UQAC
Université du Québec
à Chicoutimi

Développement d'électrolytes hybrides innovants à base de liquides ioniques pour l'optimisation de supercondensateurs haute performance dédiés au stockage d'énergie

Par Walaa SAADAOUI

Mémoire présenté à l'Université du Québec à Chicoutimi en vue de l'obtention du grade de maîtrise ès sciences (M. Sc.) en ressources renouvelables

Québec, Canada

© Walaa SAADAOUI, 2026

RÉSUMÉ

Les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC) constituent des dispositifs de stockage d'énergie particulièrement intéressants en raison de leur puissance spécifique élevée, de leur rapidité de charge et de décharge et de leur longue durée de vie. Leurs performances dépendent cependant fortement des propriétés de l'électrolyte, notamment de sa conductivité ionique, de sa viscosité et de sa stabilité électrochimique. Dans ce contexte, les liquides ioniques représentent une classe d'électrolytes prometteuse grâce à leur faible volatilité, leur stabilité thermique et leur large fenêtre de stabilité électrochimique. Leur viscosité relativement élevée peut toutefois limiter le transport ionique.

Ce travail porte sur le développement et la caractérisation d'électrolytes à base de liquides ioniques de la famille des imidazoliums associés à l'anion bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-), en vue de leur utilisation dans les EDLC. Les liquides ioniques synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques structurales, physicochimiques et électrochimiques. Parmi les composés étudiés, le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide (EMI-FSI) présente des propriétés particulièrement intéressantes, avec une conductivité ionique de 10,50 $mS \cdot cm^{-1}$ et une viscosité de 22,10 $mPa \cdot s$ à 293 K, ainsi qu'une fenêtre de stabilité électrochimique de 4,37 V.

Afin d'améliorer les propriétés de transport tout en conservant une stabilité électrochimique satisfaisante, des électrolytes hybrides ont été formulés en associant l'EMI-FSI à un mélange de carbonate de diméthyle (DMC) et de carbonate de diéthyle (DEC). L'influence de la composition et de la température sur leurs propriétés physicochimiques et de transport a été étudiée. L'augmentation de la conductivité observée suggère une amélioration de la mobilité ionique dans le milieu. Une conductivité maximale est obtenue pour une fraction molaire en liquide ionique $X_{LI} = 0{,}25$, atteignant 23,65 $mS \cdot cm^{-1}$ à 293 K et 40,60 $mS \cdot cm^{-1}$ à 323 K. Les énergies d'activation associées à la conduction ionique sont comprises entre 13,71 et 22,22 $kJ \cdot mol^{-1}$, la valeur minimale de 13,71 $kJ \cdot mol^{-1}$ étant également obtenue pour $X_{LI} = 0{,}25$. Pour le liquide ionique pur, cette énergie d'activation atteint 21,60 $kJ \cdot mol^{-1}$. L'électrolyte hybride sélectionné conserve par ailleurs une fenêtre de stabilité électrochimique de 4,00 V, contre 4,37 V pour l'EMI-FSI pur.

Ces résultats mettent en évidence l'influence de la composition du mélange sur les propriétés de transport et montrent que l'ajustement de la composition permet d'obtenir une augmentation importante de la conductivité ionique, tout en conservant une fenêtre de stabilité électrochimique relativement étendue dans les conditions expérimentales étudiées. Cette approche constitue ainsi une voie prometteuse pour le développement d'électrolytes hybrides destinés aux supercondensateurs à double couche électrochimique.

Mots-clés : liquide ionique, EMI-FSI, électrolyte hybride, supercondensateur, EDLC, conductivité ionique, viscosité, stabilité électrochimique.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ ..... ***ii***
LISTE DES TABLEAUX ..... ***v***
LISTE DES FIGURES ..... ***vi***
LISTE DES ABRÉVIATIONS ..... ***x***
DÉDICACE ..... ***xii***
REMERCIEMENTS ..... ***xiii***
INTRODUCTION ***1***
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE ***6***
1.1 Les liquides ioniques : définition, structure et généralités 6
1.2 Classification des liquides ioniques 7
1.2.1 Liquides ioniques protiques (LIP) 8
1.2.2 Liquides ioniques aprotiques (LIA) 8
1.3 Applications des liquides ioniques 10
1.3.1 Application des liquides ioniques dans les supercondensateurs 11
1.3.1.1 Présentation et principe de fonctionnement d'un supercondensateur à double couche électrochimique 13
1.3.1.2 Les principales grandeurs caractéristiques d'un supercondensateur à double couche électrochimique 14
1.3.1.3 Les défis pour les supercondensateurs et le rôle des électrolytes 16
1.4 Propriétés physicochimiques des liquides ioniques 17
1.4.1 Stabilité thermique 17
1.4.2 Les propriétés de transport 18
1.4.2.1 Viscosité des liquides ioniques 19
1.4.2.2 Conductivité ionique des liquides ioniques 21
1.4.3 Les propriétés volumétriques 22
1.4.3.1 Masse volumique et dilatation isobare des liquides ioniques 23
1.4.4 Stabilité électrochimique des liquides ioniques 25
1.5 Synthèse des liquides ioniques 26
1.5.1 Synthèse des liquides ioniques protiques 27
1.5.2 Synthèse des liquides ioniques aprotiques 27
1.5.2.1 Réaction de quaternisation 27
1.5.2.2 Réaction d'échange d'anions 28
1.6 Purification des liquides ioniques 28
1.6.1 Présence d'eau 29
1.6.2 Présence d'oxygène 30
1.6.3 Présence d'ions halogénures 30
1.6.4 Impuretés responsables de la coloration des liquides ioniques 31
1.7 Électrolytes pour les supercondensateurs à double couche électrochimique 32
1.7.1 Généralités sur les électrolytes des EDLC 32
1.7.1.1 Les électrolytes aqueux 34
1.7.1.2 Les électrolytes organiques 35
1.7.1.3 Les liquides ioniques 37
1.8 Stratégies d'optimisation des électrolytes à base de liquides ioniques 38
1.8.1 Influence et sélection de l'anion 39
1.8.2 Influence et modification du cation 41
1.8.3 Mélanges de liquides ioniques 44
1.8.4 Électrolytes hybrides : association des liquides ioniques avec des solvants organiques 46
1.8.4.1 Influence de la nature du solvant 47
1.8.4.2 Influence de la composition de l'électrolyte hybride 48

1.8.4.3 Compromis entre propriétés de transport et stabilité 49
1.8.4.4 Analyse critique et limites de la littérature 50
1.9 Synthèse critique de la littérature, problématique et objectifs du travail 52
1.9.1 Problématique du travail 55
1.9.2 Objectif général 55
1.9.3 Objectifs spécifiques 55
CHAPITRE 2 MATÉRIEL ET MÉTHODES 57
2.1 Produits chimiques utilisés 57
2.2 Synthèse des liquides ioniques 57
2.2.1 Réaction de quaternisation 58
2.2.2 Réaction de métathèse anionique 60
2.2.3 Purification et séchage des liquides ioniques 63
2.3 Caractérisations structurales des liquides ioniques synthétisés 67
2.3.1 Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire 67
2.3.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 67
2.4 Caractérisations physicochimiques et électrochimiques des liquides ioniques 68
2.4.1 Détermination de la masse volumique 68
2.4.2 Détermination de la viscosité 69
2.4.3 Détermination de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance électrochimique ... 70
2.4.4 Détermination de la fenêtre de stabilité électrochimique 72
2.5 Formulation des électrolytes hybrides organiques à base de liquide ionique 73
2.6 Caractérisations physicochimiques et électrochimiques des électrolytes hybrides organiques à base d'EMI-FSI 75
2.6.1 Détermination de la masse volumique des électrolytes hybrides 75
2.6.2 Détermination de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance électrochimique ... 76
2.6.3 Détermination de la fenêtre de stabilité électrochimique 77
CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS 78
3.1 Synthèse et caractérisations des liquides ioniques 78
3.2 Caractérisations physicochimiques des liquides ioniques 80
3.2.1 Les propriétés de dilatation thermique 80
3.2.2 Les propriétés de transport 85
3.2.3 Effet de la température sur les propriétés de transport 88
3.2.4 Les propriétés électrochimiques 98
3.2.5 Comportement électrochimique interfacial des liquides ioniques par EIS 105
3.3 Formulations et caractérisations des électrolytes hybrides à base de LI et des carbonates d'alkyles (DMC/DEC) 108
3.3.1 Étude de la masse volumique des mélanges ternaires 109
3.3.2 Étude de la conductivité ionique 116
3.3.3 Mesure de la fenêtre de stabilité électrochimique 124
CHAPITRE 4 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 129
Références bibliographiques 133
ANNEXES 141
ANNEXE 1 : Spectres RMN ^{1}H des liquides ioniques 141
ANNEXE 2 : Spectres RMN ^{13}C des liquides ioniques 146
ANNEXE 3 : Spectres RMN ^{19}F des liquides ioniques 151
ANNEXE 4 : Spectres FTIR des liquides ioniques 156

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Comparaison des principales caractéristiques des électrolytes utilisés dans les EDLC. 33

Tableau 2.1 : Réactifs et solvants utilisés dans cette étude 57

Tableau 2.2 : Composition des électrolytes hybrides organiques à base d'EMI-FSI. 74

Tableau 3.1 : Volume molaire (V_m), masse volumique (ρ), coefficient de dilatation isobare (α_p), viscosité dynamique (η), conductivité ionique (σ), potentiel de réduction (E_{red}) et d'oxydation (E_{ox}), fenêtre électrochimique (FE) à 293 K. 80

Tableau 3.2 : Paramètres d'ajustement de l'équation d'Arrhenius et énergies d'activation apparentes associées à la conductivité ionique et à la viscosité dynamique des liquides ioniques à base de cations 1-alkyl-3-méthylimidazolium. 92

Tableau 3.3 : Les paramètres d'ajustement déduits à partir du modèle VTF qui décrivent les variations de la viscosité et la conductivité ionique expérimentale des LI. 95

Tableau 3.4 : Paramètres des régressions linéaires obtenues à partir des courbes $\ln(\rho)=f(T)$ des mélanges EMI-FSI/DMC/DEC et coefficients de dilatation thermique isobare correspondants. 113

Tableau 3.5 : Paramètres d'ajustement de l'équation d'Arrhenius et énergies d'activation de conduction ionique des mélanges EMI-FSI/DMC/DEC. 118

