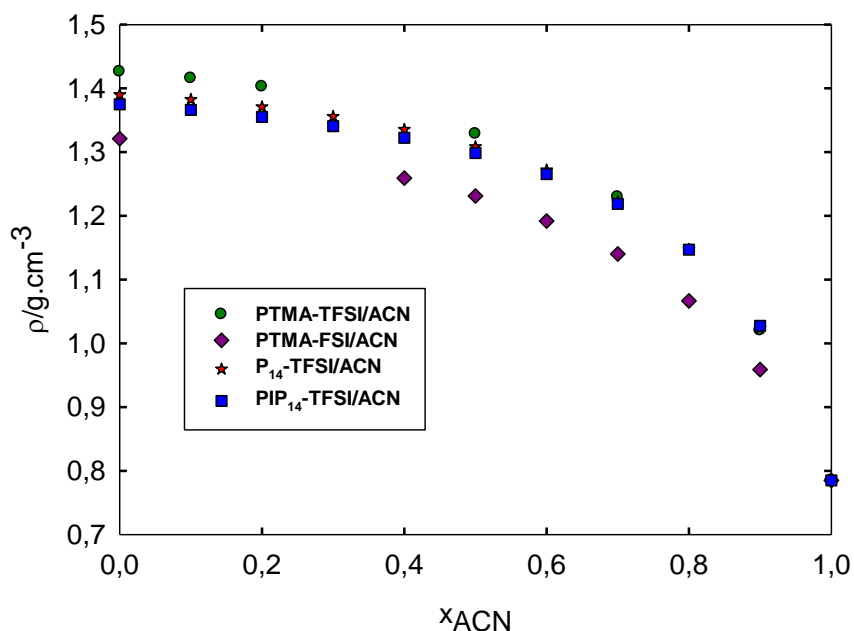


Figure III-15 : Variation de la masse volumique  $\rho$  des mélanges LI/ACN en fonction de  $x_{ACN}$

A partir des valeurs des masses volumiques des mélanges, les volumes molaires d'excès sont calculés selon l'équation III-5.

$$V_m^E = \frac{x_{LI}M_{LI} + (1-x_{LI})M_{ACN}}{\rho} - \frac{x_{LI}M_{LI}}{\rho_{LI}} - \frac{(1-x_{LI})M_{ACN}}{\rho_{ACN}} \quad (III-5)$$

où  $V_m^E$  représente le volume molaire d'excès,  $x_{LI}$  la fraction molaire du LI,  $M_{LI}$  et  $M_{ACN}$  les masses molaires respectives du LI et de ACN, et  $\rho$ ,  $\rho_{LI}$ ,  $\rho_{ACN}$  sont respectivement les masses volumiques du mélange, du LI et de ACN. Ainsi le volume molaire d'excès apparaît comme la différence entre le volume molaire du mélange et la somme des volumes molaires de

chacun des constituants en fonction de leur proportion respective. Dans le cas d'un mélange idéal, cette différence est nulle, il n'y a donc pas d'excès.

La Figure III-16 représente la courbe d'évolution du volume molaire d'excès du mélange PTMA-TFSI/ACN en fonction de la fraction molaire en ACN. La courbe est ajustée suivant le polynôme de Redlich-Kister [11]. Ce polynôme permet d'interpoler ou d'extrapoler des données thermodynamiques relatives à des solutions quelconques et s'exprime de la façon suivante :

$$V_m^E = x(1-x)(a + b(1-2x) + c(1-2x)^2) \quad (\text{III-6})$$

Avec a, b et c les paramètres d'ajustement.

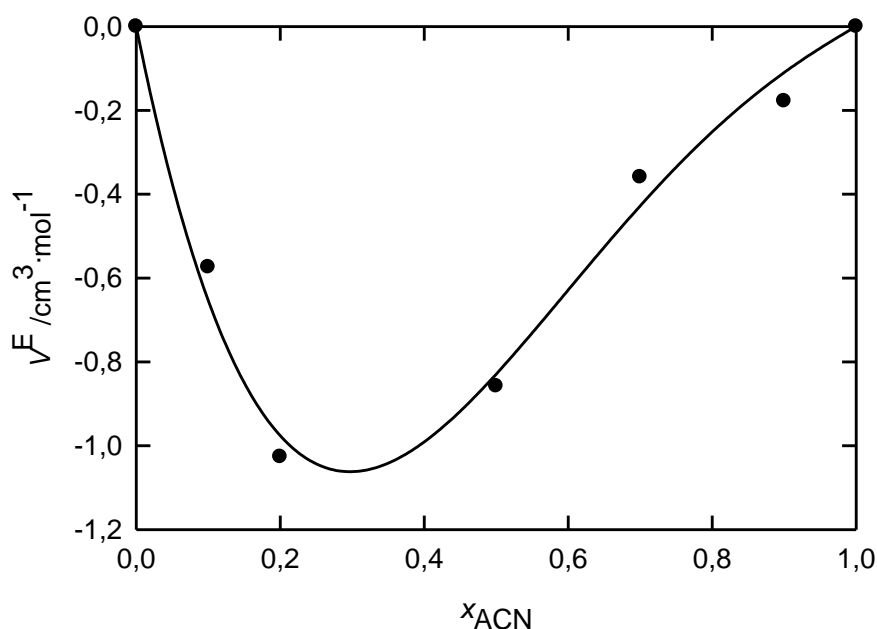


Figure III-16 : Evolution du volume molaire d'excès  $V_m^E$  du mélange PTMA-TFSI/ACN en fonction de  $x_{\text{ACN}}$

Les volumes molaires d'excès calculés sont négatifs. Un excès négatif signifie que les interactions entre le liquide ionique et l'acétonitrile sont favorables. Il y a donc contraction du volume dans le système.

La Figure III-17 compare les volumes molaires d'excès des différents mélanges LI/ACN. Elle montre que globalement les interactions au sein du mélange PTMA-FSI/ACN sont très fortes. Cela étant certainement dû à la structure ce LI qui est moins encombrante que les autres.

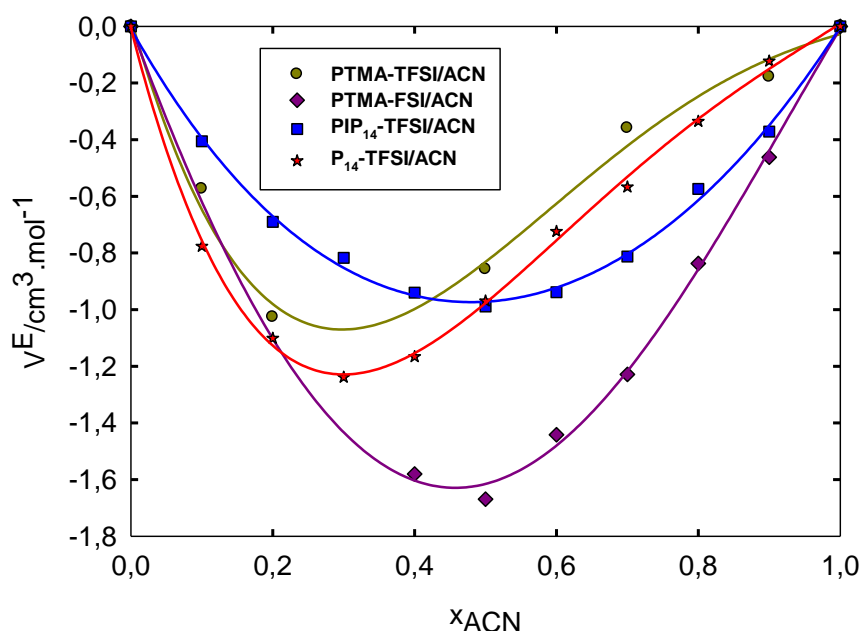


Figure III-17 : Volumes molaires d'excès  $V_m^E$  des mélanges LI/ACN en fonction de  $x_{ACN}$

Les valeurs de volume molaire d'excès des mélanges P<sub>14</sub>-TFSI/ACN sont plus négatives dans l'intervalle  $0\% < x_{ACN} < 30\%$ . Ce constat explique encore une fois la chute importante de la viscosité observée lors de l'ajout de 10% d'ACN. De plus, les mélanges PTMA-FSI/ACN et PIP<sub>14</sub>-TFSI/ACN ont la même allure de courbe de même que les mélanges PTMA-TFSI/ACN et P<sub>14</sub>-TFSI/ACN, cela étant probablement dû aux valeurs de masses volumiques des LI purs.

Les paramètres d'ajustement a, b et c sont reportés dans le tableau III-9.

Tableau III-9 : Paramètres a, b et c du polynôme de Redlich-Kister

	a	b	c
PTMA-TFSI/ACN	-3,316	-3,774	-1,442
PTMA-FSI/ACN	-6,459	-1,295	0,887
P <sub>14</sub> -TFSI/ACN	-3,907	-4,170	-1,762
PIP <sub>14</sub> -TFSI/ACN	-3,887	-0,297	-0,361

Les valeurs de ces paramètres sont négatif à l'exception du mélange PTMA-FSI/ACN dont la valeur  $c = 0,887$ .

Des volumes molaires d'excès négatifs ont également été trouvés pour le système (EMIm-TFSI/ACN) par Hong al. [12]. Selon ses auteurs, un volume molaire d'excès négatif favorise l'introduction des molécules de solvant dans les cavités du liquide ionique. Ainsi les

interactions ion-dipôle dans le mélange dominant à la fois les interactions dipolaires dans le solvant moléculaire pur et les interactions électrostatiques dans le liquide ionique pur. Ce phénomène est confirmé par les études de Wang et al.[13] qui ont travaillé sur différents solvants moléculaires en association avec BMIm-PF<sub>6</sub>.

## 8. Applications électrochimiques

Pour être sélectionné comme électrolyte, l'étude du comportement électrochimique du mélange PTMA-TFSI/ACN (20/80 en mole) est comparée dans ce paragraphe à celle de l'électrolyte standard ACN + 1MEt<sub>4</sub>N<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

### a) Voltammétrie linéaire

Afin de déterminer la fenêtre de potentiel de l'électrolyte, une voltammétrie linéaire à balayage est réalisée sur le mélange PTMA-TFSI/ACN (20/80 en mole) sous atmosphère inerte (argon). La courbe obtenue est représentée sur la Figure III-18. La fenêtre de potentiel obtenue (5,5V) est proche de celle de l'électrolyte standard (i.e. 5.9V [14]). Ce résultat est très intéressant pour les applications en supercondensateur puisqu'il permet de travailler sur une large gamme de potentiel sans risque d'oxydation ou de réduction de l'électrolyte. Cette fenêtre de potentiel ne diffère pas de celle du LI pur.

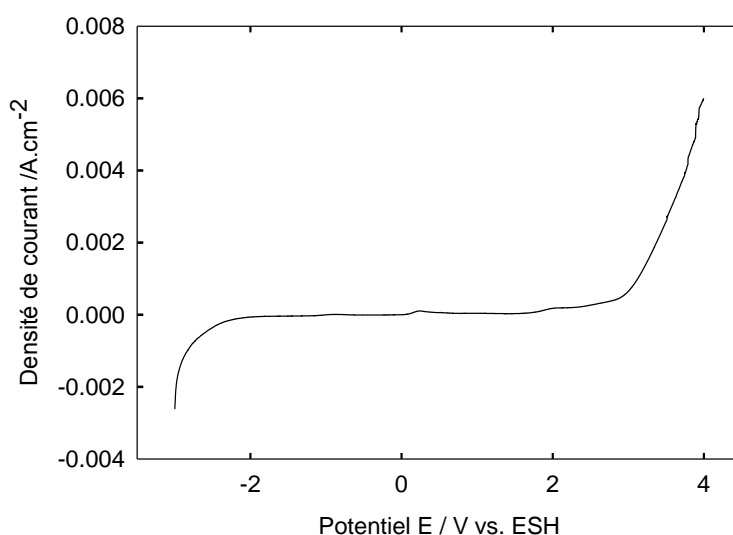


Figure III-18 : Etude de la fenêtre de potentiel du mélange PTMA-TFSI/ACN (20/80 en mole)



### b) Application en supercondensateur

Le mélange PTMA-TFSI/ACN (20/80 en mole) est testé par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage sur des montages de type Swagelock® (cf. annexe 3). Le tableau III-10 regroupe les résultats obtenus. Selon ce tableau, le courant  $i$  est proportionnel à la vitesse de balayage  $v$ , ainsi il est possible d'utiliser la formule (cf. Equation III-7) dédiée aux supercondensateurs à double couche pour calculer la capacité  $C$  du carbone activé :

$$C = \frac{2 \times i}{v \times m} \quad (\text{III-7})$$

Les valeurs de capacité obtenues varient de 85,9 F/g à 89,5 F/g, la valeur moyenne de capacité obtenue est de 87,4 ( $\pm 1,2$ ) F/g. Afin de vérifier la validité de l'électrolyte sélectionné, ses performances électrochimiques sont comparées à celles obtenues avec l'électrolyte standard à  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ . Les résultats reportés sur la Figure III-19 mènent à une valeur de capacité de 90,9 F/g pour l'électrolyte standard, une valeur proche de 85,9 F/g. Ces résultats électrochimiques sont encourageants pour l'introduction des LI dans l'électrolyte des supercondensateurs.

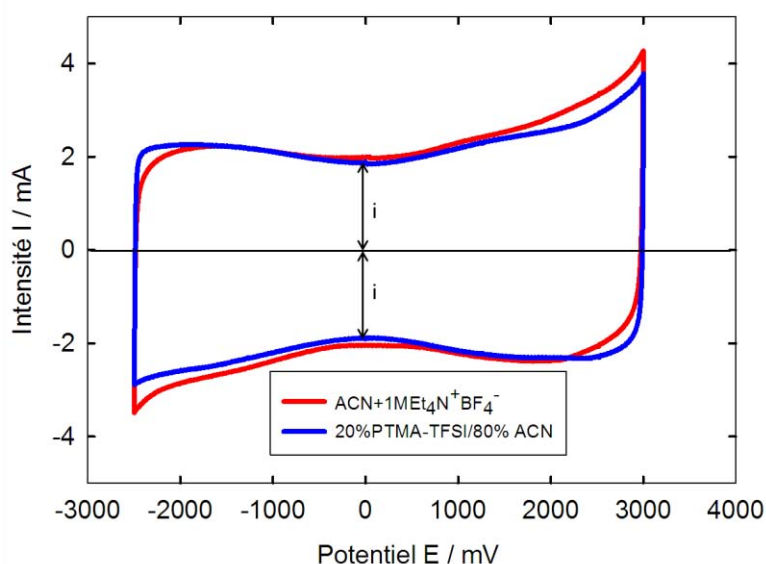


Figure III-19 : Voltammétrie cyclique: comparaison de l'électrolyte standard avec le mélange 20% PTMA-TFSI/80% ACN à 10 mV/s.

Tableau III-10: Valeurs de capacité à différentes vitesses de balayage.

V (mV/s)	1	10	20	50
I (mA)	0.19	1.89	3.86	9.84
C (F/g)*	86.4	85.9	87.7	89.5

\*Eqn. III-7

En guise de conclusion, les tests d'inflammabilité montrent que les mélanges à base de GBL sont beaucoup plus inflammables que ceux à base d'ACN. Une tendance renforcée par les analyses de DSC au dessus de la température ambiante qui montrent que l'ACN est mieux protégé par PTMA-TFSI de la vaporisation que la GBL. De plus, les analyses de DSC réalisées en dessous de la température ambiante indiquent un large domaine de température dans laquelle le mélange PTMA-TFSI/ACN est liquide.