Tableau 3.6 : Limite anodique et limite cathodique ainsi que la fenêtre de stabilité électrochimique des électrolytes étudiés mesurées sur une microélectrode en carbone vitreux à 5 $mV \cdot s^{-1}$ 128

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Principales familles de cations et d'anions utilisées dans la formulation des liquides ioniques, adaptée de Hachicha (2019). 10

Figure 1.2 : Principaux domaines d'application des liquides ioniques, reproduite de Hachicha (2019). 11

Figure 1.3 : Diagramme de Ragone représentant l'énergie spécifique et la puissance spécifique de différents dispositifs de stockage de l'énergie, reproduit de Simon et Gogotsi (2008)..... 12

Figure 1.4 : Schéma d'un supercondensateur à double couche électrochimique (EDLC), reproduit de Hachicha (2019). 13

Figure 2.1 : Schéma réactionnel de la quaternisation du 1-méthylimidazole par différents bromures d'alkyle conduisant à la formation des sels d'imidazolium correspondants. Les conditions expérimentales propres à chaque précurseur sont détaillées à la section 2.2.1. 58

Figure 2.2 : Montages expérimentaux utilisés lors de la réaction de quaternisation : (a) addition goutte à goutte du bromure d'alkyle sous refroidissement dans un bain de glace afin de contrôler l'exothermie de la réaction ; (b) montage à reflux utilisé pour la synthèse de l'AMIM-Br à 50 °C. Ces dispositifs assurent un contrôle efficace de la température tout au long de la réaction. 60

Figure 2.3 : Schéma réactionnel de la métathèse anionique entre le bromure d'imidazolium et le LiFSI conduisant à la formation du liquide ionique à anion FSI^-. 61

Figure 2.4 : Préparation des solutions aqueuses de LiFSI (à gauche) et de MIM_{1O1}-Br (à droite) avant leur mélange lors de la réaction de métathèse anionique. La dissolution séparée des deux réactifs permet d'obtenir des solutions homogènes avant leur mise en contact. 61

Figure 2.5 : Mélange réactionnel obtenu après addition progressive de la solution de MIM_{1O1}-Br à la solution de LiFSI, suivie de l'ajout de dichlorométhane (DCM). L'agitation favorise l'échange de Br^- par FSI^- ainsi que l'extraction du liquide ionique vers la phase organique. 62

Figure 2.6 : Séparation des phases aqueuse et organique après la réaction de métathèse anionique. La phase aqueuse contient principalement le LiBr et l'excès éventuel de LiFSI, tandis que la phase organique renferme le liquide ionique dissous dans le dichlorométhane (DCM). 63

Figure 2.7 : Séchage de la phase organique par addition de sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4), utilisé comme agent déshydratant afin de réduire les traces résiduelles d'eau avant la filtration sous vide..... 64

Figure 2.8 : Purification du liquide ionique : **(a)** traitement au charbon actif afin d'adsorber les impuretés organiques ; **(b)** filtration sous vide sur Célite permettant d'éliminer le charbon actif et d'obtenir une solution clarifiée. 65

Figure 2.9 : Séchage final des liquides ioniques sous vide en présence de pentoxyde de phosphore (P_2O_5), utilisé comme agent déshydratant afin de réduire les traces résiduelles d'humidité..... 66
Figure 2.10 : Liquides ioniques obtenus après purification et séchage : **(a)** échantillons conservés dans des flacons hermétiques ; **(b)** exemple d'un liquide ionique de couleur jaune pâle après évaporation du solvant et séchage sous vide en présence de P_2O_5. 66
Figure 2.11 : Pycnomètre en verre utilisé pour la détermination de la masse volumique des liquides ioniques, illustré ici avec un échantillon d'EMI-FSI. 69
Figure 2.12 : Cellule électrochimique thermostatée utilisée pour la mesure de conductivité par impédance électrochimique..... 71
Figure 2.13 : Montage expérimental utilisé pour la détermination de la fenêtre de stabilité électrochimique des liquides ioniques par voltamétrie à balayage linéaire (LSV). La cellule électrochimique en verre est connectée au potentiostat SP-200 (BioLogic) et comporte une configuration à trois électrodes : une électrode de travail en carbone vitreux, une électrode de référence Ag/AgCl et une contre-électrode en platine. Les mesures ont été réalisées sur 2 mL de liquide ionique à une vitesse de balayage de 5 $mV \cdot s^{-1}$. 72
Figure 2.14 : Préparation des électrolytes hybrides à base d'EMI-FSI sous atmosphère d'argon. Les différents constituants sont pesés puis introduits successivement dans un flacon en verre sous un balayage continu d'argon afin de limiter l'absorption d'humidité. Les mélanges sont ensuite homogénéisés par agitation magnétique avant leur conservation dans un dessiccateur..... 74
Figure 3.1 : Structures chimiques et dénominations abrégées des liquides ioniques à base de l'anion bis(fluorosulfonyl)imide, FSI^-, étudiés dans ce travail. Les composés étudiés sont le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide (EMI-FSI), le 1-(méthoxyméthyl)-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide (MIM_{1O1}-FSI), le 1-(2-méthoxyéthyl)-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide (MIM_{2O1}-FSI) et le 1-allyl-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide (AMIM-FSI). 79
Figure 3.2 : Évolution de la masse volumique des liquides ioniques à base de bis(fluorosulfonyl)imide, FSI^-, en fonction de la température..... 83
Figure 3.3 : Variation du logarithme naturel de la masse volumique, $\ln(\rho)$, des liquides ioniques à base de bis(fluorosulfonyl)imide, FSI^-, en fonction de la température..... 85
Figure 3.4 : Évolution de la conductivité ionique et de la viscosité dynamique des liquides ioniques à base de bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-) en fonction de la température : (a) conductivité ionique ; (b) viscosité dynamique. 89
Figure 3.5 : Représentation de type Arrhenius des propriétés de transport des liquides ioniques à base de bis(fluorosulfonyl)imide, FSI^-. **(a)** Variation du logarithme naturel de la conductivité ionique,

ln(σ), en fonction de 1000/T. **(b)** Variation du logarithme naturel de la viscosité dynamique, ln(η), en fonction de 1000/T. Les lignes reliant les points expérimentaux servent uniquement de guides visuels et ne correspondent pas à des ajustements mathématiques. Les mesures ayant été réalisées une seule fois à chaque température, aucune barre d'erreur statistique de répétabilité n'est présentée..... 90
Figure 3.6 : Représentation de type Vogel–Tammann–Fulcher (VTF) des propriétés de transport des liquides ioniques à base de bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-) : (a) logarithme naturel de la conductivité ionique, ln(σ), en fonction de $1000/(T-T_0)$; (b) logarithme naturel de la viscosité dynamique, ln(η), en fonction de $1000/(T-T_0)$..... 94
Figure 3.7 : Étude de la stabilité électrochimique des liquides ioniques à base de 1,3-dialkylimidazolium et de l'anion bis(fluorosulfonyl)imide, FSI^-, par voltamétrie à balayage linéaire. (a) Courbes complètes de polarisation enregistrées sur une microélectrode en carbone vitreux par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl, à une vitesse de balayage de 5 $mV \cdot s^{-1}$. (b) Agrandissement de la zone cathodique permettant d'identifier la limite de réduction des liquides ioniques. (c) Agrandissement de la zone anodique permettant d'identifier la limite d'oxydation.. 100
Figure 3.8 : Schéma proposé de la dégradation électrochimique de l'anion bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-) lors du processus de réduction. Source : adapté de Howlett et al.(2006) d'après Lethesh et al.(2022). 101
Figure 3.9 : Mécanisme proposé de réduction électrochimique des cations imidazolium impliquant la formation d'espèces carbéniques et radicalaires. Source : reproduit de Lethesh et al.(2022) , d'après Xiao (2002) et Noack et al. (2010)..... 102
Figure 3.10 : Schéma de formation de dimères et de structures en forme de cage à partir d'espèces réactives issues de la réduction des cations imidazolium. Source : reproduit de Lethesh et al.(2022) , d'après Xiao (2002). 103
Figure 3.11 : Diagrammes de Nyquist obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique pour des cellules symétriques à électrodes en aluminium contenant les liquides ioniques à base de bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-). Le graphe inséré présente le circuit électrique équivalent utilisé pour l'ajustement des données d'impédance. 108
Figure 3.12 : Structures chimiques et dénominations des constituants utilisés pour la formulation des électrolytes hybrides : EMI-FSI, carbonate de diméthyle (DMC) et carbonate de diéthyle (DEC).109
Figure 3.13 : Évolution de la masse volumique des mélanges électrolytiques ternaires EMI-FSI/DMC/DEC en fonction de la température. 110
Figure 3.14 : Évolution de la masse volumique des mélanges électrolytiques EMI-FSI/DMC/DEC en fonction de la fraction molaire du liquide ionique (X_{LI}) à différentes températures. 111

Figure 3.15 : Variation du logarithme naturel de la masse volumique, ln(ρ), des mélanges électrolytiques EMI-FSI/DMC/DEC en fonction de la température.....112
Figure 3.16 : Évolution du coefficient de dilatation thermique isobare (α_p) des mélanges électrolytiques EMI-FSI/DMC/DEC en fonction de la fraction molaire du liquide ionique (X_{LI}). .114
Figure 3.17 : Évolution de la conductivité ionique des mélanges électrolytiques EMI-FSI/DMC/DEC en fonction de l'inverse de la température absolue : (a) ensemble des compositions étudiées (X_{LI} = 0, 0,25, 0,50, 0,75 et 1,00) ; (b) agrandissement des compositions contenant du liquide ionique (X_{LI} = 0,25, 0,50, 0,75 et 1,00). 117
Figure 3.18 : Évolution de l'énergie d'activation de conduction ionique (E_a,σ) des mélanges électrolytiques EMI-FSI/DMC/DEC en fonction de la fraction molaire du liquide ionique (XLI). 119
Figure 3.19 : Évolution de la conductivité ionique des mélanges électrolytiques EMI-FSI/DMC/DEC en fonction de la fraction molaire du liquide ionique (X_{LI}) dans la plage de température 293–323 K..... 124
Figure 3.20 : Comparaison de la stabilité électrochimique du liquide ionique pur EMI-FSI et de l'électrolyte hybride EMI-FSI/DMC/DEC présentant le meilleur compromis parmi les compositions étudiées par voltamétrie à balayage linéaire. Les courbes ont été enregistrées sur une microélectrode en carbone vitreux à une vitesse de balayage de 5 $mV \cdot s^{-1}$. 125