L'étude des propriétés de transport des mélanges PTMA-TFSI/ACN montre que PTMA-TFSI se dissout bien dans l'acétonitrile conduisant à de bonnes valeurs de conductivité. Par ailleurs, les phénomènes de transport viscosité et conductivité sont couplés.

La détermination des volumes molaires d'excès montre que les interactions liquide ionique/acétonitriles sont très fortes devant les interactions LI/LI et ACN/ACN.

La fenêtre de potentiel du mélange PTMA-TFSI/ACN (20/80 en mole) est assez grande (5,5V) pour être introduit dans un dispositif de stockage de l'énergie à forte puissance. La valeur de la capacité obtenue à partir de mesures de voltammétrie cyclique est proche de celle de l'électrolyte standard (85,9F/g vs. 90,9F/g). Ainsi PTMA-TFSI est un bon candidat pour remplacer le sel d'ammonium  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$  afin d'assurer une meilleure protection de l'électrolyte.

Après avoir montré par des tests d'inflammabilité, des mesures de point éclair et des analyses de DSC la protection de ACN par les LI, nous allons au paragraphe suivant examiner la nature des interactions entre le LI et ACN à partir de l'étude thermodynamique des équilibres liquide-vapeur.

## B. Etude thermodynamique des mélanges liquide ionique/acétonitrile

L'ajout de LI dans ACN diminue la pression de vapeur saturante de ce dernier. En effet, le potentiel chimique d'un composé  $i$ ,  $\mu_i^{T,P}$  à pression et température constante est définie par :

$$\mu_i^{T,P} = \mu_i^{*,T,P} + RT \ln(a_i) \quad (\text{III-8})$$

- Dans le cas d'un corps pur,  $a_i = 1$  ainsi  $\ln(a_i) = 0$  donc  $\mu_i^{T,P} = \mu_i^{*,T,P}$ .
- En mélange,  $a_i < 1$  ainsi  $\ln(a_i) < 0$  donc  $\mu_i^{T,P} < \mu_i^{*,T,P}$ .

Ainsi, afin de décrire le comportement du LI en mélange avec ACN, la connaissance des équilibres de phase est indispensable. Dans ce contexte, l'étude de l'équilibre liquide vapeur (ELV) des mélanges LI/ACN est entreprise.

Les pressions de vapeur saturante des mélanges LI/ACN sont mesurées à 20°C. Leur enthalpie libre d'excès est déterminée grâce à un modèle de coefficient d'activité : le modèle UNIQUAC. UNIQUAC corrèle les données de pressions de vapeur des mélanges mesurées à température ambiante afin de calculer des paramètres d'interaction binaire  $\tau_{ij}$  et  $\tau_{ji}$ . Ces paramètres sont ensuite utilisés pour prédire les pressions de vapeur à des températures supérieures : 303K, 313K, 323K, 333K. Ainsi, les valeurs de coefficients d'activité et donc les valeurs des enthalpies libres d'excès sont déterminées à différentes températures. Un autre modèle thermodynamique totalement prédictif : Cosmo-RS est utilisé pour déterminer l'enthalpie d'excès et l'entropie d'excès pas accessibles avec UNIQUAC.

### 1. Les modèles de coefficient d'activité

En thermodynamique, dans le cas de solutions non idéales, plusieurs modèles permettent de déterminer les coefficients d'activité des constituants d'un mélange et donc de calculer l'enthalpie libre d'excès. Pour un mélange réel, l'enthalpie libre d'excès  $G^E$  est définie par :

$$G^E = G - G^{id} = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i \quad (\text{III-9})$$

où  $G^{id}$  représente l'enthalpie libre du mélange idéal.

Certains de ces modèles ont besoin de données expérimentales, d'où le terme semi-prédictif qui les qualifient, et d'autres sont basés sur des calculs de chimie quantique et sont totalement prédictifs.

#### a) Les modèles semi-prédictifs

##### (1) *Les modèles de Van Laar et de Margules*

Dans ces modèles, l'équation de l'enthalpie libre d'excès est exprimée à l'aide de deux paramètres  $A_{12}$  et  $A_{21}$  qui sont fonction de la température et qui peuvent être obtenus à partir de données expérimentales (cf. Tableau III-11) [15].

**Tableau III-11 : Modèles de Van Laar et de Margules ( $i, j$  : constituants)**

	Expression de $G^E$	Expression de $\ln \gamma_i$
Modèle de Van Laar	$RT \frac{A_{12}A_{21}x_1x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}$	$A_{ij} \left( \frac{A_{ji}x_j}{A_{ij}x_i + A_{ji}x_j} \right)^2$
Modèle de Margules (1 <sup>er</sup> ordre)	$RTx_1x_2(A_{12}x_1 + A_{21}x_2)$	$ A_{ij} + 2(A_{ji} - A_{ij})x_i x_j^2$

Ces modèles sont limités en général aux systèmes binaires.

Des modèles plus récents sont plus souvent employés, plus précis et surtout s'adaptent aux mélanges multicomposants en n'exigeant que des paramètres relatifs aux systèmes binaires. Ce sont les modèles décrits ci-après.

(2) *Les modèles fondés sur le concept de la composition locale*

Ces modèles considèrent la composition comme un concept local qui dépend de l'environnement. Selon ce concept, les molécules à l'échelle microscopique s'organisent en « cellules » dans lesquelles les compositions locales diffèrent, du fait des interactions à courte distance, des compositions globales dans le mélange.

Si on imagine par exemple un mélange binaire équimolaire dans lequel les interactions entre les molécules (1) et (2) sont plus « répulsives » que les interactions entre molécules (1) et (1) ou les interactions entre molécules (2) et (2). Les molécules formeront alors des « cellules » dans lesquelles les molécules de même nature vont tendre à se regrouper et exclure les molécules de nature différente : on a donc une composition locale de molécules (1) autour d'une molécule (1),  $x_{11}$  plus grande que la composition globale  $x_1$  dans le mélange. Par contre, la composition de molécules (2) autour d'une molécule (1),  $x_{21}$  est plus petite que la composition globale de molécules (2),  $x_2$ . La Figure III-20 illustre le concept de la composition locale :

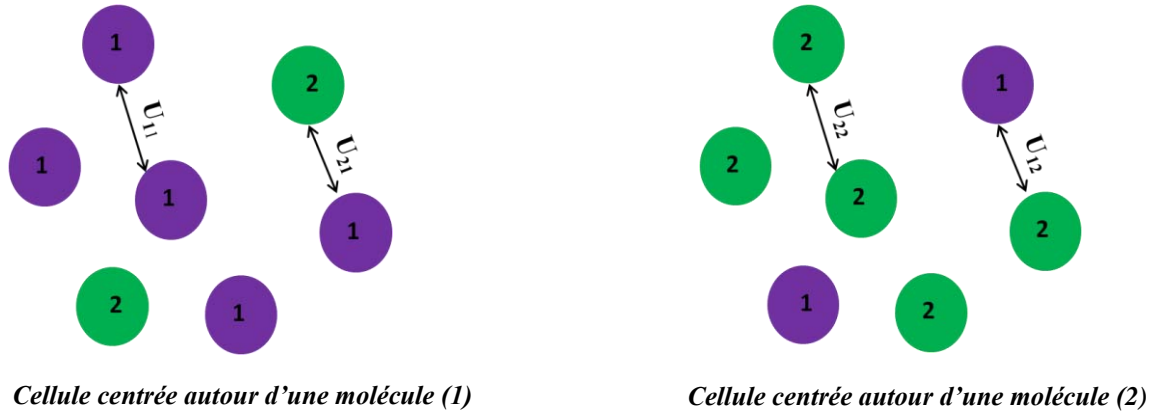


Figure III-20: Concept de la composition locale

Cette répartition non aléatoire des molécules dans chaque cellule est liée aux énergies d'interactions entre molécules. Dans la cellule centrée autour d'une molécule (1),  $U_{11}$  est le potentiel d'interaction entre deux molécules (1), et  $U_{21}$  le potentiel d'interaction entre une molécule (2) et une molécule (1) (on notera que  $U_{12} = U_{21}$ ) [16].

Ces modèles donnent de bons résultats pour la corrélation et les prédictions des déviations à l'idéalité de la phase liquide. Parmi ces modèles, on peut citer :

(a) Le modèle de Wilson

Proposé en 1964 [17], le modèle de Wilson n'exige que deux paramètres ajustables par système binaire (i et j) :  $\Lambda_{ij}$  et  $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$  ; l'énergie de Gibbs molaire d'excès,  $G^E$ , est donnée par :

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_{i=1}^n x_i \ln \left[ \sum_{j=1}^n \Lambda_{ij} x_j \right] \quad (\text{III-10})$$

On pose :  $\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left[ -\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right]$  et  $\Lambda_{ii} = 1 \forall i$ .

avec  $v_i$  : le volume molaire du constituant i, et  $\lambda_{ij}$  : l'énergie d'interaction intermoléculaire entre les constituants i et j.

L'expression du coefficient d'activité est donnée par :

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[ \sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right] - \sum_{k=1}^n \left[ \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{kj}} \right] \quad (\text{III-11})$$

Dans ce modèle, les interactions à courte distance ainsi que les orientations moléculaires non aléatoires, dues aux différences de taille des molécules et des forces intermoléculaires, sont

prises en compte. Ce modèle convient à l'étude de l'équilibre liquide vapeur et liquide liquide, cependant il est incapable de gérer toute immiscibilité partielle de la phase liquide.

(b) Le modèle NRTL (Non Random Two Liquids)

Proposé par Renon et Prausnitz en 1968[18], il repose sur l'expression de l'énergie interne du mélange en fonction du concept de compositions locales. Le coefficient d'activité pour un constituant  $i$  s'exprime par :

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum \frac{G_{ij} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_r \tau_{rj} G_{rj} x_r}{\sum_k G_{ki} x_k} \right) \quad (\text{III-12})$$

Avec  $\tau_{ij} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}$ ,  $g_{ji} = g_{ij}$  donc  $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$  et  $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \frac{\tau_{ji}}{RT})$ ;  $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$

Les paramètres  $\alpha_{ji}$ ,  $\tau_{ij}$ , et  $\tau_{ji}$  peuvent être obtenus à partir des données binaires des équilibres liquide vapeur. Le modèle NRTL permet également de traiter l'immiscibilité de deux liquides.

(c) Le modèle UNIQUAC

Proposé par Abrams et Prausnitz en 1975 [19], il fut amélioré par Maurer et Prausnitz en 1979 [20].

Le modèle UNIQUAC se base sur le modèle de réseau quasi chimique de Guggenheim [21]. Il est composé de deux parties, une partie combinatoire (« comb ») qui décrit la contribution entropique dominante et une partie résiduelle (« res ») qui est due principalement aux forces intermoléculaires responsables de l'enthalpie de mélange. La part combinatoire dépend de la composition  $x_i$ , de la taille et de la forme des molécules. Elle requiert uniquement des données relatives aux constituants purs tandis que la part résiduelle dépend en plus des forces entre molécules, prises en compte par les paramètres d'interaction binaire entre les composants  $i$  et  $j$  :  $\tau_{ij}$  et  $\tau_{ji}$ . Par conséquent, ce modèle comprend deux paramètres spécifiant chaque composant du mélange ( $r_i$ ,  $q_i$ ,  $r_j$ ,  $q_j$ ) et deux paramètres binaires pour chaque paire de composants ( $\tau_{ij}$  et  $\tau_{ji}$ ) soit au total 6 paramètres dans le cas d'un binaire. L'équation UNIQUAC pour les coefficients d'activité d'un constituant  $i$   $\gamma_i$  est :

$$\ln(\gamma_i) = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (\text{III-13})$$

où

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{III-14})$$

$$\ln \gamma_i^{res} = q_i [1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}}] \quad (\text{III-15})$$

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \text{ et } \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \text{ et } \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{III-16})$$

Dans ces équations,  $x_i$  est la fraction molaire du composé  $i$ ,  $z$  le nombre de coordination qui est fixé à 10. Les paramètres  $r_i$  et  $q_i$  sont des constantes moléculaires pour chaque composé pur  $i$ , relatives à sa taille, à sa surface géométrique externe et à sa surface géométrique d'interaction. Ils sont calculés à partir d'une méthode de contribution de groupes suggérée par Bondi [22] selon les équations :

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \text{ et } q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{III-17})$$

où  $v_k^{(i)}$  est un entier qui représente le nombre de groupes de type  $k$  dans la molécule  $i$ . Les paramètres  $R_k$  et  $Q_k$  sont obtenus respectivement à partir des volumes de Van der Waals  $V_{wk}$  et des surfaces de Van der Waals  $A_{wk}$  données par Bondi [22] :

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15,17} \text{ et } Q_k = \frac{A_{wk}}{2,5 \times 10^9} \quad (\text{III-18})$$

Le tableau III-12 regroupe les paramètres  $R_k$  et  $Q_k$  obtenus dans le cas des LI étudiés.

**Tableau III-12 : Valeurs  $R$  et  $Q$  des composés calculées à partir de Cosmo-RS**

LI	$R_k$	$Q_k$
PTMA-TFSI	11,788	9,630
PTMA-FSI	9,628	7,902
P <sub>14</sub> -TFSI	13,321	10,857
PIP <sub>14</sub> -TFSI	13,974	11,379
ACN	1,870	1,724

En ce qui nous concerne,  $R_k$  et  $Q_k$  sont calculés par le logiciel CosmothermX.  $\theta_i$  et  $\Phi_i$  sont respectivement les fractions superficielle et volumique des constituants purs.

Les deux paramètres d'interaction binaires  $\tau_{ij}$  et  $\tau_{ji}$  s'expriment en fonction des énergies d'interaction  $U_{ij}$  entre un composé  $i$  et un composé  $j$  et sont évalués par corrélation des données expérimentales.

$$\tau_{ij} = \text{Exp}\left(-\frac{\Delta U_{ij}}{RT}\right) = \text{Exp}\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right) \text{ et } \tau_{ji} = \text{Exp}\left(-\frac{\Delta U_{ji}}{RT}\right) = \text{Exp}\left(-\frac{a_{ji}}{T}\right) \quad (\text{III-19})$$

avec  $U_{ij} = U_{ji}$  et  $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$ .

Ainsi pour déterminer  $\tau_{ij}$  et  $\tau_{ji}$ , il faut estimer  $a_{ij}$  et  $a_{ji}$  en utilisant la méthode du simplex en mathématiques statistiques [23]. Cette méthode consiste à minimiser la fonction objective S.

$$S = 100 \sum_1^N \left| \frac{\frac{P_{cal}^{vap} - P_{exp}^{vap}}{P_{cal}^{vap}}}{N} \right| \quad (\text{III-20})$$

où  $P_{cal}^{vap}$  est la pression de vapeur calculée à l'aide de UNIQUAC,  $P_{exp}^{vap}$  la pression de vapeur expérimentale et N le nombre de données expérimentales.

### ***b) Les modèles prédictifs***

Il s'agit du modèle COSMO (COnductor like Screening MOdel) basé essentiellement sur des calculs de chimie quantique (thermostatistique) reliant les structures des composés étudiés à leurs propriétés thermodynamiques. En 1995, Klamt [24] a proposé pour les équilibres de phase un modèle thermodynamique prédictif basé sur des calculs de chimie quantique : le modèle COSMO-RS (COnductor like Screening MOdel for Real Solvent). Ce modèle permet de prédire les propriétés thermodynamiques de composés purs ou de leurs mélanges avec d'autres fluides sans pour autant nécessiter la connaissance au préalable de données expérimentales. Les calculs exigés par COSMO-RS sont obtenus grâce aux logiciels de mécanique quantique tels que TURBOMOLE [25], MOPAC [26] et GAUSSIAN [27]. Dans cette partie, ce sont les logiciels TURBOMOLE et GAUSSIAN qui sont utilisés.

Dans ce modèle, l'ensemble des molécules de solvant est considéré comme un continuum diélectrique qui agit sur la molécule de soluté (interactions électrostatiques). Pour ce faire, les structures des molécules sont générées en minimisant leur énergie à l'aide du logiciel de chimie quantique GAUSSIAN 03-D1. La méthode Hartree Fock (Restrictive Hartree Fock : RHF) est utilisée dans un premier temps pour une première estimation de la géométrie d'équilibre. Les structures Hartree Fock sont ensuite utilisées comme données d'entrée pour une optimisation entière de la molécule à l'aide de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) en utilisant la fonctionnelle B3LYP [28] avec la valence triple- $\zeta$  polarisée (TZVP) comme « basis set ».



## 2. Mesure et prédiction de la pression de vapeur saturante des mélanges liquide ionique/acétonitrile

Les pressions de vapeur saturante des mélanges liquide ionique/acétonitrile sont mesurées à pression atmosphérique et à température ambiante.

### a) Principe de mesure de pression de vapeur saturante

L'appareil développé au laboratoire a été conçu pour déterminer les tensions de vapeur, en fonction de la composition à température ambiante à partir d'équilibres liquide-vapeur obtenus avec des mesures PVT (pression volume température). Le principe de la mesure réside en la mise en contact, à température et volume constants, de quantités connues d'espèces moléculaires avec la mesure de la pression et de la température d'équilibre. A une température donnée et pour chaque composition, la pression s'équilibre quand la composition de mélange correspond à une situation d'équilibre liquide-vapeur. Le principe de mesure est illustré dans la Figure III-21.

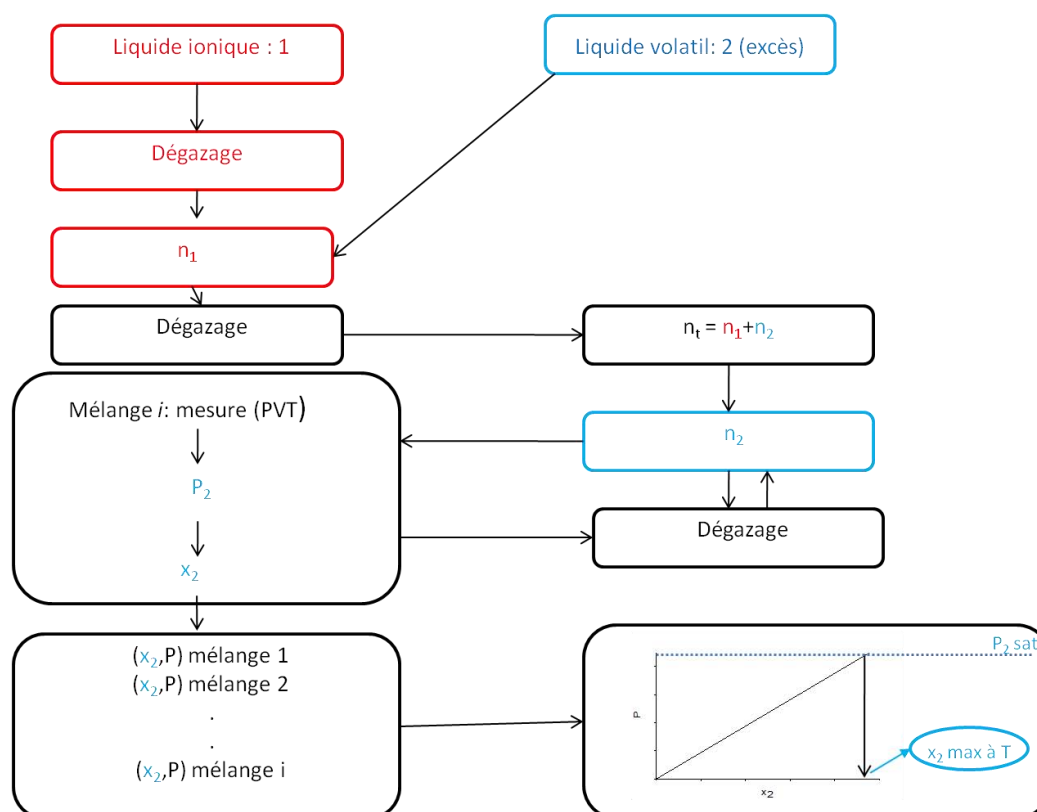


Figure III-21 : Schématisation du principe de mesure des tensions de vapeur par la méthode PVT.

L'installation expérimentale utilisée durant l'ensemble des mesures liquide-vapeur est représentée par la Figure III-22. Le dispositif expérimental est constitué d'une partie mesure au niveau de laquelle se fait la mise en contact des liquides et d'une partie permettant la mise sous vide de l'installation. Ces deux parties sont séparées par la vanne V3. La partie mesure est constituée d'une cellule d'équilibre (CE), d'un manomètre (M) (incertitude  $\pm 1 \times 10^{-4}$  bar), d'une vanne V1 et d'une connexion mobile C1. La vanne V1 permet d'isoler la cellule d'équilibre du reste de la partie de mesure. La connexion mobile C1 permet de déplacer la cellule d'équilibre. Cette condition est essentielle pour l'introduction dans la cellule d'équilibre de l'espèce moléculaire (quantité connue de gaz, de liquide ...).

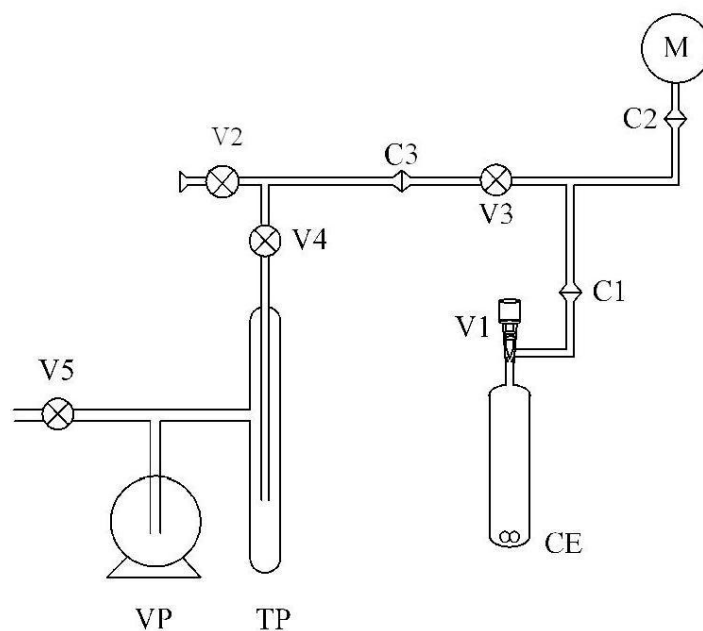


Figure III-22 : Dispositif expérimental de mesure des équilibres liquide-vapeur. VP : pompe à vide ; TP : piège froid ; M : manomètre de précision ; CE : cellule d'équilibre ; Vi : vannes à piston ; Ci : connexion rotulex.

La détermination de la pression de vapeur des mélanges étudiés s'effectue en plusieurs étapes : Chaque pesée a été effectuée dans une balance précise à  $\pm 1 \times 10^{-4}$  g. La première étape consiste à préparer précisément la quantité de liquide ionique par pesée dans la cellule d'équilibre (qui a été au préalable dégazée). La cellule d'équilibre est alors connectée à la partie de mesure du dispositif expérimental au niveau de la connexion mobile C1 et elle est mise sous vide afin de débarrasser le LI de toute impureté éventuelle. L'installation est ensuite mise sous vide aussi. De l'acétonitrile en excès est ensuite rajouté dans la cellule d'équilibre qui est alors gelé (pour éviter l'évaporation de ACN lors du dégazage) à l'aide d'azote liquide

puis mise sous vide. Finalement, par différence de pesée, on obtient la fraction molaire en ACN de départ. L'ouverture de la vanne V1 (la vanne V3 étant fermée) permet alors de mesurer, à l'aide du manomètre, la pression de vapeur du mélange étudié. Les fractions molaires en ACN sont obtenues au fur et à mesure que la cellule d'équilibre est dégazée (départ de ACN). Pour chaque composition, la pression de vapeur et la température sont ainsi enregistrées jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint (cf. Figure III-21).

## b) Résultats

### (1) *Loi de Raoult et conséquences*

La loi de Raoult stipule que à température constante la pression de vapeur partielle d'un constituant  $i$  dans une solution idéale est proportionnelle à sa fraction molaire  $x_i$  dans la solution et à sa pression de vapeur  $P_i^*$  quand il est pur, ainsi :

$$P_i = x_i \times P_i^* \quad (\text{III-21})$$

Cependant, rares sont les solutions qui se comportent idéalement, ainsi la pression de vapeur déterminée expérimentalement (pression réelle) est différente de la pression idéale. Le comportement des solutions non idéales est décrit en modifiant la loi de Raoult et en introduisant un paramètre supplémentaire : le coefficient d'activité  $\gamma$  :

$$P_i = \gamma_i \times x_i \times P_i^* \quad (\text{III-22})$$

- $\gamma_i = 1$ , la solution est idéale, les interactions intermoléculaires entre les différents constituants sont identiques : cas n°1 (cf. Figure III-23).
- $\gamma_i > 1$ , la pression de vapeur du constituant dans la solution est plus grande, la déviation par rapport à la loi de Raoult est positive, ce qui signifie que les interactions moléculaires entre les constituants 1 et 2 dans une solution sont plus faibles que celles entre 1 et 1 et (2 et 2) (cas n°2).
- $\gamma_i < 1$ , la pression de vapeur du constituant dans la solution est plus faible, la déviation par rapport à la loi de Raoult est négative, les molécules sont plus « tenues » en solution et peuvent plus difficilement s'échapper en phase vapeur (cas n°3).

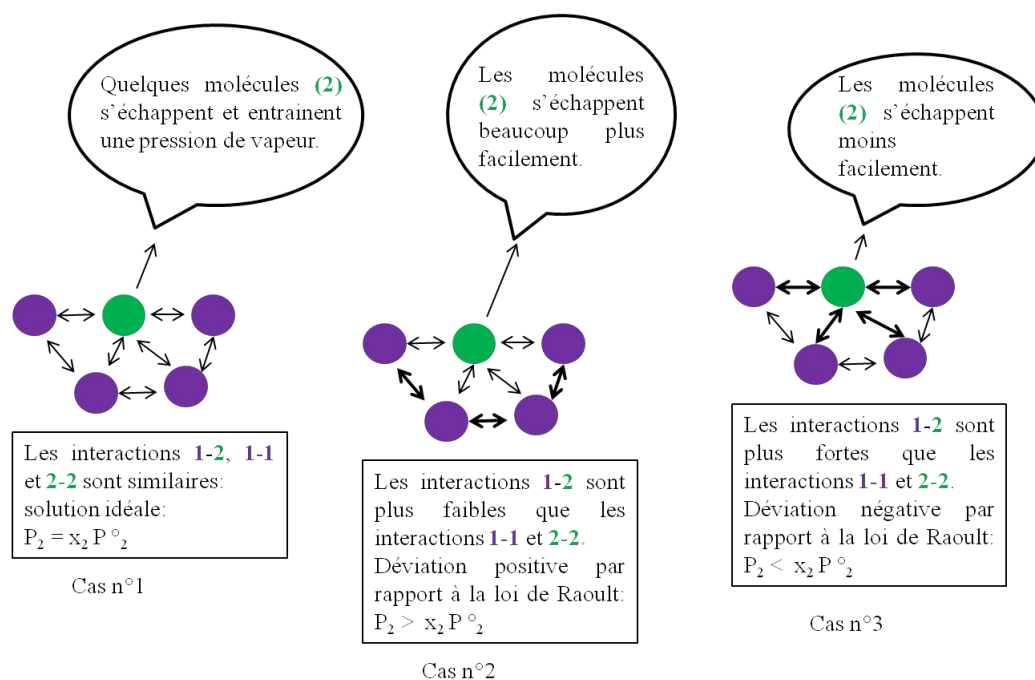


Figure III-23 : Schématisation de la loi de Raoult et de ses déviations

Les tensions de vapeurs des mélanges LI/ACN sont mesurées à température ambiante et à pression atmosphérique. La Figure III-24 représente les courbes de pression de vapeur saturante obtenues par comparaison à la loi de Raoult pour les différents LI.

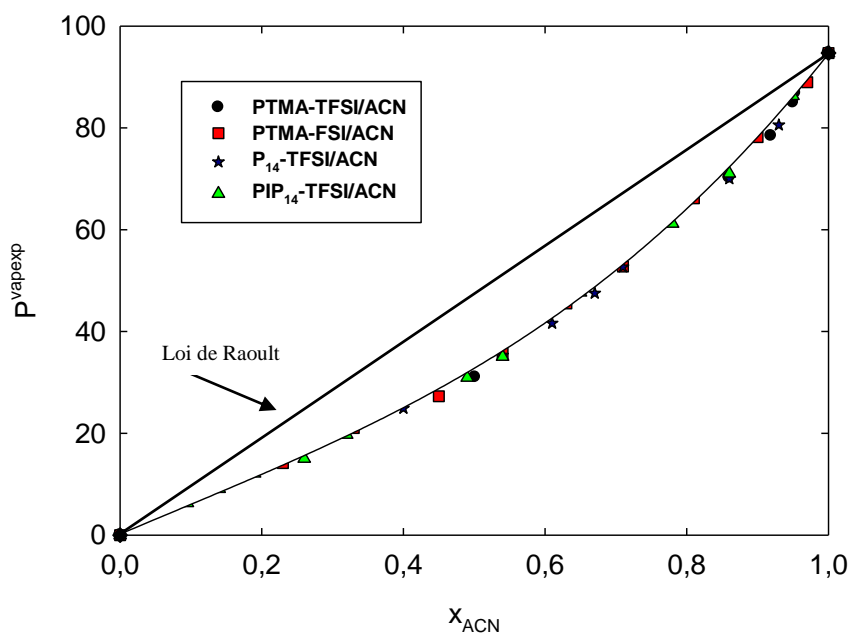


Figure III-24 : Représentation des pressions de vapeur saturante  $p^{vap}$  des mélanges LI+ACN en fonction de la fraction molaire en acétonitrile,  $x_{ACN}$

On observe une déviation négative par rapport à la loi de Raoult qui a pour conséquence des interactions fortes entre le liquide ionique et l'acétonitrile (cas n°3 de la Figure III-23). En effet, les interactions soluté-solvant sont plus fortes que les interactions soluté-soluté, un constat rejoignant les volumes molaires d'excès négatifs ( partie B) observés dans ces mélanges. De plus, les liquides ioniques ont des valeurs de pression de vapeur relativement très proches.