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AMIM	1-Allyl-3-méthylimidazolium
AMIM-FSI	1-Allyl-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide
ATR	Attenuated Total Reflectance
CPE	Constant Phase Element
CV	Cyclic Voltammetry (voltamétrie cyclique)
DCM	Dichlorométhane
DEC	Carbonate de diéthyle
DMC	Carbonate de diméthyle
DME	1,2-Diméthoxyéthane
EDLC	Electrical Double-Layer Capacitor (supercondensateur à double couche électrochimique)
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy (spectroscopie d'impédance électrochimique)
EMI-FSI	1-Éthyl-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide
EMIM	1-Éthyl-3-méthylimidazolium
EMC	Carbonate d'éthylméthyle
ESR	Equivalent Series Resistance (résistance série équivalente)
ESW	Electrochemical Stability Window (fenêtre de stabilité électrochimique)
FE	Fenêtre électrochimique
FSI^-	Bis(fluorosulfonyl)imide
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier)
LI	Liquide ionique
LIA	Liquide ionique aprotique
LIP	Liquide ionique protique
LITA	Liquide ionique à température ambiante
LiFSI	Bis(fluorosulfonyl)imide de lithium
LSV	Linear Sweep Voltammetry (voltamétrie à balayage linéaire)
MIM	1-Méthylimidazole

MIM_{1O1}-FSI	1-(Méthoxyméthyl)-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide
MIM_{2O1}-FSI	1-(2-Méthoxyéthyl)-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide
PC	Carbonate de propylène
PEIS	Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RTIL	Room-Temperature Ionic Liquid
$TFSI^-$	Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide
VTF	Vogel–Tammann–Fulcher

DÉDICACE

À ma fille Ayla,
Ma plus belle source d'inspiration, de force et de courage.

Ta présence dans ma vie m'a donné la force de continuer, de persévérer et de surmonter les moments les plus difficiles. Grâce à toi, j'ai appris à avancer même lorsque le chemin semblait difficile, à croire davantage en moi et à ne jamais abandonner.

Ce mémoire représente bien plus que l'aboutissement d'un parcours universitaire. Il témoigne aussi de la force que tu m'as donnée chaque jour pour aller jusqu'au bout.

À toi, ma chère Ayla, je dédie ce travail avec tout mon amour.

À mes parents et à ma famille, pour leur amour, leur confiance, leurs encouragements et leur soutien constant tout au long de mon parcours. Votre présence, même à distance, a toujours été une source de réconfort et de motivation.

À vous tous, je dédie cette réussite.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire et à l'aboutissement de cette maîtrise.

Je souhaite tout d'abord adresser mes sincères remerciements à mon directeur de recherche, le professeur Dilip Sarkar, pour son encadrement, ses conseils scientifiques, sa disponibilité et ses encouragements tout au long de ce travail. Ses remarques constructives, son accompagnement et la confiance qu'il m'a accordée ont été précieux pour faire progresser mes travaux de recherche et mener ce projet à terme.

Je tiens également à remercier sincèrement Danick Gallant pour son aide précieuse dans la réalisation des mesures de conductivité ionique par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Sa disponibilité, ses conseils et son expertise ont grandement contribué à la réalisation de cette partie expérimentale de mon projet.

J'adresse également un grand merci à Mathieu, chercheur postdoctoral, pour son aide et son accompagnement au laboratoire. Ses conseils pratiques et son expertise m'ont permis de surmonter plusieurs difficultés expérimentales.

Je souhaite également remercier chaleureusement Shan Yang, technicienne de laboratoire, pour sa disponibilité et son aide précieuse lors de la réalisation des mesures de viscosité des liquides ioniques. Son soutien technique a été très apprécié et a contribué au bon déroulement de cette partie de mes travaux expérimentaux.

Je tiens à exprimer une reconnaissance toute particulière à Me Mylène Potvin et à Mme Mireille Imbeault, travailleuse sociale, pour leur écoute, leur bienveillance et leur précieux soutien moral, psychologique et social. Leur accompagnement et leur présence dans des moments particulièrement difficiles de mon parcours m'ont aidée à poursuivre mes études et à avancer malgré les épreuves rencontrées.

Je remercie également sincèrement le Décanat des études de l'UQAC, ainsi que le professeur Mohamed Bouazara, pour le soutien financier qui m'a été accordé sous forme de bourse. Cette aide a représenté un soutien important dans la poursuite et l'achèvement de ma maîtrise.

Enfin, je remercie toute l'équipe du LASEVE, ainsi que les techniciennes, les techniciens et les responsables des laboratoires des départements de chimie et de biologie, pour leur disponibilité, leur aide technique et leur soutien dans l'utilisation des équipements et des instruments nécessaires à la réalisation de ce projet.

À toutes les personnes qui ont contribué, chacune à leur manière, à la réalisation de ce travail, j'adresse mes plus sincères remerciements.

INTRODUCTION

Le développement des technologies de conversion et de stockage de l'énergie constitue un enjeu important dans un contexte marqué par l'intégration croissante des sources d'énergie renouvelable et par la diversification des besoins énergétiques. Ces évolutions nécessitent des dispositifs capables de stocker et de restituer efficacement l'énergie selon des régimes de fonctionnement variés. Parmi les technologies de stockage électrochimique, les supercondensateurs se distinguent notamment par leur capacité à fournir rapidement de fortes densités de puissance et par leur longue durée de vie en cyclage. Ils occupent ainsi une position complémentaire à celle des batteries pour les applications nécessitant des processus rapides de charge et de décharge (Simon et Gogotsi 2008; González *et al.* 2016). Parmi les différentes catégories de supercondensateurs, les supercondensateurs à double couche électrochimique (*electrical double-layer capacitors*, EDLC) stockent principalement l'énergie par accumulation électrostatique réversible des ions à l'interface entre l'électrolyte et les électrodes. Leurs performances dépendent ainsi étroitement des propriétés des matériaux d'électrode, mais également de celles de l'électrolyte. Ce dernier assure le transport des espèces ioniques et participe directement à la formation de la double couche électrochimique. Sa conductivité ionique, sa viscosité, sa stabilité électrochimique et sa compatibilité avec les électrodes constituent par conséquent des paramètres déterminants pour les performances globales du dispositif (Béguin *et al.* 2014; Zhong *et al.* 2015).

Le choix de l'électrolyte influence directement les performances des EDLC. Sa stabilité électrochimique conditionne notamment le domaine de fonctionnement accessible, tandis que ses propriétés de transport influencent la mobilité ionique et la résistance interne du dispositif (Béguin *et al.* 2014; Zhong *et al.* 2015). Les électrolytes utilisés dans les EDLC peuvent être regroupés principalement en systèmes aqueux, organiques et à base de liquides ioniques. Les électrolytes aqueux présentent généralement une conductivité ionique élevée, mais leur domaine de fonctionnement est limité par la stabilité électrochimique de l'eau. Les électrolytes organiques permettent d'accéder à

des tensions de fonctionnement plus élevées, mais présentent notamment des contraintes liées à la volatilité et à l'inflammabilité de nombreux solvants. Les liquides ioniques (LI) constituent dans ce contexte une alternative particulièrement intéressante en raison de leur très faible volatilité, de leur stabilité thermique généralement élevée et de leur stabilité électrochimique potentiellement étendue (Béguin *et al.* 2014; Zhong *et al.* 2015; González *et al.* 2016).

Les liquides ioniques sont des sels entièrement constitués d'ions, généralement formés par l'association d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique, et caractérisés conventionnellement par une température de fusion inférieure à 100 °C. La grande diversité des combinaisons cation–anion ainsi que la possibilité de modifier la structure de leurs constituants permettent d'ajuster leurs propriétés physicochimiques et électrochimiques en fonction de l'application recherchée (Plechkova et Seddon 2008; Armand *et al.* 2009). Cette flexibilité structurale explique l'intérêt important accordé aux LI pour les applications électrochimiques et, notamment, comme électrolytes dans les EDLC. Cependant, l'utilisation de LI purs dans les EDLC présente également certaines limitations. Leur caractère fortement ionique et les interactions entre cations et anions peuvent conduire à des viscosités relativement élevées et à des propriétés de transport moins favorables que celles de certains électrolytes conventionnels. Ces limitations peuvent affecter la résistance interne et les performances en puissance du dispositif, particulièrement à basse température (Galiński *et al.* 2006; Zhong *et al.* 2015; Feng *et al.* 2021). Différentes stratégies ont été proposées afin d'améliorer les propriétés des électrolytes à base de LI. Elles comprennent notamment la sélection ou la modification du cation et de l'anion, l'association de plusieurs liquides ioniques ainsi que l'ajout de solvants moléculaires aux LI (Feng *et al.* 2021). Cette dernière approche conduit à la formulation d'électrolytes hybrides LI–solvant. L'introduction d'un solvant organique de faible viscosité peut modifier les interactions ion–ion et favoriser les interactions ion–solvant, entraînant généralement une diminution de la viscosité et une amélioration de la mobilité des espèces ioniques. Cependant, la dilution du LI modifie simultanément la concentration en porteurs de charge, l'environnement de solvatation et la stabilité électrochimique. La nature du solvant et sa proportion

constituent donc des paramètres essentiels de formulation. Les propriétés des électrolytes hybrides dépendent fortement de la nature du système LI–solvant et de sa composition. Parmi les solvants étudiés, les carbonates organiques, notamment le carbonate de diméthyle (DMC) et le carbonate de diéthyle (DEC), constituent une voie pertinente pour la formulation de systèmes hybrides destinés aux applications électrochimiques (McEwen *et al.* 1997). Malgré les travaux consacrés aux électrolytes à base de LI, la comparaison directe des différentes formulations demeure complexe en raison de la diversité des systèmes et des conditions expérimentales étudiés. Une caractérisation systématique de leurs propriétés en fonction de la composition et de la température apparaît ainsi nécessaire.

Dans ce contexte, le présent travail s'intéresse dans un premier temps à quatre liquides ioniques à cation imidazolium partageant le même anion bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-) : EMI-FSI, MIM_{1O1}-FSI, MIM_{2O1}-FSI et AMIM-FSI. L'utilisation d'un anion commun permet d'examiner plus spécifiquement l'influence de la structure du cation sur les propriétés des LI. Les cations étudiés se distinguent notamment par la nature de leur chaîne latérale, permettant d'évaluer l'effet de modifications structurales sur les propriétés physicochimiques, de transport et électrochimiques. Dans cette étude, MIM_{1O1}-FSI, MIM_{2O1}-FSI et AMIM-FSI sont synthétisés au laboratoire, tandis que l'EMI-FSI est utilisé comme liquide ionique commercial. Dans un second temps, l'EMI-FSI est associé à un mélange de solvants carbonatés constitué de carbonate de diméthyle (DMC) et de carbonate de diéthyle (DEC) afin de développer des électrolytes hybrides. Le rapport DMC/DEC est maintenu constant dans les formulations contenant les deux solvants, tandis que la fraction molaire du liquide ionique varie de $X_{LI} = 0$ à $X_{LI} = 1$, afin d'étudier l'évolution des propriétés du système depuis le mélange de solvants jusqu'au liquide ionique pur. Cette stratégie permet d'examiner l'influence conjointe de la composition et de la température sur les propriétés volumétriques, le transport ionique et la stabilité électrochimique des formulations obtenues.

L'objectif général de ce travail est de développer et de caractériser des électrolytes à base de liquides ioniques ainsi que des formulations hybrides associant des LI à des carbonates organiques

afin d'établir les relations entre la structure ionique, la composition, la température et les propriétés pertinentes pour leur utilisation dans les EDLC. Une attention particulière est portée aux propriétés volumétriques, notamment à la masse volumique et au coefficient de dilatation thermique isobare, ainsi qu'aux propriétés de transport et à la stabilité électrochimique. La viscosité est étudiée pour les liquides ioniques purs, tandis que l'influence de la composition et de la température sur les électrolytes hybrides est évaluée principalement à partir de la masse volumique, du coefficient de dilatation thermique isobare, de la conductivité ionique et de la stabilité électrochimique. L'étude vise ainsi à mieux comprendre les relations structure–propriétés des LI à base de FSI^- et à identifier, dans les systèmes hybrides, des compositions offrant un compromis favorable entre transport ionique et stabilité électrochimique.

Le présent mémoire est structuré en quatre chapitres. Le **chapitre 1** présente une revue de la littérature consacrée aux liquides ioniques, à leurs principales propriétés physicochimiques et électrochimiques ainsi qu'à leur utilisation comme électrolytes dans les supercondensateurs à double couche électrochimique. Les différentes stratégies proposées pour améliorer les performances des électrolytes à base de LI y sont examinées, avec une attention particulière portée aux systèmes hybrides associant un liquide ionique à un solvant organique et au compromis entre propriétés de transport et stabilité électrochimique. Le **chapitre 2** décrit le matériel et les méthodes expérimentales employés dans ce travail. Il présente la synthèse des liquides ioniques MIM_{1O1}-FSI, MIM_{2O1}-FSI et AMIM-FSI par une réaction de quaternisation suivie d'une métathèse anionique, ainsi que les différentes étapes de purification et de séchage. Les méthodes de caractérisation structurale par spectroscopies RMN et FTIR et les techniques utilisées pour déterminer les propriétés physicochimiques et électrochimiques des liquides ioniques y sont ensuite détaillées. Ce chapitre décrit enfin la formulation des électrolytes hybrides à base d'EMI-FSI et du mélange DMC/DEC, ainsi que les protocoles employés pour étudier leurs propriétés en fonction de la composition et de la température. Le **chapitre 3** présente et discute les résultats expérimentaux obtenus. Une première partie est consacrée à l'étude comparative des quatre liquides ioniques à base de FSI^- afin d'établir

l'influence de la structure du cation sur leurs propriétés volumétriques, leurs propriétés de transport et leur stabilité électrochimique. Une seconde partie porte sur les électrolytes hybrides EMI-FSI/DMC/DEC et analyse l'effet de la fraction molaire du liquide ionique et de la température sur leurs propriétés. L'évolution de la masse volumique, du coefficient de dilatation thermique isobare et de la conductivité ionique est notamment examinée afin de mettre en évidence les effets de composition et d'identifier les formulations présentant les propriétés de transport les plus favorables. La stabilité électrochimique de la formulation retenue est finalement comparée à celle de l'EMI-FSI pur afin d'évaluer le compromis entre l'amélioration du transport ionique et le maintien d'une stabilité électrochimique adaptée à l'application envisagée. Enfin, le **chapitre 4** présente les principales conclusions de ce travail ainsi que les perspectives de recherche qui en découlent.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 Les liquides ioniques : définition, structure et généralités

Les liquides ioniques (LI) sont des sels constitués entièrement d'ions et caractérisés, selon la définition conventionnellement admise, par une température de fusion inférieure à 100 °C. Ils sont généralement formés par l'association d'un cation organique avec un anion organique ou inorganique. Contrairement aux sels fondus conventionnels, leur faible température de fusion est favorisée par la taille et l'asymétrie des ions constitutifs, qui limitent leur organisation efficace au sein d'un réseau cristallin. Cette organisation moins favorable contribue au maintien de l'état liquide à des températures relativement faibles (Plechkova et Seddon 2008).

L'histoire des liquides ioniques remonte au début du XXe siècle. En 1914, Paul Walden rapporta le nitrate d'éthylammonium, dont la température de fusion est d'environ 12 °C et qui constitue l'un des premiers exemples historiques de liquide ionique à température ambiante (Plechkova et Seddon 2008). Plusieurs décennies plus tard, une avancée importante fut réalisée par Wilkes et Zaworotko, qui rapportèrent en 1992 une série de sels à bas point de fusion à base du cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium ($EMIM^{+}$), stables vis-à-vis de l'air et de l'eau. Parmi les composés étudiés, $[EMIM][BF_4]$ et $[EMIM][CH_3CO_2]$ étaient liquides à température ambiante (Wilkes et Zaworotko 1992).

L'une des caractéristiques majeures des LI réside dans la grande diversité structurale des ions qui peuvent les constituer. La modification de la nature du cation, de l'anion ou des substituants portés par ces ions permet de moduler les propriétés du liquide ionique et de les adapter aux exigences de l'application visée. Cette flexibilité structurale constitue ainsi un avantage majeur des LI et offre de nombreuses possibilités pour la conception de systèmes possédant des propriétés ciblées (Armand *et al.* 2009). Parmi cette famille, les composés qui demeurent liquides à température ambiante sont désignés comme liquides ioniques à température ambiante (LITA), ou room-temperature ionic liquids

(RTILs). La diversité de leurs structures et la possibilité d'en ajuster les propriétés expliquent l'intérêt considérable qu'ils suscitent pour les applications électrochimiques. En particulier, leur caractère entièrement ionique et la grande variété de modifications structurales possibles en font des matériaux particulièrement intéressants lorsque la conduction ionique est recherchée (Armand *et al.* 2009).

Dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie, cette flexibilité structurale permet d'adapter les propriétés de l'électrolyte aux exigences du dispositif. Toutefois, l'optimisation d'une propriété ne conduit pas nécessairement à l'amélioration simultanée de toutes les autres, ce qui impose de considérer les relations entre structure, propriétés de transport et stabilité. Les principales familles de liquides ioniques et l'influence de la nature de leurs constituants sont présentées dans la section suivante.

1.2 Classification des liquides ioniques

Les liquides ioniques peuvent être classés selon différents critères, notamment la nature et la structure des espèces ioniques qui les constituent. Une distinction couramment utilisée repose sur leur caractère protique ou aprotique, permettant de distinguer deux grandes familles : les liquides ioniques protiques (LIP) et les liquides ioniques aprotiques (LIA). Cette classification est notamment liée à la présence ou à l'absence d'un proton labile au niveau du cation et conduit à des différences dans les interactions ioniques et les propriétés physicochimiques de ces systèmes (Greaves et Drummond 2008). Les LIP sont généralement formés par transfert de proton entre un acide et une base de Brønsted, tandis que les LIA ne résultent pas d'un tel mécanisme de transfert protonique. Cette distinction est particulièrement pertinente pour les applications électrochimiques, puisque la nature protique ou aprotique du milieu influence son comportement et son domaine d'utilisation. Les caractéristiques de ces deux familles sont présentées dans les sections suivantes.

1.2.1 Liquides ioniques protiques (LIP)

Les liquides ioniques protiques (LIP) sont généralement obtenus par transfert de proton entre un acide de Brønsted et une base de Brønsted. Ils se caractérisent par la présence d'un proton labile au niveau du cation, ce qui les distingue principalement des liquides ioniques aprotiques (Greaves et Drummond 2008). La nature de l'acide et de la base utilisés ainsi que les interactions entre les espèces ioniques influencent leurs propriétés physicochimiques. Les LIP présentent notamment un intérêt dans certaines applications électrochimiques où le transport protonique joue un rôle important (Greaves et Drummond 2008). Toutefois, les LIP ne constituent pas la famille principalement considérée dans le cadre de ce mémoire. L'attention sera davantage portée sur les liquides ioniques aprotiques, dont la diversité structurale et les propriétés sont particulièrement intéressantes pour la formulation d'électrolytes destinés aux systèmes de stockage électrochimique de l'énergie.

1.2.2 Liquides ioniques aprotiques (LIA)

Les liquides ioniques aprotiques (LIA) constituent une famille de liquides ioniques ne possédant pas de proton labile caractéristique des liquides ioniques protiques. Ils sont généralement constitués d'un cation organique associé à un anion organique ou inorganique. Leur grande diversité structurale permet de faire varier la nature du cation, de l'anion ainsi que les substituants portés par le cation, offrant ainsi de nombreuses possibilités d'ajustement de leurs propriétés en fonction de l'application visée (Armand *et al.* 2009). Parmi les cations couramment rencontrés dans les LIA figurent notamment les familles imidazolium, pyrrolidinium, pipéridinium, ammonium et phosphonium. Ces cations peuvent être associés à différents anions organiques ou inorganiques, parmi lesquels BF_4^-, PF_6^-, $TFSI^-$ et FSI^- (Figure 1.1). La combinaison du cation et de l'anion constitue ainsi un paramètre déterminant dans la conception des liquides ioniques, puisqu'elle permet d'adapter leurs propriétés aux exigences de l'application considérée (Armand *et al.* 2009).