(2) *Détermination des coefficients d'activité et de l'enthalpie libre d'excès par la méthode UNIQUAC*

A l'aide des valeurs de pression de vapeur saturante et des équations UNIQUAC, les paramètres d'interaction binaire  $\tau_{ij}$  et  $\tau_{ji}$ , ainsi que les coefficients d'activité pour chaque système sont déterminés. Les paramètres d'interaction binaire sont regroupés dans le tableau III-13.

*Tableau III-13 : Paramètres d'interaction binaire  $\tau_{ij}$  et  $\tau_{ji}$ .*

	$\tau_{ij}$	$\tau_{ji}$
PTMA-TFSI/ACN	-44,1651	45,2314
PTMA-FSI/ACN	-85,9967	109,6658
P <sub>14</sub> <sup>-</sup> -TFSI/ACN	-57,5208	84,1429
PIP <sub>14</sub> <sup>-</sup> -TFSI/ACN	137,4521	-52,8679

On constate que pour les mélanges PTMA-TFSI/ACN,  $\tau_{ij}$  et  $\tau_{ji}$  sont proches en valeur absolue. En effet,  $\tau_{ij}$  et  $\tau_{ji}$  sont des couples de valeurs qui dépendent l'une de l'autre, ce sont des « vallées » de valeur qui sont d'habitude de signe opposé (interactions opposées) et sont le plus proche possible. Ainsi la corrélation se fait de sorte à avoir ces deux paramètres le plus proche possible.

La Figure III-25 représente l'évolution de  $\ln(\gamma_{ACN})$  en fonction de  $1000/T$  pour les quatre systèmes.

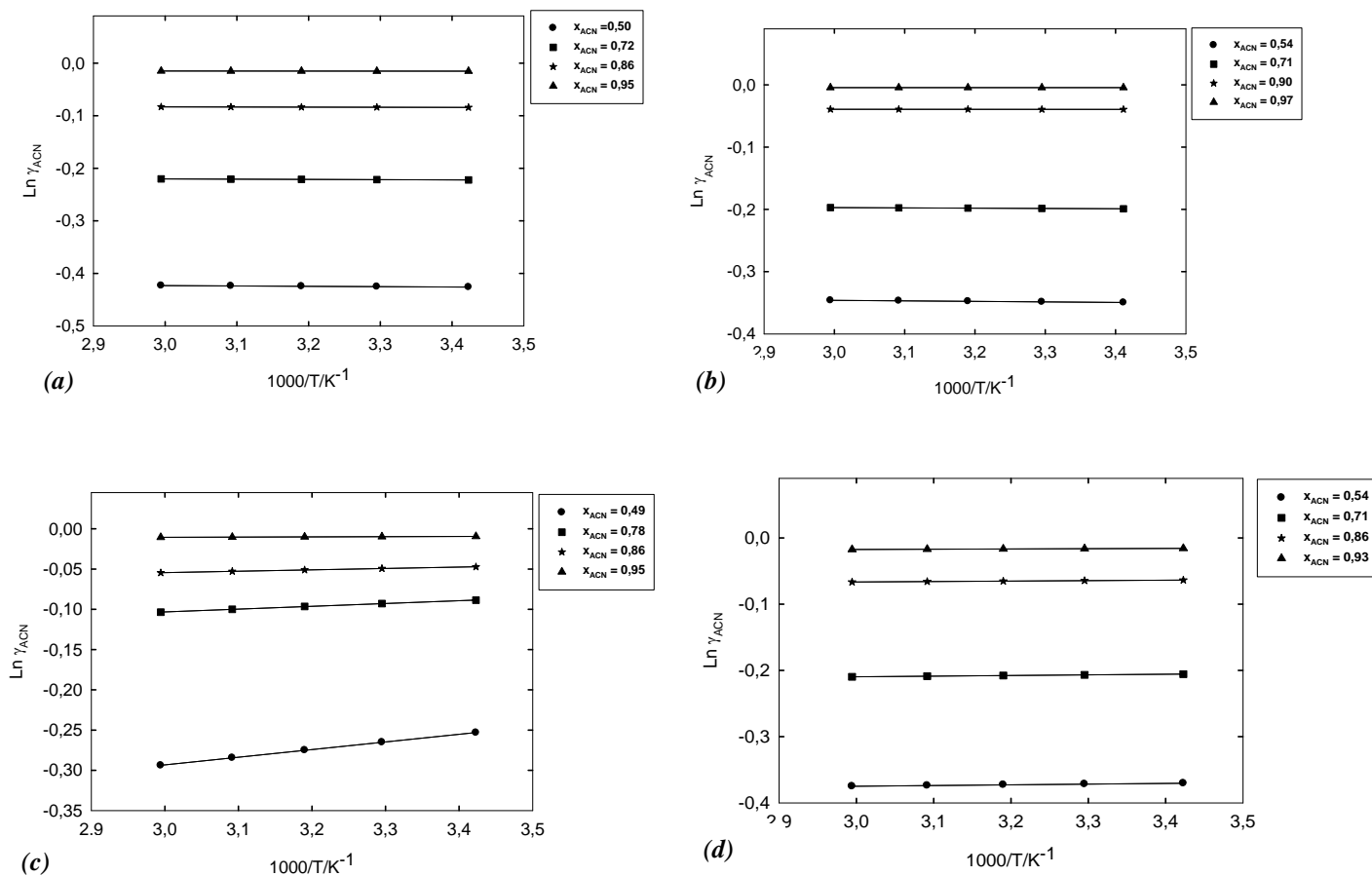


Figure III-25 : Variation de  $\ln(\gamma_{ACN})$  en fonction de la température pour (a) PTMA-TFSI/ACN ; (b) PTMA-FSI/ACN ; (c) PIP<sub>14</sub>-TFSI/ACN et (d) P<sub>14</sub>-TFSI/ACN.

On remarque que de façon générale  $\ln(\gamma_{ACN})$  augmente avec la fraction molaire en acétonitrile  $x_{ACN}$ . De plus, dans le cas des systèmes PTMA-TFSI/ACN et PTMA-FSI/ACN,  $\ln(\gamma_{ACN})$  diminue très légèrement avec la température alors que dans le cas des systèmes P<sub>14</sub>-TFSI/ACN et PIP<sub>14</sub>-TFSI/ACN,  $\ln(\gamma_{ACN})$  augmente avec la température. L'effet de la température est plus prononcée dans les mélanges PIP<sub>14</sub>-TFSI/ACN et ce d'autant plus que la teneur en ACN est faible.

A partir des valeurs de  $\gamma_{ACN}$ , les pressions de vapeur saturante sont calculées et comparées à celles obtenues par l'expérience. La Figure III-26 regroupe les courbes obtenues pour chaque système :

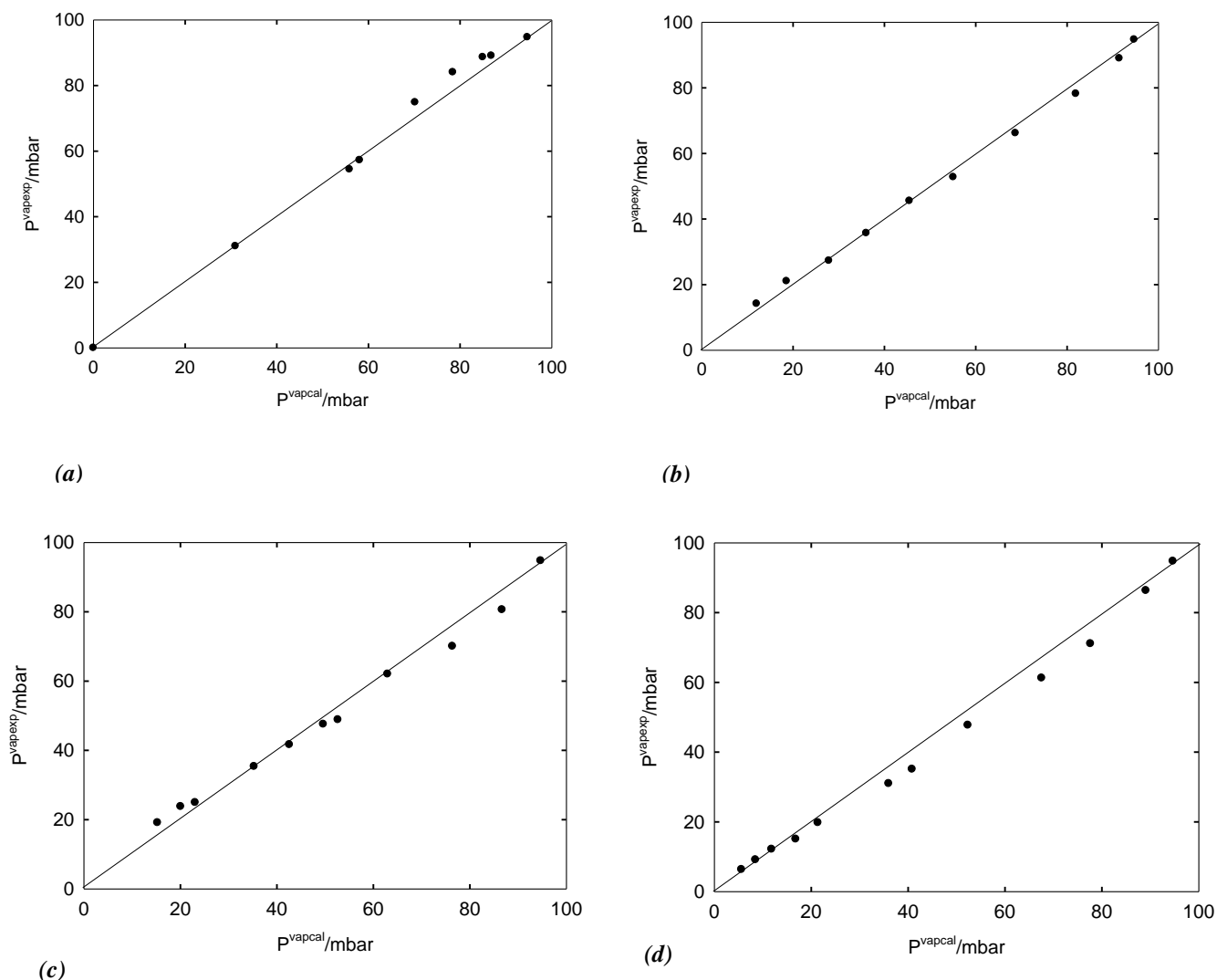


Figure III-26 : Comparaison des pressions de vapeur saturantes expérimentales et calculées ; (a) PTMA-TFSI/ACN ; (b) PTMA-FSI/ACN ; (c) P<sub>14</sub>-TFSI/ACN et (d) PIP<sub>14</sub>-TFSI/ACN.

D'après les résultats de la Figure III-26, les pressions de vapeur saturante calculées sont très proches des pressions de vapeur saturante expérimentales. La déviations maximale observée entre ces deux pressions est de 14,2% pour PIP<sub>14</sub>-TFSI/ACN ; 8,4% pour P<sub>14</sub>-TFSI/ACN 6,7% pour PTMA-TFSI/ACN et seulement 4,6% pour PTMA-FSI/ACN. Le modèle semi-prédictif UNIQUAC permet donc d'avoir une bonne estimation des grandeurs thermodynamiques d'un système. L'enthalpie libre d'excès est ainsi déterminée pour chaque système et est représentée sur la Figure III-27 en fonction de la fraction molaire en acétonitrile.

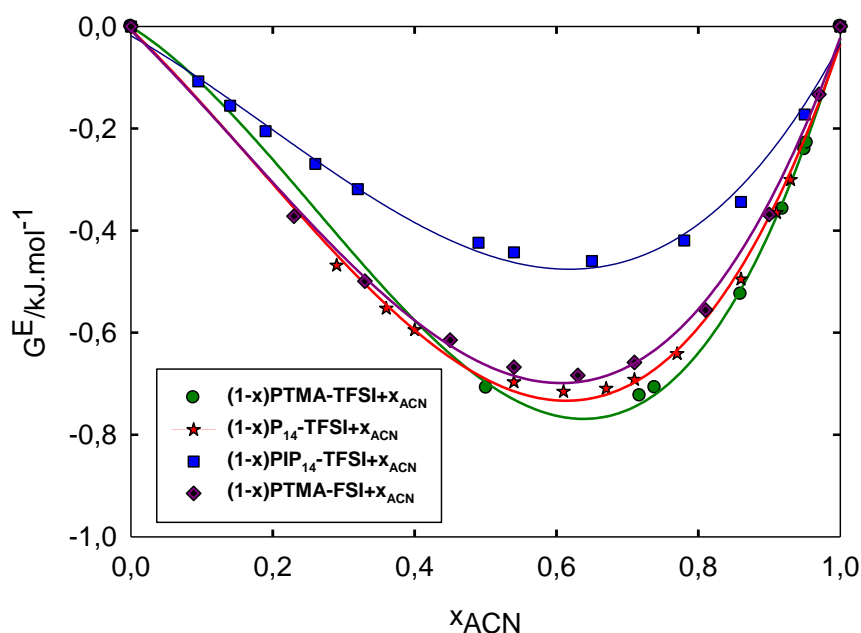


Figure III-27 : Evolution de l'enthalpie libre  $G^E$  en fonction de la fraction molaire en acétonitrile des mélanges LI/ACN.

L'énergie libre d'excès est négative pour tous les mélanges LI/ACN montrant donc des interactions favorables entre les molécules d'acétonitrile et les molécules de liquide ionique. L'ajout de ACN entraîne une diminution de l'enthalpie libre d'excès dans le milieu qui atteint une valeur minimale  $x_{ACN}$  comprise dans l'intervalle  $0,6 < x_{ACN} < 0,8$ . Cette diminution est plus marquée dans le cas de PTMA-TFSI/ACN qui présente alors des valeurs de  $G^E$  plus négatives. Dans le cas de PIP<sub>14</sub>-TFSI/ACN, les valeurs de  $G^E$  sont moins négatives. Ainsi PTMA-TFSI est moins perturbé en présence de ACN contrairement à PIP<sub>14</sub>-TFSI. Cela est en accord avec la structure moins encombrante de son cation PTMA<sup>+</sup> présentant avec ACN des interactions ion/dipôle plus importantes. En revanche le cation PIP<sub>14</sub><sup>+</sup> présente des interactions ion/dipôle moins fortes avec ACN en raison de sa taille plus encombrante. De même en se basant sur la structure géométrique du cation P<sub>14</sub><sup>+</sup> plus proche de celle de PIP<sub>14</sub><sup>+</sup> que de PTMA<sup>+</sup>, les valeurs de  $G^E$  de P<sub>14</sub>-TFSI/ACN devraient se situer en dessous de celles de P<sub>14</sub>-TFSI/ACN, ce qui est le cas ici. D'autre part, le fait de substituer l'anion TFSI<sup>-</sup> par l'anion FSI<sup>-</sup> augmente  $G^E$  laissant présumer d'une moins grande solvation de FSI<sup>-</sup> par rapport à TFSI<sup>-</sup>, certainement en raison des effets attracteurs inductifs moins prononcés dans le cas de -F que dans le cas de -CF<sub>3</sub> limitant ainsi les interactions ion-dipôle entre FSI<sup>-</sup> et ACN.