Les LIA présentent un intérêt particulier dans le domaine électrochimique en raison de leur caractère entièrement ionique et de la grande variété de modifications structurales possibles. Armand et al. (2009) soulignent notamment l'étendue des variations structurales accessibles dans les LI et leur intérêt pour les applications exploitant leur conduction ionique. Cependant, la modification de la structure ionique n'améliore pas nécessairement simultanément toutes les propriétés recherchées. Le choix d'un couple cation–anion doit donc tenir compte des différents compromis entre les propriétés physicochimiques et électrochimiques de l'électrolyte. Cette possibilité d'adapter la structure et les propriétés des LIA explique leur utilisation croissante dans différentes applications, notamment dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie. Les principales applications des liquides ioniques, et plus particulièrement leur intérêt comme électrolytes pour les systèmes de stockage électrochimique, sont présentées dans la section suivante.

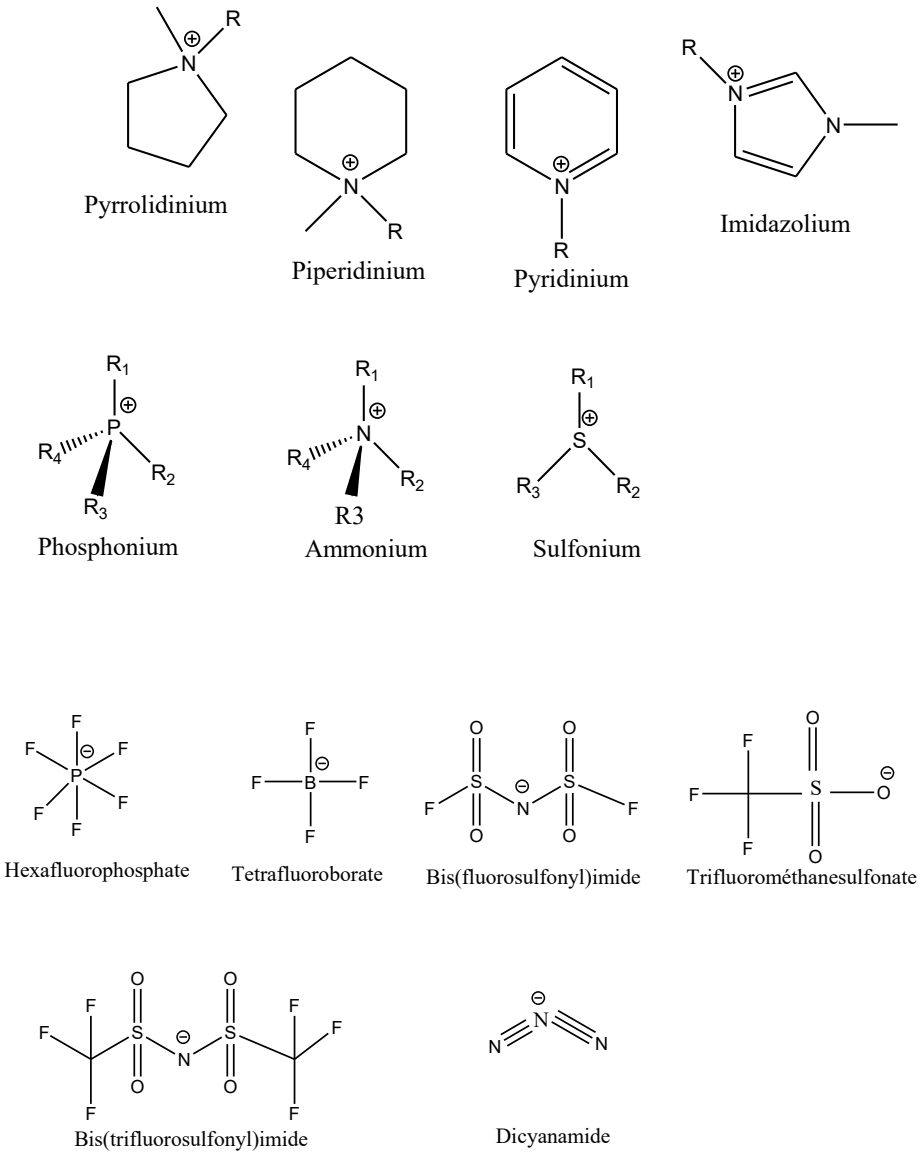


Figure 1.1 : Principales familles de cations et d'anions utilisées dans la formulation des liquides ioniques, adaptée de Hachicha (2019).

1.3 Applications des liquides ioniques

Grâce à la diversité de leurs structures et à la possibilité d'ajuster leurs propriétés par le choix du couple cation–anion, les liquides ioniques ont été étudiés dans de nombreux domaines. Ils peuvent notamment être utilisés comme solvants ou milieux fonctionnels en synthèse organique, en extraction,

en catalyse et dans le traitement de la biomasse, ainsi que dans certaines applications liées aux matériaux (Figure 1.2) (Lu *et al.* 2009; Patel et Lee 2012; Radai *et al.* 2018). Parmi ces différentes applications, les LI sont largement étudiés comme électrolytes dans les dispositifs électrochimiques. Les LI ont notamment été étudiés dans différents systèmes de conversion et de stockage électrochimique de l'énergie, dont les piles à combustible, les cellules photovoltaïques, les batteries et les supercondensateurs (Armand *et al.* 2009; MacFarlane *et al.* 2014).

Dans le cadre de ce mémoire, l'intérêt est spécifiquement porté sur l'utilisation des liquides ioniques comme électrolytes pour les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC). Le principe de fonctionnement de ces dispositifs ainsi que les principaux paramètres gouvernant leurs performances sont présentés dans les sections suivantes.

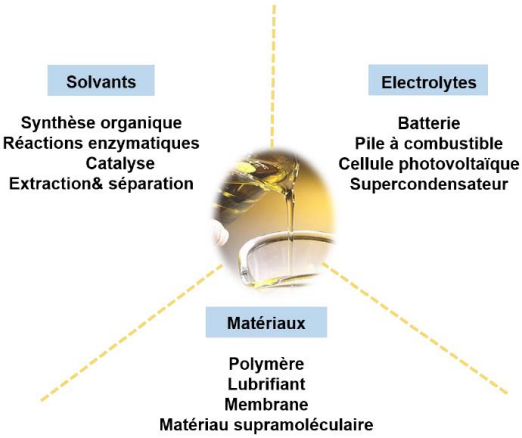


Figure 1.2 : Principaux domaines d'application des liquides ioniques, reproduite de Hachicha (2019).

1.3.1 Application des liquides ioniques dans les supercondensateurs

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie caractérisés par leur capacité à fournir ou à récupérer rapidement de fortes densités de puissance, tout

en présentant une excellente durée de vie en cyclage (Figure 1.3) (Poonam *et al.* 2019). Ces caractéristiques les positionnent entre les condensateurs conventionnels et les batteries en termes de performances énergétiques et de puissance. Selon le mécanisme de stockage des charges, les supercondensateurs peuvent être répartis en trois grandes catégories : les condensateurs électrochimiques à double couche (EDLC), les pseudocondensateurs et les supercondensateurs hybrides (González *et al.* 2016). Dans les EDLC, le stockage repose principalement sur l'accumulation électrostatique des ions à l'interface électrode–électrolyte. Les pseudocondensateurs mettent en jeu des réactions faradiques rapides et réversibles, tandis que les systèmes hybrides associent les mécanismes capacitif et faradique.

Dans le cadre de ce mémoire, seuls les EDLC seront considérés, les liquides ioniques étudiés étant destinés à la formulation d'électrolytes pour ce type de dispositif.

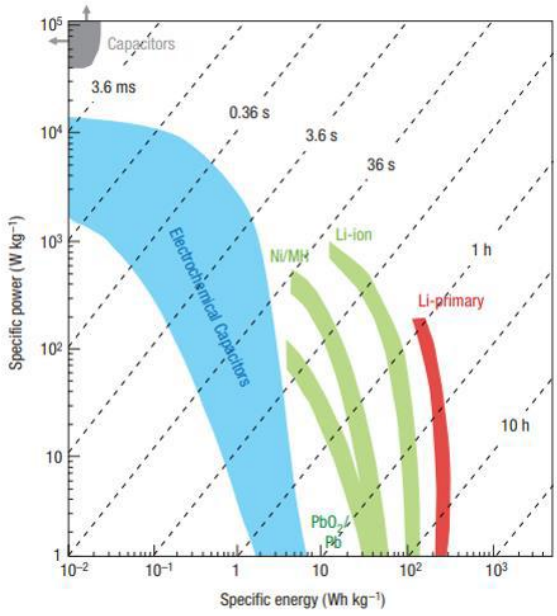


Figure 1.3 *:* Diagramme de Ragone représentant l'énergie spécifique et la puissance spécifique de différents dispositifs de stockage de l'énergie, reproduit de Simon et Gogotsi (2008).

1.3.1.1 Présentation et principe de fonctionnement d'un supercondensateur à double couche électrochimique

Dans un EDLC, le stockage de l'énergie repose principalement sur l'accumulation électrostatique réversible des ions de l'électrolyte à l'interface électrode–électrolyte lorsqu'une différence de potentiel est appliquée (Figure 1.4). Les électrodes sont généralement constituées de matériaux carbonés poreux présentant une surface spécifique élevée, afin de maximiser la surface accessible aux ions et, par conséquent, la quantité de charge pouvant être stockée (Simon et Gogotsi 2008; Béguin *et al.* 2014).

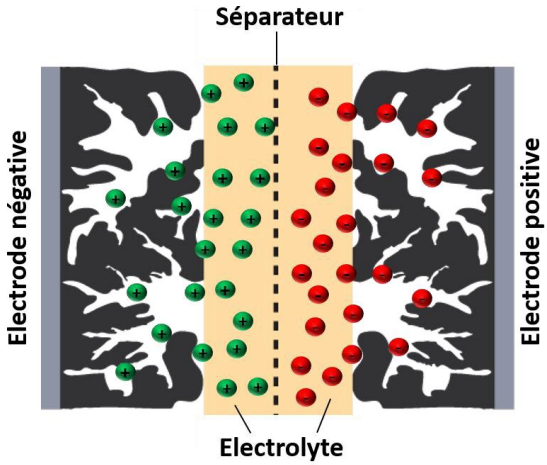


Figure 1.4 : Schéma d'un supercondensateur à double couche électrochimique (EDLC), reproduit de Hachicha (2019).

Dans une représentation simplifiée assimilant l'interface à un condensateur plan, la capacité peut être exprimée par la relation suivante (Béguin *et al.* 2014).

$$C = \frac{\epsilon_0 \, \epsilon_r \cdot S}{d} \qquad \textbf{Équation 1.1}$$

où C est la capacité (F), ϵ_0 la permittivité du vide (F·m^{-1}), ϵ_r la permittivité relative du milieu électrolytique, S la surface accessible aux ions (m²) et d la distance effective séparant les charges à

l'interface électrode/électrolyte. Cette relation simplifiée montre que la capacité dépend notamment de la surface électrochimiquement accessible et de l'organisation de la double couche. L'accessibilité des ions aux pores du matériau carboné ainsi que les interactions à l'interface électrode–électrolyte jouent donc un rôle déterminant dans les performances capacitives de l'EDLC. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée, la quantité de charge stockée est proportionnelle à la capacité et à la différence de potentiel appliquée selon la relation suivante (Béguin *et al.* 2014).

$$Q = C\Delta V \qquad \textbf{Équation 1.2}$$

où Q est la charge stockée (C), C la capacité (F) et ΔV la différence de potentiel appliquée (V).

1.3.1.2 Les principales grandeurs caractéristiques d'un supercondensateur à double couche électrochimique

Les performances d'un supercondensateur à double couche électrochimique sont principalement caractérisées par sa capacité, son énergie, sa puissance et sa résistance série équivalente (ESR). Ces grandeurs dépendent à la fois des propriétés des matériaux d'électrode et de celles de l'électrolyte (Béguin *et al.* 2014; González *et al.* 2016). La capacité d'un EDLC est étroitement liée aux caractéristiques de l'interface électrode–électrolyte. Dans les électrodes carbonées poreuses, elle dépend notamment de la surface électrochimiquement accessible aux ions, de la structure poreuse du matériau et de l'adéquation entre la taille des espèces ioniques et celle des pores. La nature de l'électrolyte joue ainsi un rôle important dans la capacité effectivement accessible du dispositif (Béguin *et al.* 2014). L'énergie maximale stockée dans un supercondensateur dépend de sa capacité et de la tension appliquée. Elle peut être exprimée par la relation suivante (González *et al.* 2016).

$$\boldsymbol{E_{max} = \frac{1}{2} C(\Delta V)^2} \qquad \textbf{Équation 1.3}$$

où E_{max} représente l'énergie maximale stockée (J), C la capacité du supercondensateur (F) et ΔV la différence de potentiel appliquée (V). Cette relation montre que l'énergie stockée est proportionnelle à la capacité et surtout au carré de la tension de fonctionnement. L'augmentation de la tension constitue donc une stratégie particulièrement intéressante pour améliorer les performances énergétiques des EDLC, sous réserve de respecter les limites de stabilité de l'électrolyte et des autres composants de la cellule (Béguin *et al.* 2014; González *et al.* 2016).

La puissance correspond à l'énergie délivrée par unité de temps et constitue une autre grandeur essentielle pour caractériser les performances d'un supercondensateur. La puissance maximale théorique dépend notamment de la tension de fonctionnement et de la résistance série équivalente du dispositif (González *et al.* 2016). Elle peut être exprimée par :

$$P_{max} = \frac{(\Delta V)^2}{4R_{ESR}} \qquad \textbf{Équation 1.4}$$

où P_{max} est la puissance maximale (W), ΔV la différence de potentiel (V) et R_{ESR} la résistance série équivalente (Ω). Une faible valeur de R_{ESR} est donc favorable à l'obtention d'une puissance élevée. Cette résistance résulte de plusieurs contributions liées aux différents composants du dispositif, parmi lesquelles figurent les résistances associées à l'électrolyte, aux électrodes, aux contacts électriques et aux interfaces. Les propriétés de transport de l'électrolyte participent ainsi directement aux performances en puissance du supercondensateur (Béguin *et al.* 2014). Ainsi, le choix de l'électrolyte intervient simultanément dans les performances énergétiques et en puissance d'un EDLC : sa stabilité contribue à définir la tension de fonctionnement accessible, tandis que ses propriétés de transport influencent la résistance interne du dispositif. L'optimisation d'un EDLC nécessite donc de rechercher un compromis entre ces différents paramètres.

1.3.1.3 Les défis pour les supercondensateurs et le rôle des électrolytes

Malgré leur densité de puissance élevée et leur longue durée de vie en cyclage, les supercondensateurs présentent généralement une densité d'énergie plus faible que celle des batteries, ce qui constitue l'une de leurs principales limitations. L'amélioration de la densité d'énergie représente donc un enjeu majeur pour élargir leur domaine d'application (Béguin *et al.* 2014). D'après la relation établie précédemment entre l'énergie, la capacité et la tension de fonctionnement, deux stratégies principales peuvent être envisagées pour accroître l'énergie stockée dans un EDLC : augmenter la capacité du dispositif ou augmenter sa tension de fonctionnement (Béguin *et al.* 2014; González *et al.* 2016). L'augmentation de la capacité repose notamment sur l'optimisation de l'interface électrode–électrolyte. Dans les EDLC utilisant des électrodes carbonées poreuses, la capacité accessible dépend de la structure poreuse du matériau ainsi que de l'accessibilité des ions à cette porosité. L'adéquation entre les dimensions effectives des espèces ioniques et la taille des pores favorise ainsi l'électrosorption des ions et l'exploitation efficace de la surface interne du matériau carboné (Béguin *et al.* 2014). L'augmentation de la tension de fonctionnement constitue une seconde stratégie particulièrement efficace, puisque l'énergie stockée est proportionnelle au carré de la tension appliquée. La tension maximale accessible est toutefois limitée par la stabilité de l'électrolyte ainsi que par sa compatibilité avec les électrodes et les autres constituants de la cellule. Le développement d'électrolytes permettant d'atteindre des tensions de fonctionnement plus élevées représente ainsi une voie importante pour améliorer la densité d'énergie des EDLC (Béguin *et al.* 2014). Dans cette perspective, les liquides ioniques présentent un intérêt particulier comme électrolytes pour les EDLC, notamment en raison des tensions de fonctionnement élevées qu'ils peuvent permettre d'envisager par rapport à certains électrolytes conventionnels. Leur utilisation nécessite toutefois une évaluation globale de la stabilité électrochimique, des propriétés de transport et de l'accessibilité des ions à la porosité des électrodes (Béguin *et al.* 2014). La compréhension de ce compromis nécessite d'examiner les propriétés physicochimiques des liquides ioniques, notamment leur stabilité

thermique, leurs propriétés de transport, leur comportement volumétrique et leur stabilité électrochimique. Ces propriétés sont présentées dans la section suivante.

1.4 Propriétés physicochimiques des liquides ioniques

Les propriétés physicochimiques des liquides ioniques constituent des paramètres déterminants pour leur utilisation comme électrolytes dans les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC). Elles dépendent étroitement de la nature et de la structure des cations et des anions ainsi que des interactions établies entre les espèces ioniques. La diversité des combinaisons cation–anion offre ainsi la possibilité d'ajuster le comportement de l'électrolyte en fonction des exigences de l'application considérée.

Dans le contexte des EDLC, l'évaluation d'un électrolyte repose sur l'analyse de plusieurs propriétés complémentaires. La stabilité thermique renseigne sur le comportement de l'électrolyte lorsqu'il est soumis à une variation de température. Les propriétés de transport, principalement la viscosité et la conductivité ionique, caractérisent respectivement la résistance du milieu à l'écoulement et son aptitude au transport des charges ioniques. Les propriétés volumétriques, notamment la masse volumique et le coefficient de dilatation thermique isobare, permettent de suivre l'évolution du volume du milieu avec la composition et la température. Enfin, la stabilité électrochimique définit le domaine de potentiel dans lequel l'électrolyte peut être utilisé sans décomposition électrochimique significative. L'évaluation d'un liquide ionique destiné aux EDLC repose ainsi sur l'analyse de ses propriétés thermiques, de transport, volumétriques et électrochimiques.

1.4.1 Stabilité thermique

La stabilité thermique constitue une propriété importante des liquides ioniques destinés aux applications électrochimiques, puisqu'elle renseigne sur leur capacité à conserver leur intégrité

chimique lorsqu'ils sont soumis à une élévation de température. De nombreux LI présentent une faible volatilité et des températures de décomposition relativement élevées ; toutefois, leur stabilité thermique varie fortement selon la nature du cation et de l'anion ainsi que les conditions expérimentales utilisées pour son évaluation (Maton *et al.* 2013). Elle est couramment étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG), qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. La température de décomposition obtenue par cette méthode ne constitue cependant pas une valeur totalement indépendante du protocole expérimental. Elle peut notamment varier avec la vitesse de chauffage, la durée d'exposition à température élevée, l'atmosphère de mesure et le critère retenu pour définir le début de la décomposition (Maton *et al.* 2013). Cette dépendance aux conditions expérimentales doit être prise en considération lors de la comparaison des données publiées. Ainsi, deux températures de décomposition différentes rapportées pour un même LI ne traduisent pas nécessairement une contradiction entre les études, mais peuvent résulter de protocoles expérimentaux différents. Les mesures dynamiques réalisées avec des vitesses de chauffage élevées peuvent notamment conduire à des températures de décomposition apparentes supérieures à celles obtenues lors d'essais isothermes prolongés (Maton *et al.* 2013).

Dans le contexte des EDLC, une stabilité thermique suffisante est nécessaire pour garantir que l'électrolyte demeure chimiquement stable dans la plage de température de fonctionnement considérée. Une température de décomposition élevée ne doit toutefois pas être interprétée isolément comme une preuve de performance de l'électrolyte, puisque son aptitude à une application électrochimique dépend également de ses propriétés de transport et de sa stabilité électrochimique.

1.4.2 Les propriétés de transport

Les propriétés de transport des liquides ioniques constituent des paramètres essentiels pour leur utilisation comme électrolytes dans les EDLC, puisqu'elles déterminent la mobilité des espèces ioniques au sein du milieu. Parmi ces propriétés, la viscosité et la conductivité ionique sont

étroitement liées à la structure des ions, à leurs interactions et à la température (Tokuda *et al.* 2004; Galiński *et al.* 2006). Toutefois, la relation entre viscosité et conductivité ne doit pas être interprétée de manière strictement inverse pour tous les liquides ioniques. Les corrélations entre ions, leur association et leur organisation structurale peuvent également influencer le transport effectif des charges. L'analyse des propriétés de transport doit donc tenir compte simultanément de la mobilité des espèces et des interactions présentes dans le milieu. Dans les EDLC, ces propriétés contribuent notamment à déterminer la rapidité avec laquelle les espèces ioniques peuvent se déplacer dans l'électrolyte et accéder à la porosité des électrodes. Leur optimisation est donc particulièrement importante pour limiter les résistances de transport tout en conservant les autres propriétés nécessaires au fonctionnement de l'électrolyte.