Par ailleurs, la Figure III-28 montre que une augmentation de la température dans le milieu LI/ACN entraîne une augmentation de l'enthalpie libre d'excès (en valeur absolue)), ce qui est en accord avec l'équation III-9. En effet, lorsque la température augmente, les molécules bougent beaucoup plus favorisant la rencontre LI/ACN et donc les interactions LI/ACN.

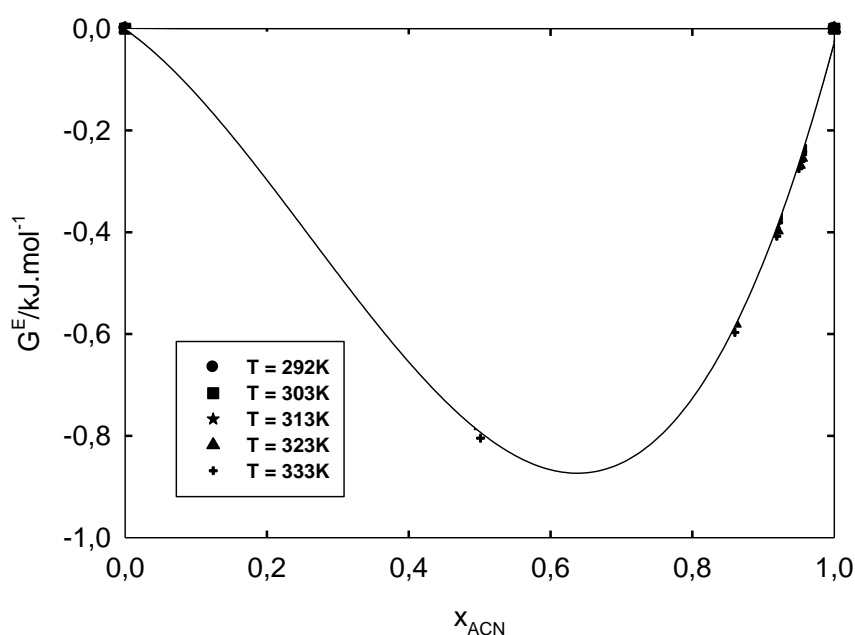


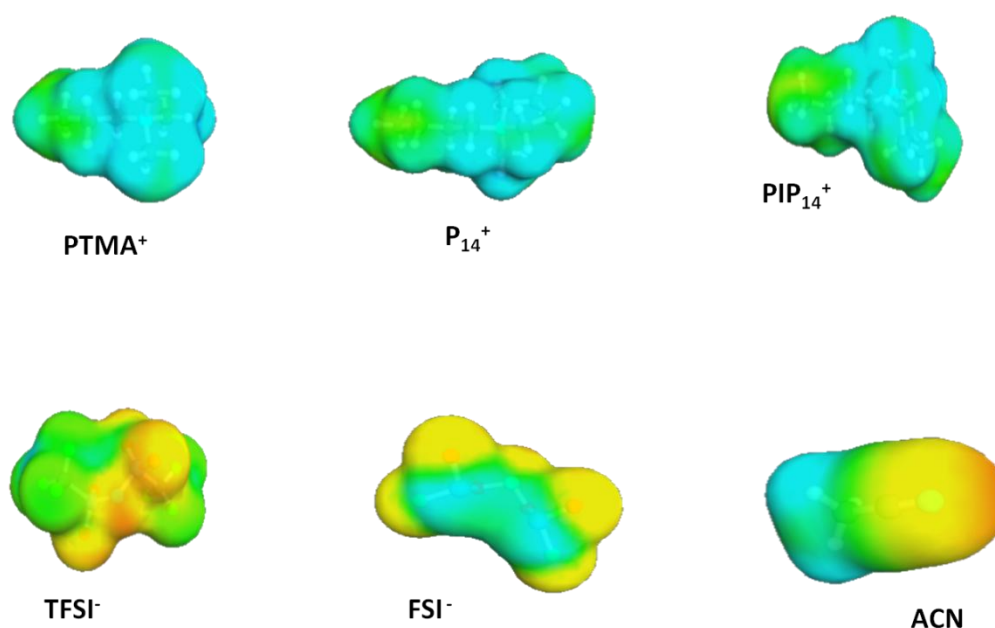
Figure III-28 : Variation de l'enthalpie libre d'excès  $G^E$  avec la température des mélanges PTMA-TFSI/ACN

UNIQUAC a permis de déterminer l'enthalpie libre d'excès ainsi que sa variation en fonction de la fraction molaire en acétonitrile et de la température dans les mélanges LI/ACN. Il a été observé que les interactions LI/ACN sont plus fortes que les interactions LI/LI et ACN/ACN.

Cependant, afin de faire une étude thermodynamique complète des mélanges, il est nécessaire d'avoir accès à l'enthalpie d'excès et à l'entropie d'excès, pour cela, le modèle Cosmo-RS est utilisé.

### 3. Détermination des grandeurs d'excès ( $G^E$ , $H^E$ , $S^E/R$ ) par la méthode Cosmo-RS

La Figure III-29 donne la densité électronique des ions des liquides ioniques et de ACN après minimisation de leur énergie électronique par GAUSSIAN 03-D1.



*Figure III-29 : Densité électronique des ions des liquides ioniques et de l'acétonitrile*

A partir du programme CosmothermX de Cosmo-RS, les propriétés thermodynamiques des mélanges LI/ACN sont prédites à 292,15K. Les pressions de vapeur saturante prédites par Cosmo-RS sont comparées aux pressions de vapeur expérimentales dans le cas du mélange PTMA-TFSI/ACN. La Figure III-30 montre que les pressions de vapeur saturante prédites par Cosmo-RS ne sont pas éloignées des pressions expérimentales. La déviation négative par rapport à la loi de Raoult est suivie. L'écart entre les valeurs de pression de vapeur saturante de CosmothermX et les valeurs de pression de vapeur saturante expérimentales est de 7,1% (on rappelle que cet écart est de 6,7% avec UNIQUAC). Ainsi CosmothermX sur la base unique des structures électroniques des ions, permet d'avoir une bonne estimation du comportement des mélanges.

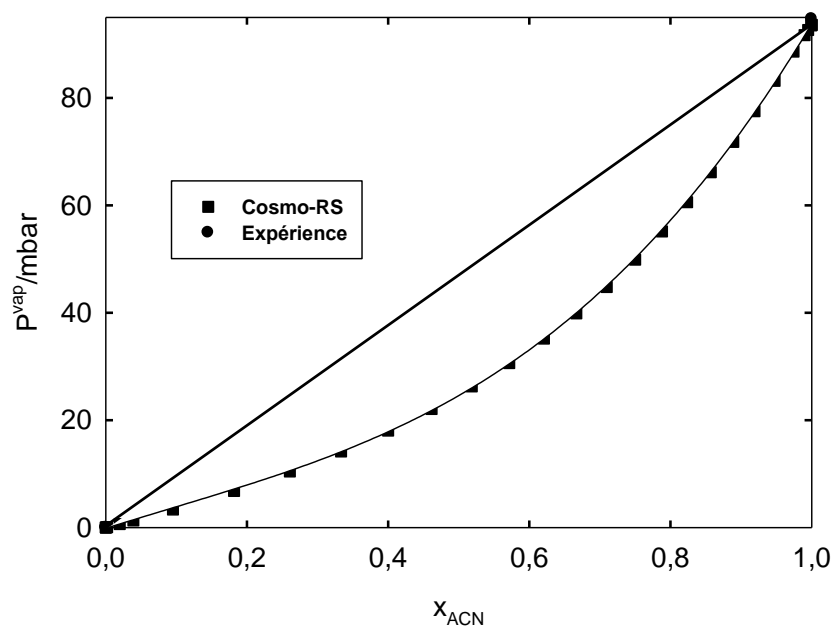


Figure III-30 : Pressions de vapeur saturante du mélange PTMA-TFSI/ACN à 292.15 K en fonction de la fraction molaire en ACN par Cosmo-RS et par l'expérience.

La variation de  $G^E$  prédite par le modèle Cosmo-RS en fonction de la fraction molaire en acétonitrile des mélanges est représentée sur la Figure III-31.

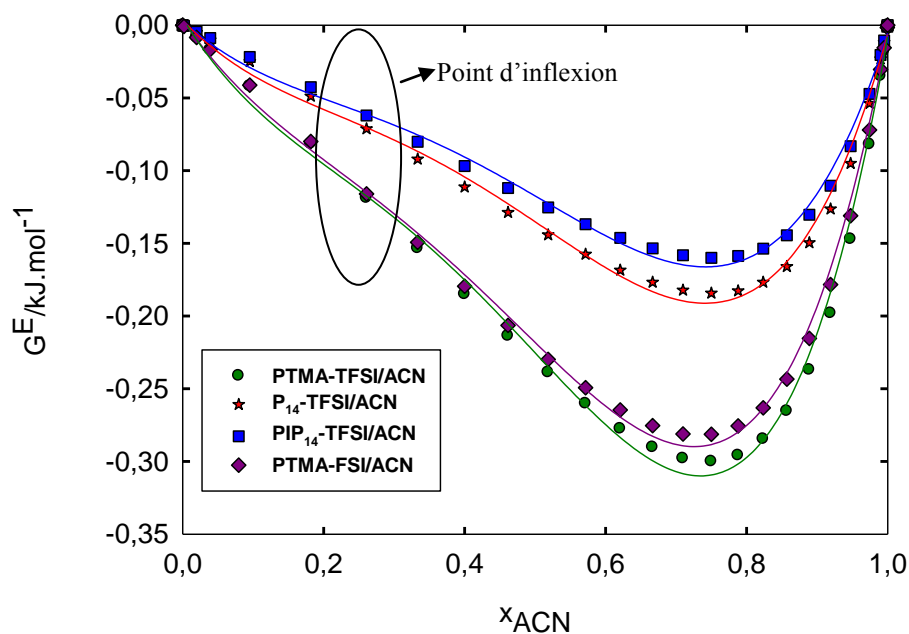


Figure III-31 : Comparaison de  $G^E$  des mélanges LI/ACN prédites par Cosmo-RS

Comme attendu l'enthalpie libre d'excès est négative. Le mélange PTMA-TFSI/ACN présente des valeurs de  $G^E$  plus négatives que les autres mélanges et le mélange PIP<sub>14</sub>-TFSI/ACN présente des valeurs de  $G^E$  moins négatives mais par comparaison avec UNIQUAC (cf. Figure III-27), le comportement de PTMA-FSI en présence de ACN se rapproche davantage de celui de son homologue PTMA-TFSI. Le même constat est observé pour les ammoniums cycliques P<sub>14</sub><sup>+</sup> et PIP<sub>14</sub><sup>+</sup>. Ce qui est en accord avec les phénomènes de solvation liés à la taille des ions et à la délocalisation des charges.

L'évolution de l'enthalpie d'excès est également représentée sur la Figure III-32.

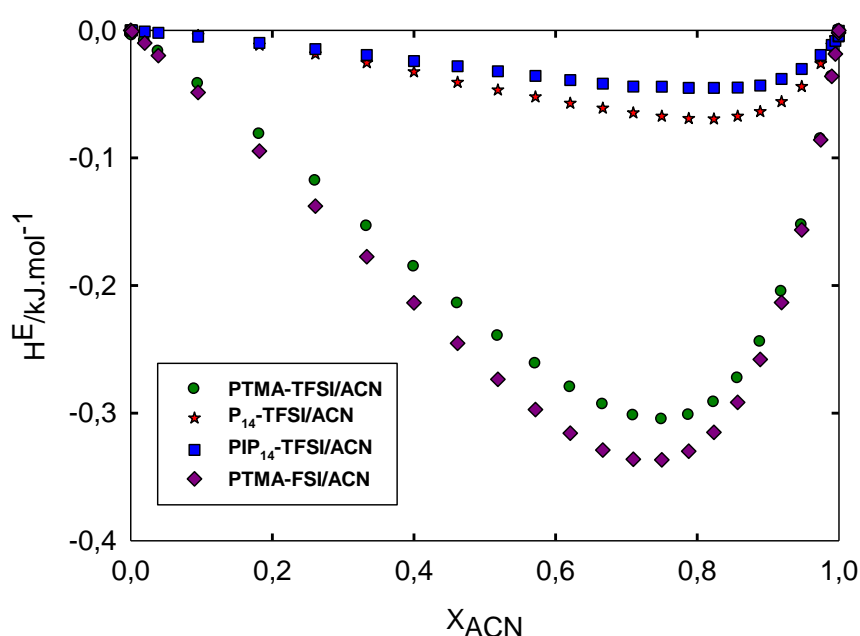


Figure III-32 : Comparaison de  $H^E$  des mélanges LI/ACN par Cosmo-RS

La Figure III-32 montre que l'enthalpie d'excès du mélange, qui est égale à l'enthalpie du mélange réel (l'enthalpie du mélange idéale est nulle) est négative dans tout le domaine de composition et pour tous les mélanges. L'ajout de ACN dans le LI est donc un processus exothermique. De plus dans le cas de P<sub>14</sub>-TFSI et de PIP<sub>14</sub>-TFSI, l'ajout de ACN fait varier très faiblement l'enthalpie d'excès au départ qui diminue légèrement et atteint une valeur minimale à environ 75% en ACN avant de remonter ce qui est proche des valeurs reportées par Nebig et al. [29] qui ont trouvé des enthalpies d'excès négatives sur les mélanges HMIm (1-hexyl-3 methylimidazolium)-TFSI /acétone, HMIm-TFSI/butanone et HMIm-TFSI/3-pentanone avec des valeurs minimales autour de 70%.

Grâce aux valeurs d'énergie libre d'excès et d'enthalpie d'excès, il est possible d'étudier les contributions enthalpiques ou entropiques dans les mélanges (interaction et réorganisation de la phase liquide en présence de ACN). La Figure III-33 représente la forme sans dimension de l'équation reliant  $G^E$ ,  $H^E$  et  $S^E$  comme suggérée par Smith et al. [30], selon l'équation III-23.

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{H^E}{RT} - \frac{S^E}{R} \quad (\text{III-23})$$

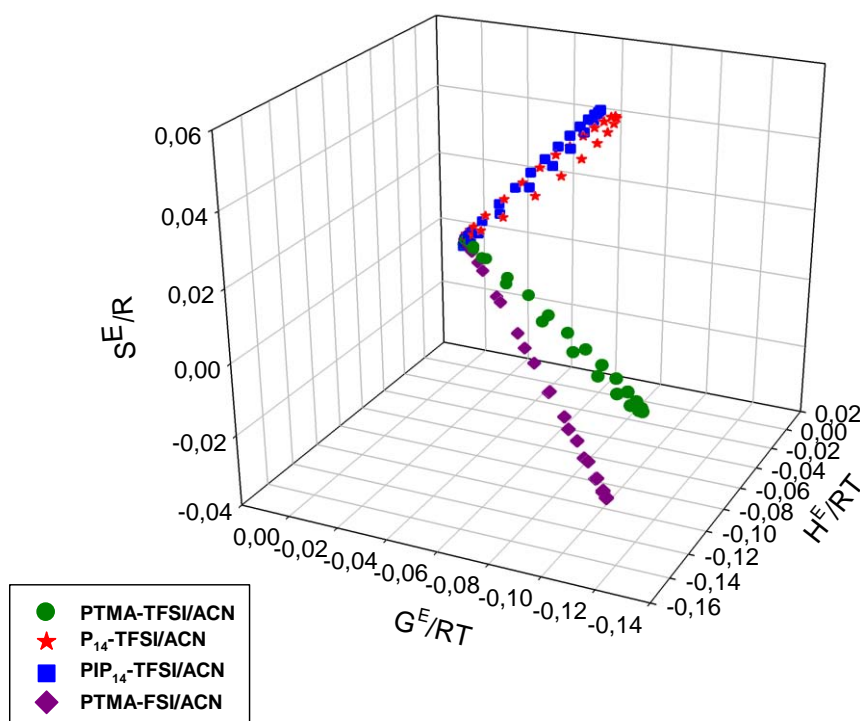


Figure III-33 : Comparaison des entropies d'excès  $S^E$  des mélanges.