1.4.2.1 Viscosité des liquides ioniques

La viscosité dynamique, notée η, caractérise la résistance d'un fluide à l'écoulement. Dans les liquides ioniques, elle dépend fortement de la nature et de la structure des cations et des anions ainsi que des interactions établies entre les espèces ioniques. Les LI présentent souvent des viscosités relativement élevées par rapport aux solvants moléculaires conventionnels, ce qui peut limiter la mobilité des espèces chargées et affecter leurs propriétés de transport (Galiński *et al.* 2006; Yu *et al.* 2012). La viscosité des LI couvre néanmoins une gamme très étendue et ne peut pas être attribuée à une seule caractéristique structurale. La taille et la géométrie des ions, la distribution de leur charge, les interactions coulombiennes, les liaisons hydrogène et les interactions dispersives peuvent contribuer, à différents degrés, à la cohésion du liquide. La viscosité doit donc être considérée comme le résultat de l'ensemble des interactions présentes dans le système plutôt que comme une propriété déterminée indépendamment par le cation ou l'anion (Yu *et al.* 2012). La structure du cation exerce notamment une influence importante. Dans une série homologue de liquides ioniques 1-alkyl-3-méthylimidazolium associés à $TFSI^-$, Tokuda et al. (2005) ont étudié systématiquement l'effet de la longueur de la chaîne alkyle sur la viscosité, la conductivité et les coefficients d'autodiffusion. Ces

résultats montrent que les modifications structurales du cation affectent simultanément plusieurs propriétés de transport et soulignent l'importance de considérer les relations structure–propriétés plutôt que la viscosité de manière isolée (Tokuda *et al.* 2005). La nature de l'anion joue également un rôle déterminant. La taille de l'anion, la délocalisation de sa charge et la force de ses interactions avec le cation peuvent modifier significativement la résistance à l'écoulement. Il convient toutefois d'éviter d'établir un ordre universel de viscosité entre les anions, puisque l'effet observé dépend également de la nature du cation, de la température, de la teneur en eau et des autres conditions expérimentales (Yu *et al.* 2012). La température constitue par ailleurs l'un des paramètres les plus importants affectant la viscosité. Une augmentation de la température entraîne généralement une diminution marquée de η, en raison de l'augmentation de la mobilité moléculaire et de la diminution de l'effet des interactions responsables de la cohésion du liquide. Pour de nombreux LI, cette dépendance est non arrhénienne et peut être décrite par une relation de type Vogel–Tammann–Fulcher (VTF) (Tokuda *et al.* 2005).

$$\boldsymbol{ln(\eta) = A_\eta + \frac{B_\eta}{T - T_{0,\eta}}} \qquad \textbf{Équation 1.5}$$

où η représente la viscosité dynamique, T la température absolue, tandis que A_η, B_η et $T_{0,\eta}$ sont des paramètres caractéristiques du système considéré. Tokuda et al. (2005) montrent que, dans la série d'imidazolium-TFSI étudiée, la viscosité, la conductivité, l'autodiffusion et la conductivité molaire évoluent avec la température suivant un comportement de type VTF. Cette description empirique est particulièrement utile pour comparer l'effet de la température sur différents LI, mais les paramètres ajustés ne doivent pas être interprétés indépendamment de la gamme de température et du modèle utilisés.

Dans le contexte des EDLC, une viscosité excessive peut ralentir le transport des espèces ioniques et leur accès à la porosité des électrodes, ce qui peut augmenter les limitations de transport, notamment à basse température. La diminution de la viscosité peut ainsi favoriser les propriétés de

transport des électrolytes à base de LI, mais son effet doit être évalué en relation avec la conductivité ionique et la stabilité de l'électrolyte.

1.4.2.2 Conductivité ionique des liquides ioniques

La conductivité ionique, notée σ, caractérise l'aptitude d'un électrolyte à assurer le transport des charges ioniques sous l'effet d'un champ électrique. Elle constitue une propriété essentielle des liquides ioniques destinés aux EDLC, puisqu'elle contribue directement aux phénomènes de transport au sein de l'électrolyte et, par conséquent, à la résistance interne et aux performances en puissance du dispositif (Galiński *et al.* 2006). Bien que les liquides ioniques soient entièrement constitués d'ions, leur conductivité ne dépend pas uniquement de la concentration en espèces chargées. Elle est également gouvernée par leur mobilité, la structure des ions et les interactions entre cations et anions. Les corrélations et associations ioniques peuvent notamment réduire la contribution effective de certaines espèces au transport de charge. Ainsi, la présence d'une forte concentration ionique ne conduit pas nécessairement à une conductivité proportionnellement élevée (MacFarlane *et al.* 2009). Les travaux de MacFarlane et al. (2009) montrent que tous les ions présents dans un LI ne participent pas nécessairement de manière indépendante au processus de conduction.

La structure du cation et de l'anion constitue par conséquent un paramètre déterminant. La taille, la géométrie, la distribution de charge et la force des interactions entre ions influencent leur mobilité et leur dynamique d'association. Tsuzuki et al. (2005) ont notamment montré, pour différentes paires d'ions, que l'intensité et la directionnalité des interactions cation–anion jouent un rôle important dans les phénomènes d'association/dissociation ionique et dans la conductivité résultante (Tsuzuki *et al.* 2005). La conductivité dépend également fortement de la température. L'augmentation de la température favorise généralement la mobilité des espèces ioniques et entraîne une augmentation de σ. Pour de nombreux LI, cette dépendance n'est pas strictement arrhénienne et peut être décrite par une relation de type Vogel–Tammann–Fulcher (VTF) (Stoppa *et al.* 2010). Des

mesures réalisées sur plusieurs LI à base d'imidazolium montrent effectivement que la conductivité en fonction de la température peut être correctement décrite par une relation VTF. Elle peut être exprimée sous la forme :

$$\boldsymbol{\sigma = \sigma_0 exp(-\frac{B_\sigma}{T - T_{0,\sigma}})} \qquad \textbf{Équation 1.6}$$

où σ représente la conductivité ionique, σ_0 le facteur préexponentiel, B_σ un paramètre associé à la dépendance thermique du transport et $T_{0,\sigma}$ la température de Vogel. La viscosité et la conductivité sont généralement corrélées, mais cette relation ne doit pas être considérée comme strictement inverse ou universelle. Le diagramme de Walden, qui relie la conductivité molaire à la fluidité du milieu, est couramment utilisé pour évaluer cette relation et fournir des informations sur le comportement ionique des LI. Toutefois, plusieurs études montrent que les LI peuvent présenter des écarts au comportement de Walden idéal en raison notamment des corrélations entre ions et de leur organisation dans le liquide (MacFarlane *et al.* 2009; Schreiner *et al.* 2010). Cette observation est particulièrement importante dans le contexte du présent travail : une diminution de la viscosité ne garantit pas à elle seule une augmentation proportionnelle de la conductivité ionique. L'évolution de σ doit être interprétée en tenant compte simultanément de la mobilité des ions, de leurs interactions et de la composition de l'électrolyte.

Dans les EDLC, une conductivité suffisamment élevée favorise le transport des espèces ioniques vers les électrodes et au sein de leur porosité, tout en limitant les pertes ohmiques. Dans la formulation des électrolytes à base de liquides ioniques, la conductivité doit ainsi être évaluée en relation avec la viscosité et les autres propriétés physicochimiques et électrochimiques du système.

1.4.3 Les propriétés volumétriques

Les propriétés volumétriques constituent des paramètres importants pour caractériser le comportement thermophysique des liquides ioniques. Parmi celles-ci, la masse volumique et le

coefficient de dilatation thermique isobare permettent d'évaluer respectivement l'organisation volumique du milieu et sa réponse aux variations de température. Ces propriétés dépendent de la nature et de la structure des espèces ioniques ainsi que de leur organisation au sein du liquide.

Dans le contexte de ce mémoire, la masse volumique et le coefficient de dilatation thermique isobare permettent de suivre l'effet de la température et de la composition sur le comportement volumétrique des électrolytes. Dans les systèmes mixtes, leur évolution peut ainsi fournir des informations complémentaires aux propriétés de transport pour caractériser l'influence des interactions entre les différents constituants du milieu.

1.4.3.1 Masse volumique et dilatation isobare des liquides ioniques

La masse volumique, notée ρ, correspond au rapport entre la masse d'un échantillon et son volume :

$$\boldsymbol{\rho = \frac{m}{V}} \qquad \textbf{Équation 1.7}$$

où ρ représente la masse volumique, m la masse de l'échantillon et V son volume. La masse volumique des liquides ioniques dépend de la nature du cation et de l'anion, de leur masse molaire, de leur volume molaire ainsi que de leur organisation dans le liquide. Des études portant sur différentes familles de LI montrent notamment que la modification de la structure des ions entraîne des variations mesurables de cette propriété (Tokuda *et al.* 2005; Jacquemin *et al.* 2006). Dans une série homologue de liquides ioniques à base de 1-alkyl-3-méthylimidazolium, Tokuda et al. (2005) ont montré que la modification de la longueur de la chaîne alkyle du cation influence simultanément plusieurs propriétés physicochimiques, dont la masse volumique. Ces observations illustrent que les variations de masse volumique résultent de modifications conjointes de la masse et du volume occupé par les espèces ioniques, et ne doivent donc pas être interprétées uniquement à partir de la masse molaire. La masse volumique dépend également de la température et diminue généralement lorsque celle-ci augmente, en raison de l'expansion thermique du liquide. Sur une plage de température

modérée, cette évolution peut souvent être représentée par une relation linéaire (Jacquemin *et al.* 2006).

$$\boldsymbol{\rho = a + bT} \qquad \textbf{Équation 1.8}$$

où ρ est la masse volumique, T la température absolue, b la pente de la relation et a l'ordonnée à l'origine. La variation de la masse volumique avec la température permet de déterminer le coefficient de dilatation thermique isobare, noté α_p , défini par :

$$\boldsymbol{\alpha_p = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p} \qquad \textbf{Équation 1.9}$$

où ρ représente la masse volumique, T la température absolue et p la pression. Le coefficient de dilatation thermique isobare α_p, exprimé en K^{-1}, quantifie ainsi la variation relative du volume du liquide sous l'effet d'une variation de température à pression constante. Une faible valeur de α_p traduit une faible variation relative du volume avec la température, tandis qu'une valeur plus élevée indique une sensibilité volumétrique plus importante à l'échauffement.