Deux régions peuvent être identifiées dans le diagramme correspondant aux différentes indications des propriétés d'excès comme proposées à l'origine par Abbott et al. [31]. Dans le cas des mélanges PIP<sub>14</sub>-TFSI/ACN et P<sub>14</sub>-TFSI/ACN,  $S^E/R > 0$ , (on augmente le désordre dans le système), le terme entropique lié à la structure des mélanges détermine l'énergie d'excès de Gibbs alors que dans le cas des mélanges PTMA-TFSI et PTMA-FSI,  $S^E/R < 0$ , c'est l'enthalpie qui gouverne le système (on diminue le désordre dans le système). Cette différence de comportement peut s'expliquer par la structure des cations. En effet, les cations pyrrolidinium et piperidinium sont cycliques et encombrants. L'ajout de ACN dans

ces milieux déstructure le réseau très facilement, ce qui entraîne des limites d'inflammabilité plus basses des mélanges correspondants (70% en ACN).

#### 4. Détermination des variations d'enthalpies d'excès de mélange par mesure des capacités calorifiques d'excès.

Les capacités calorifiques des différents mélanges LI/ACN ( $C_p^m$ ) sont mesurées à l'aide d'un microcalorimètre DSC III evo. de chez Setaram (cf. annexe 5) entre 293,15K et 298,15K à 0,2K/min. Ces mesures ont été réalisées au E. Hala. Laboratory of Thermodynamics de Prague (République Tchèque).

La capacité calorifique d'excès ( $C_p^E$ ) représente la différence entre la capacité calorifique du mélange et la somme des capacités calorifiques relatives à chaque constituant ( $x_i C_p^i$ ) soit :

$$C_p^E = C_p^m - [(x_1 \times C_p^1) + (x_2 \times C_p^2)] = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 \quad (\text{III-24})$$

où  $A_0$ ,  $A_1$  et  $A_2$  représentent les paramètres d'ajustement du graphe  $C_p^E = f(T)$ . Ces paramètres dans le cas de PTMA-TFSI sont regroupés dans le tableau III-14.

**Tableau III-14 : Paramètres d'ajustement  $A_0$ ,  $A_1$ , et  $A_2$  relatifs au mélange PTMA-TFSI/ACN**

$x_{\text{PTMA-TFSI}}$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$R^2$
0,08985	434,7800	-3,0402	0,0053	0,9999
0,15315	702,1800	-4,8402	0,0083	0,9996
0,46803	2328,7000	-15,7430	0,0266	0,9912
0,70791	661,8300	-4,4444	0,0075	0,8985

La Figure III-34 représente les courbes de variation de  $C_p^E$  en fonction de la température.

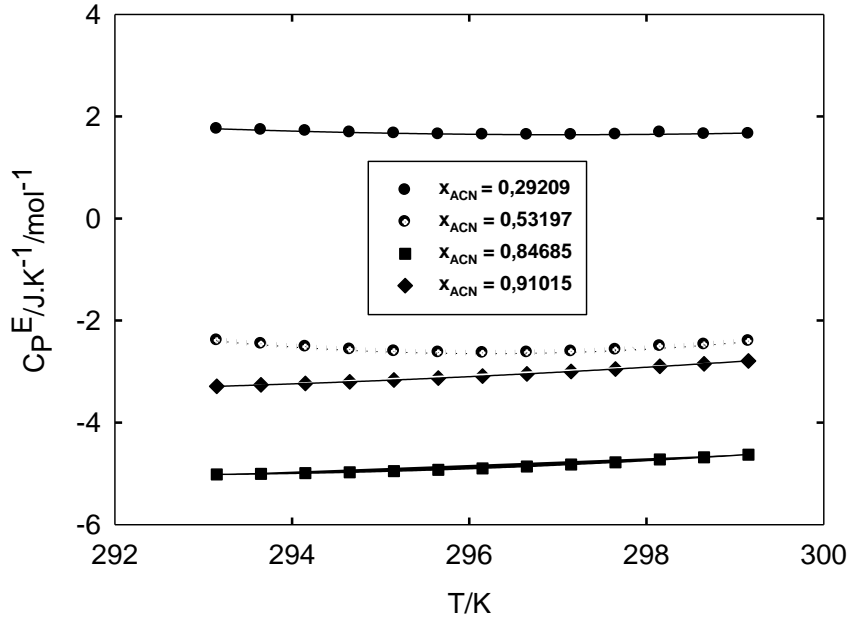


Figure III-34 : Evolution de  $C_p^E$  du mélange PTMA-TFSI/ACN en fonction de  $T$

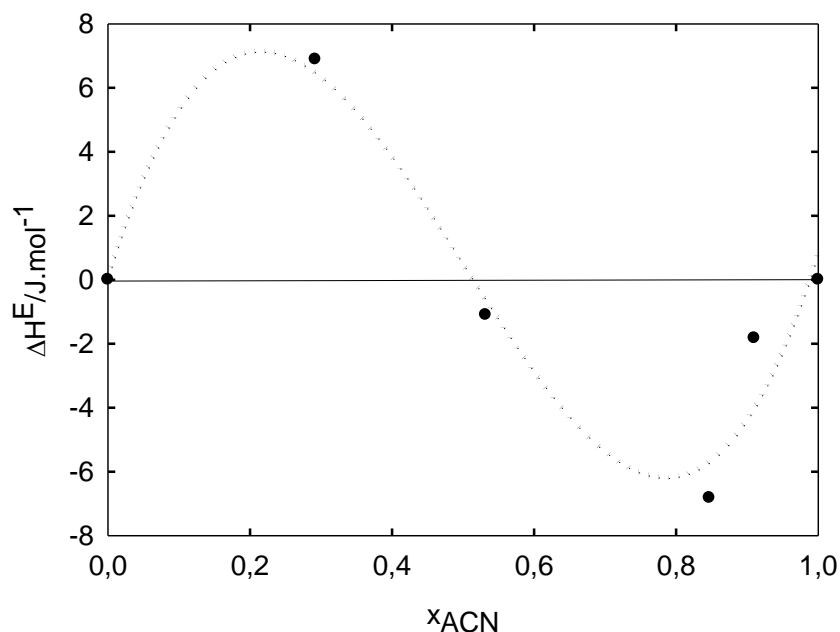
$C_p^E < 0$  pour toutes les fractions molaires à l'exception de  $x_{ACN} = 0,29209$  (cf. Figure III-31 : point d'inflexion). Le mélange serait moins favorable ou moins enthalpique à cette teneur. De plus,  $C_p^E$  augmente légèrement avec la température pour  $x_{ACN} = 0,91015$  et  $x_{ACN} = 0,84685$  et diminue légèrement avec la température pour  $x_{ACN} = 0,29209$ . Pour  $x_{ACN} = 0,53197$ ,  $C_p^E$  diminue jusqu'à  $T = 296,15K$  puis augmente.

A partir de l'expression de  $C_p^E$  (cf. équation III-24), il est possible de calculer la variation d'enthalpie d'excès ( $\Delta H^E$ ) par rapport à une température de référence ( $T_{ref} = 293,15K$ ) :

$$\Delta H^E = \int_{T_{ref}}^T C_p^E dT = \Delta H^{mel} - \Delta H^{id} \quad (III-25)$$

où  $\Delta H^{mel}$  : la variation d'enthalpie du mélange réel et  $\Delta H^{id}$  : la variation d'enthalpie du mélange idéal or  $\Delta H^{id} = 0$  donc  $\Delta H^E = \Delta H^{mel}$ .

La courbe d'évolution de la variation d'enthalpie d'excès  $\Delta H^E$  en fonction de  $x_{ACN}$  dans le cas de PTMA-TFSI est représentée sur la Figure III-35.



**Figure III-35 : Evolution de  $\Delta H^E$  pour les mélanges PTMA-TFSI/ACN en fonction de  $x_{ACN}$**

Comme nous pouvons le constater, la courbe obtenue est une courbe en S :  $\Delta H^E$  est positive dans le domaine de composition  $0 < x_{ACN} < 0,5$  et négative lorsque  $0,5 < x_{ACN} < 1$ . Ainsi l'ajout de ACN dans le liquide ionique est un processus endothermique jusqu'à environ 50% en ACN et devient exothermique au delà. Une courbe similaire est obtenue dans le cas de P<sub>14</sub>-TFSI et est représentée par la Figure III-36. Seule la limite d'endothermicité est différente (environ 35% en ACN).



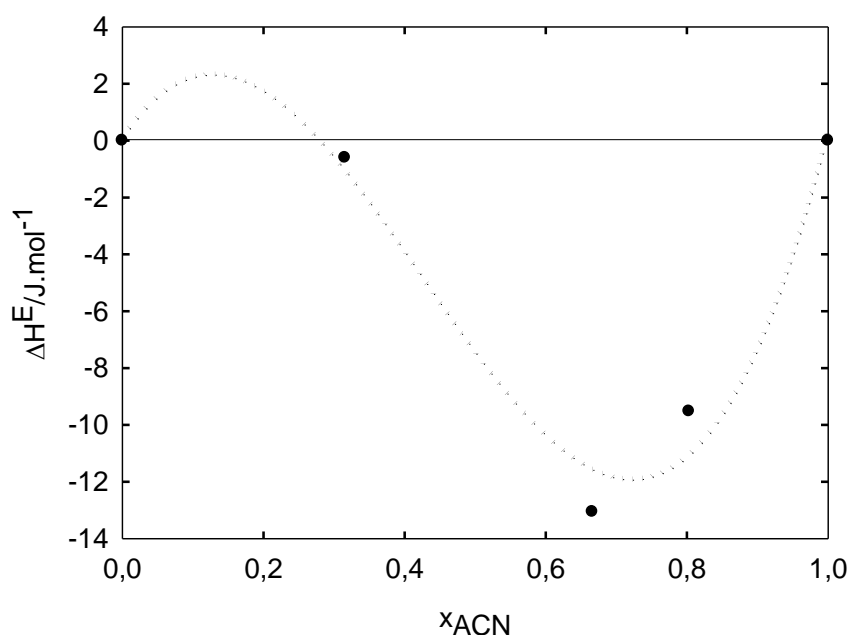


Figure III-36 : Evolution de  $\Delta H^E$  pour les mélanges  $P_{14}$ -TFSI/ACN en fonction de  $x_{ACN}$

En revanche, l'évolution de  $\Delta H^E$  en fonction de  $x_{ACN}$  pour les mélanges PIP<sub>14</sub>-TFSI/ACN est différente d'après la Figure III-37. Les valeurs de  $\Delta H^E$  obtenues sont négatives entre 67% et 100% en ACN. Le manque de valeurs entre 33% et 67% en ACN ne permet pas de conclure sur ce mélange. Néanmoins il semblerait que la variation d'enthalpie d'excès soit négative sur toute la gamme de composition à moins que la limite d'endothermicité soit encore plus basse que dans le cas des mélanges P<sub>14</sub>-TFSI/ACN dont l'énergie de Gibbs d'excès est gouvernée par l'entropie comme pour ce mélange.

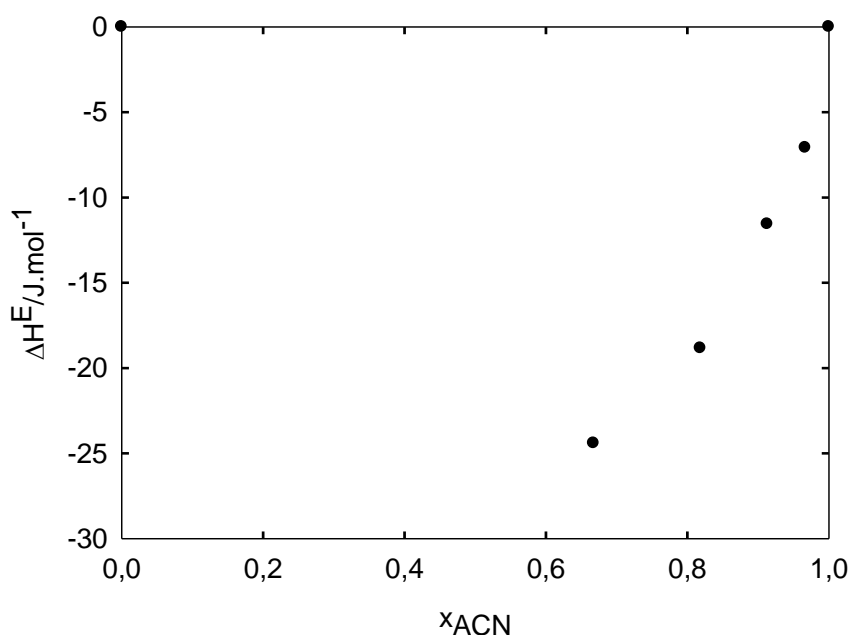


Figure III-37 : Evolution de  $\Delta H^E$  pour les mélanges  $PIP_{14}$ -TFSI/ACN en fonction de  $x_{ACN}$

Afin de vérifier les courbes de  $\Delta H^E$  obtenues à l'aide de la microcalorimétrie, il serait intéressant de calculer  $\Delta H^E$  à l'aide des résultats de Cosmo-RS obtenus à différentes températures.

Les modèles thermodynamiques UNIQUAC et Cosmo-RS ont montré que les interactions LI/ACN sont très favorables. Les LI ayant la même structure ont un comportement thermodynamique similaire. C'est le cas de PTMA-TFSI et PTMA-FSI d'une part dont la structure des mélanges est gouvernée par l'enthalpie, et  $P_{14}$ -TFSI et  $PIP_{14}$ -TFSI gouvernée par l'entropie.

De plus, les mélanges PTMA-TFSI/ACN ont une limite d'inflammabilité supérieure (87% en mole) aux mélanges  $P_{14}$ -TFSI/ACN et  $PIP_{14}$ -TFSI/ACN (70% en mole) qui pourrait s'expliquer par les interactions ion-dipôle plus favorables dans le cas du cation  $PTMA^+$ . Par ailleurs, des calculs supplémentaires de chimie quantique réalisés à l'aide de Cosmo-RS montrent que dans le cas de PTMA-TFSI, la distance entre les atomes d'azote de  $PTMA^+$  et de TFSI est de 5,32358Å en l'absence de ACN (en phase gaz). En présence de ACN (en utilisant un continuum diélectrique basé sur la constante diélectrique de l'ACN) : les distances

sont les suivantes :  $N(\text{PTMA}^+) - N(\text{ACN}) : 4,88240 \text{ \AA}$ ,  $N(\text{TFSI}) - N(\text{ACN}) : 4,39612 \text{ \AA}$  et  $N(\text{PTMA}^+) - N(\text{TFSI}) : 7,49540 \text{ \AA}$

Dans le cas de  $\text{P}_{14}\text{-TFSI}$ , la distance entre les atomes d'azote de  $\text{P}_{14}^+$  et de  $\text{TFSI}^-$  est de  $3,93833 \text{ \AA}$  en l'absence de ACN (en phase gaz). En présence de ACN (en utilisant un continuum diélectrique basé sur la constante diélectrique de l'ACN) : les distances sont les suivantes :  $N(\text{P}_{14}^+) - N(\text{ACN}) : 4,97400 \text{ \AA}$ ,  $N(\text{TFSI}) - N(\text{ACN}) : 4,10671 \text{ \AA}$  et  $N(\text{P}_{14}^+) - N(\text{TFSI}) : 7,18300 \text{ \AA}$ .

Ainsi on voit que dans le cas du  $\text{P}_{14}\text{-TFSI}$ , l'anion est plus proche du cation que dans le cas du  $\text{PTMA-TFSI}$  (problème stérique) (comparaison des deux structures en phase gaz). La présence de ACN montre que l'acétonitrile est plus proche de l'anion que du cation dans les deux cas. Cependant même si la distance cation – anion reste plus importante dans le cas du  $\text{PTMA-TFSI}$  que dans le cas du  $\text{P}_{14}\text{-TFSI}$ , la présence de ACN provoque une différence plus importante dans le cas du  $\text{P}_{14}\text{-TFSI}$  d'où la perturbation du système.

## Conclusion générale

Ce travail de thèse est centré sur l'étude des mélanges liquides ionique/solvant moléculaire afin de remplacer l'électrolyte classique des supercondensateurs. Nous avons choisi comme liquide ionique des liquides ioniques aprotiques dont la structure et/ou la nature du cation se rapproche de celle du cation tétraéthylammonium utilisé dans les électrolytes pour supercondensateurs. Il s'agit entre autre d'ammoniums quaternaires tels que le propyltriméthylammonium, l'hexyltriméthylammonium, le butylméthylpyrrolidinium et le butylméthylpiperidinium. Les anions correspondants sont à charge délocalisée comme le bis(trifluorométhylsulfonyl) amidure, le bis(fluorométhylsulfonyl) amidure et le bis(oxalato) borate dont la minimisation des interactions entre le cation et l'anion est à l'origine de leur état liquide à très basse température.

Nous avons synthétisé tous les liquides ioniques à l'exception de PTMA-FSI. Ils ont ensuite été caractérisés par différentes techniques d'analyse structurales tels que la RMN, la chromatographie ionique, la spectroscopie d'absorption atomique et l'analyse élémentaire. Ainsi nous avons montré que les liquides ioniques synthétisés étaient bien purifiés à l'exception des liquides ioniques à base de bis(oxalato) borate dont l'analyse élémentaire a révélé une possible dégradation du LI (perte de molécules de CO<sub>2</sub>) et une réaction incomplète en raison des teneurs très faibles en atomes d'hydrogène et d'azote. L'étude du comportement thermique des LI a permis d'exclure les liquides ioniques à base de bis(oxalato) borate notamment HTMA-BOB et PTMA-BOB qui ne sont pas « des liquides ioniques » à cause de leur température de fusion élevée (> 100°C). La température de transition vitreuse de PTMA-TFSI n'a pas pu être observée dans le liquide ionique pur mais plutôt lorsqu'il est en mélange avec ACN.

L'étude de la stabilité électrochimique a permis de confirmer l'existence de larges fenêtres de potentiel cependant les limites anodique et cathodique de PTMA-FSI restent indéterminées à cause de sa forte instabilité électrochimique. Par ailleurs la capacité moyenne spécifique obtenue pour le mélange PTMA-TFSI/ACN (20/80 en mole) montre qu'il n'y pas de

dégradation des performances électrochimiques par comparaison à l'électrolyte standard (ACN + 1 M  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ ).

Concernant les phénomènes de transport dans ces LI, il a été montré que la viscosité est couplée à la conductivité. De plus, pour décrire la dépendance de la température vis-à-vis de la conductivité et de la viscosité, le modèle VTF est le plus approprié. Le modèle WLF décrit également la dépendance de la viscosité en fonction de la température, les LI purs peuvent donc être modélisés comme des polymères. Il a permis de déterminer la viscosité des LI à la transition vitreuse. Nous avons également montré que PTMA-TFSI était le LI le plus fragile.

L'étude de la sécurité des mélanges LI/ACN a montré que le mélange optimal est composé à 87% de ACN. Ces mélanges sont auto-extinguibles. De plus comme pour les LI purs, les phénomènes de transport dans les mélanges sont couplés. Il a été observé que l'ajout de LI dans ACN entraîne une augmentation de la conductivité, laquelle conductivité passe par un maximum au fur et à mesure que la proportion en LI augmente avant de diminuer brusquement en raison d'agrégats moléculaires formés.

Les volumes molaires d'excès négatifs déterminés démontrent la portée des interactions liquide ionique/acétonitrile qui favorisent le mélange.

Afin de vérifier le fonctionnement de ces mélanges dans des dispositifs supercondensateurs, des cellules type swagelok® sont montés. Nous avons observé un fonctionnement capacitif à différentes vitesses de balayage et nous avons trouvé une capacité spécifique très proche de celle de l'électrolyte classique.

L'étude de l'équilibre liquide vapeur a confirmé l'existence d'interactions très fortes entre le liquide ionique et l'acétonitrile. Dans cette étude, deux modèles de détermination des coefficients d'activité ont été sélectionnés, le modèle semi-prédictif UNIQUAC et le modèle prédictif Cosmo-RS. Ils ont montré que les mélanges LI/ACN sont favorables par détermination de l'enthalpie libre d'excès qui est négative. De plus, les mélanges PTMA-TFSI/ACN et PTMA-FSI/ACN sont gouvernés par l'enthalpie tandis que c'est l'entropie qui gouverne les mélanges  $\text{P}_{14}$ -TFSI/ACN et  $\text{PIP}_{14}$ -TFSI/ACN.

Au vu de ces résultats, il apparaît que les mélanges PTMA-TFSI/ACN sont de bons candidats pour remplacer l'électrolyte actuellement utilisé dans les supercondensateurs. Cependant le

transfert de cette technologie dans l'industrie semble pour l'instant difficile à envisager en raison du prix élevé des liquides ioniques.

## Références bibliographiques

- [1] P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1168.
- [2] H. Nakagawa, Y. Fujino, S. Kozono, Y. Katayama, T. Nukuda, H. Sakaebe, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *J. Power Sources* 174 (2007) 1021-1026.
- [3] Y.P. Wang, Z.H. Gao, J.C. Chen, Z.W. Li, C.L. Li, S.C. Zhang, *J. Appl. Polym.Sci.* 113 (2009) 2492–2498.
- [4] A. Guerfi, M. Dontigny, P. Charest, M. Petitclerc, M. Lagacé, A. Vijh, K. Zaghbi, *J. Power Sources* 195 (2010) 845–852.
- [5] A. A. H. Padua, J. N. Canongia Lopes, *J.Phys.Chem.B* 110 (2006) 3330.
- [6] J. N. Canongia Lopes, M. F. Costa Gomes, A. A. H. Padua, *J.Phys.Chem.B*, 110 (2006) 16816-16818.
- [7] W. Li, Z. Zhang, J. Zhang, B. Han, B. Wang, M. Hou, Y. Xie, *Fluid phase equilib.* 248 (2006) 211-216.
- [8] J.N. Canongia Lopes, M.F. Costa Gomes, P. Husson, A.A.H. Padua, L.P.N. Rebelo, S. Sarraute, M. Tariq, *J.Phys.chem.B* 115 (2011) 6088-6099.
- [9] M. Caillon-Caravanier, « Etude physico-chimique d'électrolytes gélifiés à conduction ionique pour batteries au lithium », thèse de l'université François Rabelais de Tours (2002).
- [10] M.Caillon-Caravanier, G. Bossier, B. Claude-Montigny, D. Lemordant, *J.electrochem.Soc* 149 (2002) E340-E347.
- [11] O. Redlich, A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1949) 341.
- [12] G. Hong, J. Jacquemin, P. Husson, M. F. Costa Gomes, M. Deetlefs, M. Nieuwenhuzen, O. sheppard, C. Hardacre, *Ind. Eng. Chem. Res* 45 (2006) 8180-8188.
- [13] J. Wang, A. Zhu, Y. Zhao, K. Zhuo, *Green. Chem.* 5 (2003) 618-622.
- [14] G. Gritzner, J. Kuta, *J. Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1527–1532.
- [15] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1986.
- [16] [http://nte.mines-albi.fr/ThermoPro/co/uc\\_ModelesCompositions.html](http://nte.mines-albi.fr/ThermoPro/co/uc_ModelesCompositions.html)
- [17] G.M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 127-130.
- [18] H. Renon, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* 14 (1968) 135-144.
- [19] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 21 (1975) 116-128.
- [20] G. Maurer, J.M. Prausnitz, *Fluid Phase Equilib.* 2 (1979) 91-99.





## **Annexes**

## Annexe 1

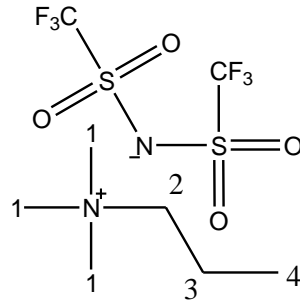
### Appareils de mesure utilisés

- Dosage Karl Fisher : coulomètre 'KF coulometer 831' de Metrohm.
- Spectrométrie d'absorption atomique : spectrophotomètre Thermo M Series FS 95.
- Chromatographie ionique : Metrohm 714-1
- Résonance magnétique nucléaire : spectromètre 200MHZ (RMN  $^1\text{H}$ ) et 50MHZ (RMN  $^{13}\text{C}$ ) de BRUKER DPX 200 Instruments.
- Calorimétrie différentielle à balayage : DSC 6 et DSC 4000 de Perkin Elmer.
- Analyse thermique gravimétrique : Q 2000 de TA Instruments.
- Analyse élémentaire : PE2400CHN de Perkin Elmer
- Boîte à gants : Unilab de MBraun, atmosphère Argon, teneur en  $\text{H}_2\text{O} < 4$  ppm et teneur en  $\text{O}_2 < 0,1$ ppm.
- Voltampérométrie : Potentiostat Voltalab PGZ 100 de Radiometer Analytical et MPG2 de Bio-logic SAS.
- Conductimétrie : Crison GLP 31, avec cellule de conductivité à électrodes de platine recouvertes de noir de platine ( $k = 0,1$  ou  $1 \text{ cm}^{-1}$  selon l'échantillon analysé).
- Rhéologie : rhéomètre rotatif cône-plan AR 1000 de TA Instruments et viscosimètre capillaire (tube de Ubbelohde).
- Mesures de masse volumique : densimètre portable électronique DMA 35N de Anton Paar.
- Mesure de point éclair : NPV 310 de NORMALAB ANALYSIS.
- Microcalorimétrie : microcalorimètre DSC III evo. de SETARAM.
- Mesures d'indice de réfraction: Refractomètre d'Abbe.

## Annexe 2

### Résultats RMN

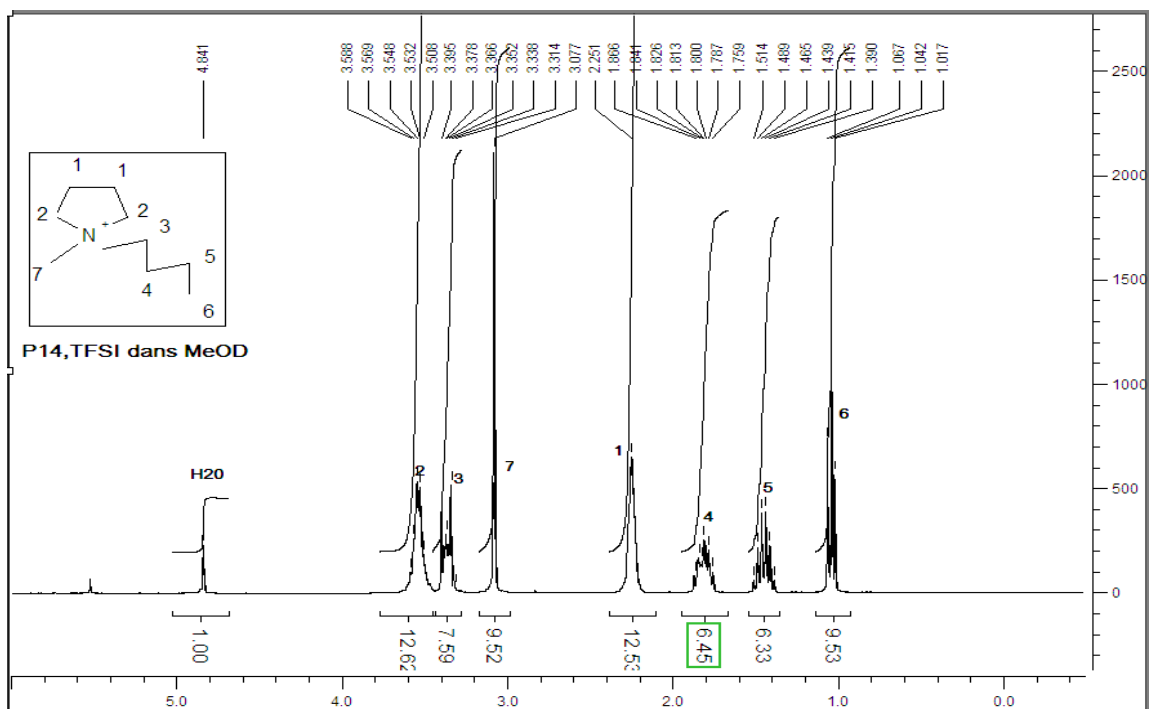
- Comparaison résultats expérimentaux / résultats théoriques des spectres RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C, RMN<sup>19</sup>F de PTMA-TFSI.



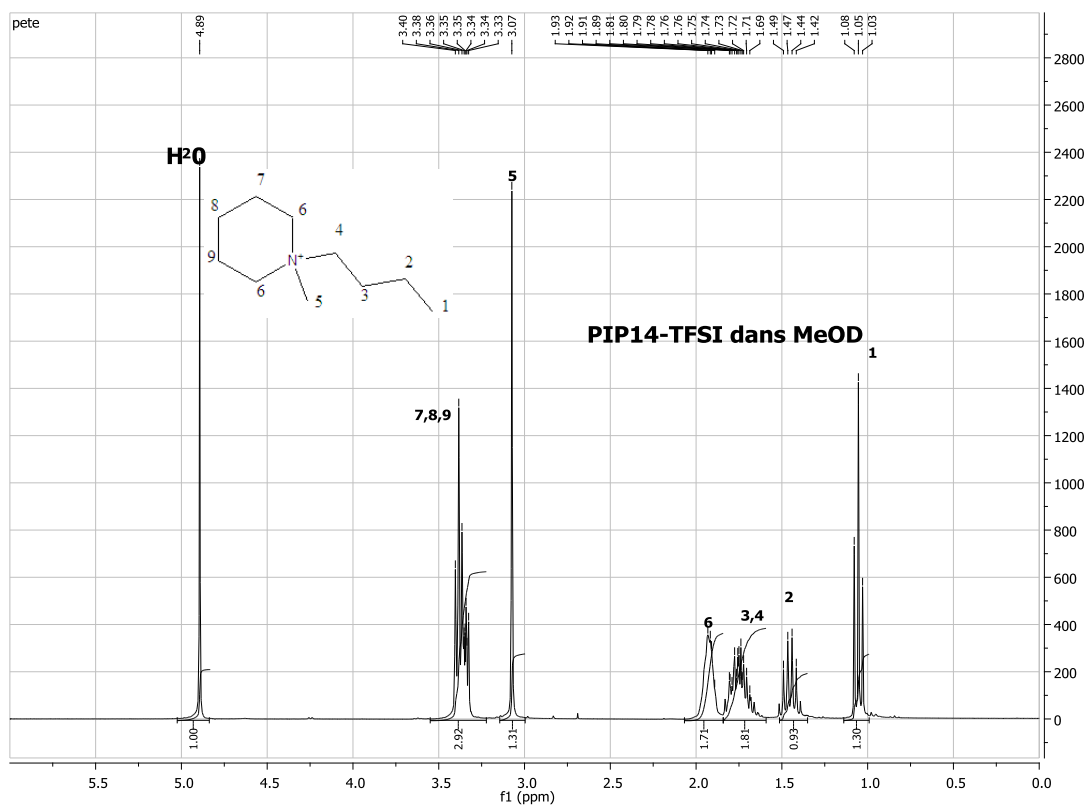
	RMN <sup>1</sup> H		RMN <sup>13</sup> C		RMN <sup>19</sup> F	
	$\delta_{\text{exp}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{théo}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{exp}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{théo}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{exp}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{théo}}/\text{ppm}$
(1) CH <sub>3</sub> ,	$\delta = 3,30, \text{ s}$	$\delta = 3,26$	$\delta = 51,19$	$\delta = 54,78$	-	-
(4) CH <sub>3</sub>	$\delta = 1,04 \text{ J} = 6\text{Hz}, \text{ t}$	$\delta = 1,03$	$\delta = 11,87$	$\delta = 12,40$	-	-
(2) CH <sub>2</sub>	$\delta = 3,34, \text{ m}$	$\delta = 3,41$	$\delta = 70,48$	$\delta = 69,64$	-	-
(3) CH <sub>2</sub>	$\delta = 1,83, \text{ m}$	$\delta = 1,79$	$\delta = 18,81$	$\delta = 17,84$	-	-
CF <sub>3</sub>	-	-	$\delta = 120,00$	$\delta = 122,55$	$\delta = -80,00$	$\delta = -80,00$

- Spectres RMN<sup>1</sup>H

➤ P<sub>14</sub>-TFSI



➤ PIP<sub>14</sub>-TFSI



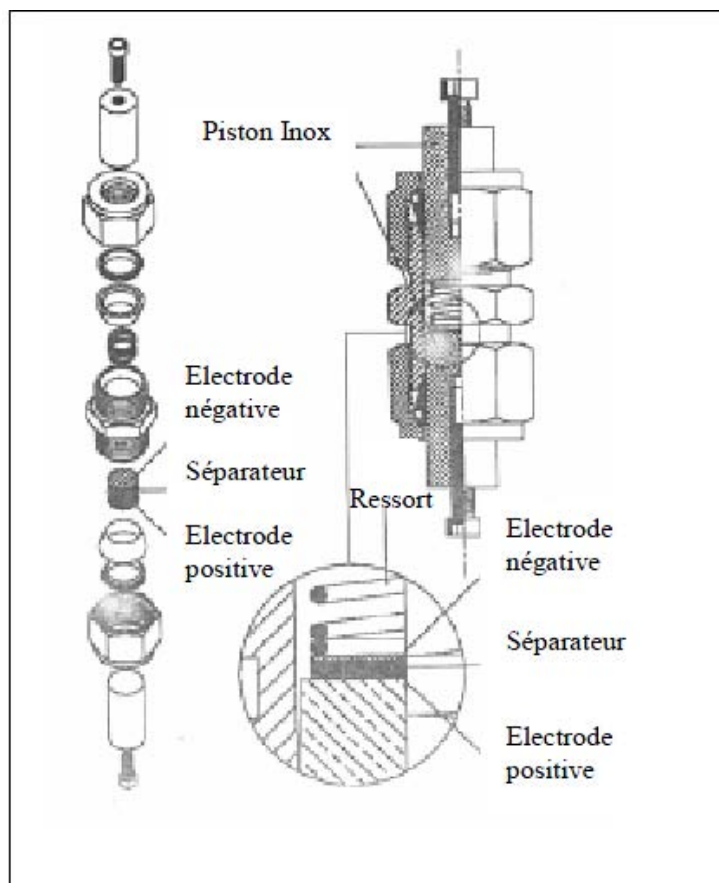
### Annexe 3

#### Montage de supercondensateurs de type swagelok®

Les supercondensateurs sont montés sur des cellules de type Swagelok. Ces cellules comportent les éléments suivants :

- Une électrode positive en carbone activé (Batscap).
- Un séparateur en Celgard® 2325 (membrane de 25 um en polyéthylène et polypropylène)
- Un disque de papier Whatman®, en fibre de verre borosilicaté de grade GF/C, imbibé d'électrolyte.
- Une électrode négative en carbone activé (Batscap)

Les collecteurs de courant utilisés sont en aluminium et le corps du Swagelok® en téflon PFA.



*Schéma d'un montage Swagelok®*

### Annexe 4

#### Résultats des Calculs UNIQUAC à 292,15K : cas de PTMA-TFSI/ACN

constituant ( <i>i</i> )	$r_i$	$q_i$	$l_i$
PTMA-TFSI (1)	9,911	10,322	-10,9660
ACN (2)	1,87	1,724	-0,1400

$X_1$ (PTMATFSI)	$X_2$ (ACN)	$\phi_1$	$\phi_2$	$\theta_1$	$q_2$
1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
0,4988	0,5012	0,8406	0,1594	0,8563	0,1437
0,2824	0,7176	0,6759	0,3241	0,7020	0,2980
0,2612	0,7388	0,6520	0,3480	0,6792	0,3208
0,1401	0,8599	0,4634	0,5366	0,4938	0,5062
0,0810	0,9190	0,3184	0,6816	0,3454	0,6546
0,0498	0,9502	0,2174	0,7826	0,2388	0,7612
0,04680	0,95320	0,2065	0,7935	0,2272	0,7728
0,0000	1,00000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000

$\ln \gamma^c_1$	$\ln \gamma^c_2$	$\gamma_1^{(1)}$	$\gamma_2^{(1)}$	pvap Calc. (mbar)	pvap Exp. (mbar)	Ecart /mbar	RAD /%
0,0000	#DIV/0!	1,0000	#DIV/0!	#DIV/0!	0,0000	#DIV/0!	#DIV/0!
-0,1562	-0,4260	0,8554	0,6531	31,0000	31,0000	0,0000	0,0000
-0,4910	-0,2221	0,6120	0,8008	54,4198	55,9000	-1,4802	2,7199
-0,5472	-0,2012	0,5786	0,8178	57,2138	58,0800	-0,8662	1,5140
-1,0296	-0,0841	0,3571	0,9193	74,8620	70,2000	4,6620	6,2275
-1,4303	-0,0351	0,2392	0,9655	84,0249	78,4200	5,6049	6,6705
-1,7181	-0,0152	0,1794	0,9850	88,6301	84,9667	3,6634	4,1333
-1,7495	-0,0136	0,1739	0,9865	89,0515	86,8429	2,2086	2,4801
#DIV/0!	0,0000	#DIV/0!	1,0000	94,7000	94,70000	0,0000	0,0000

## Annexe 5

### Mesures de capacités calorifiques des mélanges liquide ionique-acétonitrile (réalisées au E. Hala. Laboratory of Thermodynamics/Prague).

Les capacités calorifiques et les capacités calorifiques d'excès des mélanges LI/ACN sont mesurées à l'aide d'un microcalorimètre DSC III evo. de chez SETARAM entre 293,15K et 299,15K en effectuant un balayage aller et retour de 0,2K/min. Une méthode à trois étapes est utilisée pour les mesures. D'abord un premier balayage est réalisée sur deux cellules vides afin de faire le blanc. Ensuite l'appareillage est calibré en utilisant d'un côté le 1-butanol comme échantillon de référence et de l'autre la cellule vide. Après la calibration, le 1-butanol est remplacé par l'échantillon à analyser. La capacité calorifique de l'échantillon  $C_{p,\text{échantillon}}$  est calculée à l'aide de l'équation 1 suivante :

$$C_{p,\text{échantillon}} = \frac{\dot{Q}_{\text{échantillon}} - \dot{Q}_{\text{vide}}}{\dot{Q}_{\text{référence}} - \dot{Q}_{\text{vide}}} \frac{n_{\text{référence}}}{n_{\text{échantillon}}} C_{p,\text{référence}} \quad (1)$$

où  $\dot{Q}_{\text{échantillon}}$  représente le flux de chaleur de l'échantillon à analyser,  $\dot{Q}_{\text{référence}}$  le flux de chaleur de l'échantillon de référence,  $\dot{Q}_{\text{vide}}$  le flux de chaleur de la cellule vide,  $n_{\text{référence}}$  le nombre de moles de la référence et  $n_{\text{échantillon}}$  le nombre de moles de l'échantillon à analyser. Cette méthode a été validée par mesure de la capacité calorifique de l'acétonitrile dont la valeur a été comparée avec les valeurs de la littérature ( $C_p$  (acétonitrile à 25°C) = 90,32 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>, valeurs littéraires : 90,93 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> [1], 91,69 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> [2]). L'incertitude de mesure est de 0,15J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.

---

[1] D. Waliszewski, H. Piekarski, the journal of chemical thermodynamics 42 (2010) 189-192.

[2] M. Anouti, A. Vigeant, J. Jacquemin, C. Brigouleix, D. Lemordant, the journal of chemical thermodynamics 42 (2010) 834-845.

Publications et conférences

➤ **Publications**

T. Abdallah, D. Lemordant, B. Montigny, “**Are room temperature ionic liquids able to improve the safety of supercapacitors organic electrolytes without degrading the performances?**” Journal of Power Sources 201 (2012) 353-359.

T. Abdallah, D. Lemordant, H. Galiano B. Montigny: “ **Composition électrolytique spécifique pour dispositif à stockage d’énergie**”, Brevet n° 1000115572.

➤ **Conférences**

1. Second International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors (ISEE’Cap 2011), Poznan, Poland, June 2011.

Poster: T. Abdallah, D. Lemordant, Johan Jacquemin, B. Montigny, “**Thermodynamic properties of ionic liquid-acetonitrile mixtures for supercapacitors**”.

2. Journée de la Société Chimique Française (SCF), La Rochelle, décembre 2010.

Communication orale: T. Abdallah, D. Lemordant, B. Montigny “ **Synthèse de liquides ioniques aprotiques à base de sels d’alkylammoniums**”.

3. Journée de la Société Chimique Française (SCF), Orléans, décembre 2009.

Communication orale: T. Abdallah, D. Lemordant, B. Montigny “ **Contribution des solvates à la sécurité des supercondensateurs**”.

4. Journées d’électrochimie ( JE09), Sinaia, Roumanie, Juillet 2009.

Communication orale: T. Abdallah, Y. Dridi, J. Demeaux, D. Lemordant, B. Montigny, “**L’effet de la nature des liquides ioniques, du sel de lithium et des contre ions sur la corrosion des collecteurs de courant en aluminium utilisés dans les batteries Li-ion.**”.

5. First International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors (ISEE’Cap 09), Nantes, France, Juin-Juillet 2009.

Poster: T. Abdallah, D. Lemordant, B. Montigny, “**Do aprotic ionic liquids improve the safety of supercapacitors?**”

6. Journée de la Société Chimique Française (SCF), Limoges, décembre 2008.

Communication orale: T. Abdallah, D. Lemordant, B. Montigny ,Y. Dridi “**Stockage de l’énergie électrique à haute température: application aux batteries Li-ion**”.







Thamra Abdallah

# Apport des liquides ioniques aprotiques à la sécurité des électrolytes pour supercondensateurs



## Résumé

L'acétonitrile (ACN) peut être considéré comme le solvant de référence utilisé dans les électrolytes pour supercondensateurs car, industriellement, il est le plus utilisé. Il présente en effet de nombreux avantages tels qu'une viscosité faible et une permittivité élevée, conduisant à une excellente conductivité en présence d'un sel. Il est cependant hautement volatile, très inflammable et toxique quand il brûle (dégagement de HCN). Ainsi, dans le but de réduire sa pression de vapeur, et donc le risque d'inflammabilité, il peut être mélangé à un liquide ionique (LI) qui lui est non volatile. Le but de ce travail est de remplacer l'électrolyte classique des supercondensateurs à base de ACN et de sel de tétraéthylammonium tétrafluoroborate (ACN + 1M Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) par un mélange LI/ACN. Pour ce faire, l'étude physico-chimique, électrochimique et thermodynamique des mélanges LI/ACN est entreprise. Dans un premier temps, les liquides ioniques ont été synthétisés et caractérisés par différentes techniques d'analyses physico-chimiques. Ensuite des mélanges LI/ACN ont été formulés. Ces mélanges ont subi des tests de sécurité (tests préliminaires d'inflammabilité, mesures de point flash) afin de trouver le mélange optimal. Les phénomènes de transport dans ces mélanges ont été aussi étudiés afin de comprendre leur comportement en température. Par ailleurs, l'étude électrochimique menée sur ces mélanges a montré qu'il n'y avait pas de dégradation des performances électrochimiques par comparaison à l'électrolyte classique. Enfin l'étude de l'équilibre liquide vapeur à partir de modèles thermodynamiques semi-prédictifs comme UNIQUAC ou prédictifs comme Cosmo-RS a permis de déterminer les grandeurs d'excès.

Mots clés : supercondensateur, électrolyte, LI, ACN, propriétés d'excès, UNIQUAC, Cosmo-RS.

## Abstract

Acetonitrile (ACN) is the most popular solvent in electrolytes designed for use in supercapacitors. It presents many advantages such as a low viscosity and a high permittivity, leading to excellent conductivities in the presence of salts. However it is highly flammable and very toxic when burning (release of HCN). Thus, in order to reduce its vapor pressure and hence its flammability we propose to mix it with an ionic liquid (IL). As ILs are non volatile compounds, the vapor pressure of the mixture will be reduced (Raoult's law). In addition many other benefits may be expected from these mixtures. The aim of this work is to replace the conventional ACN and Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> based electrolyte for supercapacitors by a IL/ACN mixture. Thus, the physico-chemical, electrochemical and thermodynamical studies of IL/ACN mixtures have been undertaken. Synthesized and commercial ILs are characterized by mean of different physico-chemical analysis. Then IL/ACN mixtures were formulated. These mixtures were tested for safety (preliminary flammability tests, flash point measurements) and the optimal mixture determined. Transport phenomena in these mixtures were also studied to understand their behavior in response to temperature. Furthermore, the electrochemical study conducted on these mixtures showed that there was no degradation of the electrochemical performances as compared to the conventional electrolyte. Finally the study of vapor liquid equilibrium from semi-predictive thermodynamic models like UNIQUAC or predictive models like Cosmo-RS allowed us to determine the excess properties.

Keywords: supercapacitor, electrolyte, IL, ACN, excess properties, UNIQUAC, Cosmo-RS.