Pour les liquides ioniques et leurs mélanges, l'évolution de ρ et de α_p dépend de la structure des ions, de la température et, dans les systèmes multicomposants, de la composition. L'étude conjointe de ces paramètres permet ainsi de comparer le comportement volumétrique de différentes formulations et d'évaluer comment la modification de la composition influence leur réponse thermique (Jacquemin *et al.* 2006; Zarrougui *et al.* 2018b). Ces propriétés volumétriques apportent donc une information complémentaire aux propriétés de transport : alors que la viscosité et la conductivité renseignent principalement sur la mobilité des espèces ioniques, la masse volumique et le coefficient de dilatation thermique isobare caractérisent l'évolution volumétrique du milieu avec la température et la composition. Leur analyse conjointe contribue ainsi à une caractérisation physicochimique plus complète des électrolytes étudiés.

1.4.4 Stabilité électrochimique des liquides ioniques

La stabilité électrochimique constitue une propriété essentielle des liquides ioniques utilisés comme électrolytes. Elle correspond au domaine de potentiel dans lequel l'électrolyte peut être utilisé sans qu'une réaction significative d'oxydation ou de réduction soit détectée selon les conditions expérimentales retenues. Ce domaine est généralement désigné par fenêtre de stabilité électrochimique (electrochemical stability window, ESW) (De Vos *et al.* 2014).

Dans le contexte des EDLC, cette propriété est particulièrement importante puisque la stabilité de l'électrolyte contribue à déterminer la tension de fonctionnement accessible. Comme montré précédemment, l'énergie stockée dépend du carré de la tension ; l'utilisation d'un électrolyte présentant une stabilité électrochimique suffisamment étendue peut donc contribuer à améliorer les performances énergétiques du dispositif. Les LI sont particulièrement étudiés dans ce contexte en raison de leur potentiel pour le fonctionnement de supercondensateurs à tension élevée (Eftekhari 2017). La fenêtre de stabilité électrochimique ne constitue toutefois pas une valeur absolue propre uniquement à la composition chimique du LI. Sa valeur expérimentale dépend de plusieurs paramètres, notamment de la nature du matériau de l'électrode de travail, de la méthode électrochimique employée, de la vitesse de balayage, de la température et de la présence d'impuretés. Par conséquent, des valeurs différentes rapportées pour un même LI ne traduisent pas nécessairement une contradiction entre les études, mais peuvent résulter de conditions expérimentales différentes (Barrosse-Antle *et al.* 2010; De Vos *et al.* 2014). La stabilité électrochimique est généralement étudiée par des méthodes voltammétriques, notamment la voltammétrie cyclique (CV) ou la voltammétrie à balayage linéaire (LSV). Ces méthodes permettent d'identifier les domaines de potentiel dans lesquels apparaissent des courants associés à la décomposition électrochimique du milieu. La comparaison des valeurs d'ESW issues de différentes publications nécessite donc de tenir compte du protocole utilisé et du critère choisi pour déterminer les limites anodique et cathodique (Barrosse-Antle *et al.* 2010). La nature du cation et de l'anion joue également un rôle déterminant

dans les limites de stabilité. De manière générale, la limite anodique est fortement influencée par la résistance de l'anion à l'oxydation, tandis que la stabilité cathodique dépend notamment de la susceptibilité du cation à la réduction. Il convient néanmoins d'éviter d'attribuer un ordre universel de stabilité aux différentes familles d'ions, car le comportement électrochimique résulte également des interactions entre les espèces, des impuretés et de l'environnement expérimental (De Vos *et al.* 2014).

La pureté de l'électrolyte constitue à cet égard un facteur particulièrement important. La présence d'eau, d'oxygène dissous ou d'espèces halogénées résiduelles peut introduire des réactions électrochimiques supplémentaires et modifier les limites de potentiel observées. Barrosse-Antle et al. (2010) rapportent que la présence d'air peut modifier la réponse voltammétrique de [EMIM][TFSI], ce qui souligne l'importance du contrôle de l'atmosphère lors de l'évaluation de la stabilité électrochimique.

Enfin, la fenêtre de stabilité mesurée pour un électrolyte ne doit pas être assimilée directement à la tension maximale de fonctionnement d'une cellule EDLC complète. Cette dernière dépend également du comportement des interfaces électrode–électrolyte, de la répartition des potentiels entre les deux électrodes et des réactions de dégradation susceptibles de se produire lors d'un fonctionnement prolongé. Une large ESW constitue donc un critère favorable, mais non suffisant à elle seule pour sélectionner un électrolyte destiné aux EDLC (Eftekhari 2017). La sélection d'un électrolyte à base de LI doit ainsi intégrer sa stabilité électrochimique, ses propriétés de transport et son comportement interfacial.

1.5 Synthèse des liquides ioniques

La synthèse des liquides ioniques dépend principalement de la nature du cation et de l'anion recherchés. Les voies de préparation diffèrent notamment entre les liquides ioniques protiques et aprotiques. Dans le cadre des applications électrochimiques, le choix de la méthode de synthèse revêt une importance particulière, car les espèces résiduelles issues de la préparation peuvent modifier les

propriétés physicochimiques et électrochimiques du LI. La synthèse doit donc être associée à des étapes de purification et de séchage appropriées afin d'obtenir un électrolyte de composition et de pureté contrôlées.

1.5.1 Synthèse des liquides ioniques protiques

Les liquides ioniques protiques sont généralement obtenus par transfert de proton entre un acide de Brønsted et une base de Brønsted. Cette voie de préparation peut être réalisée en une seule étape et ne nécessite généralement pas d'échange anionique ultérieur (Greaves et Drummond 2008). La préparation doit néanmoins être réalisée dans des conditions contrôlées, notamment en raison du caractère potentiellement exothermique de la réaction acido-basique et de la nécessité de maîtriser la stœchiométrie des réactifs. Après réaction, l'élimination des espèces volatiles et de l'eau résiduelle permet d'obtenir le liquide ionique destiné aux étapes ultérieures de caractérisation. Compte tenu du fait que les LIP ne constituent pas la famille principalement étudiée dans ce travail, leur synthèse ne sera pas développée davantage.

1.5.2 Synthèse des liquides ioniques aprotiques

La préparation des liquides ioniques aprotiques peut comporter deux étapes principales : la formation du cation organique, généralement par une réaction de quaternisation, puis, lorsque l'anion du précurseur ne correspond pas à celui du LI recherché, une réaction d'échange anionique. Cette approche permet d'accéder à une grande diversité de combinaisons cation–anion (Wasserscheid et Welton 2002).

1.5.2.1 Réaction de quaternisation

La quaternisation consiste à faire réagir un précurseur nucléophile, tel qu'une amine, une phosphine ou un hétérocycle azoté, avec un agent alkylant approprié afin de former le cation organique recherché. Dans le cas des LI à base d'imidazolium, un alkylimidazole peut ainsi réagir

avec un agent alkylant pour former le sel d'imidazolium correspondant (Wasserscheid et Welton 2002). Lorsque l'agent alkylant est un halogénoalcane, le produit obtenu contient généralement l'halogénure correspondant comme contre-ion. Ce sel constitue alors un précurseur pouvant être utilisé directement ou soumis à un échange anionique. Les conditions de réaction, notamment la température, le temps de réaction, la stœchiométrie et la nature des réactifs, doivent être contrôlées afin de limiter la présence de réactifs non consommés et de sous-produits.

1.5.2.2 Réaction d'échange d'anions

Lorsque l'anion souhaité diffère de celui du sel obtenu après quaternisation, une réaction de métathèse anionique peut être réalisée. Cette étape consiste à remplacer l'anion initial par l'anion recherché à l'aide d'un réactif approprié contenant ce dernier (Wasserscheid et Welton 2002). L'efficacité de l'échange dépend de la nature des réactifs et du milieu réactionnel. La formation d'un précipité ou la séparation de deux phases peut notamment favoriser le déplacement de l'équilibre et faciliter l'isolement du LI. Après l'échange, les sous-produits, les ions halogénures résiduels, l'eau et les réactifs non consommés doivent être éliminés, car leur présence peut modifier les propriétés mesurées du liquide ionique. La métathèse constitue ainsi une voie particulièrement utile pour introduire des anions présentant un intérêt électrochimique. La qualité de la purification après cette étape est toutefois déterminante pour obtenir des propriétés physicochimiques et électrochimiques reproductibles. Cet aspect est développé dans la section suivante consacrée à la purification des LI.

1.6 Purification des liquides ioniques

La pureté des liquides ioniques constitue un paramètre essentiel pour assurer la reproductibilité de leurs propriétés physicochimiques et électrochimiques. Les impuretés peuvent provenir des réactifs de départ, des solvants, des étapes de synthèse et de métathèse ou encore des conditions de manipulation et de stockage. Parmi les espèces les plus fréquemment rencontrées

figurent l'eau, les halogénures résiduels, les réactifs ou solvants non éliminés ainsi que certaines espèces dissoutes provenant de l'atmosphère. La présence de ces impuretés peut modifier significativement les propriétés du LI. Seddon et al. (2000) ont notamment montré que l'eau, les solvants moléculaires et les ions chlorure peuvent modifier la viscosité et la masse volumique des LI, les ions chlorure résiduels entraînant notamment une augmentation importante de la viscosité. La purification ne constitue donc pas uniquement une étape destinée à obtenir un produit chimiquement propre : elle est indispensable pour garantir que les propriétés mesurées sont représentatives du LI étudié et pour permettre une comparaison fiable entre différentes formulations.

1.6.1 Présence d'eau

L'eau constitue l'une des impuretés les plus importantes dans les liquides ioniques. De nombreux LI sont hygroscopiques et peuvent absorber l'humidité atmosphérique à des degrés variables selon la nature du cation et surtout de l'anion. La teneur en eau doit donc être contrôlée avant les caractérisations physicochimiques et électrochimiques. La présence d'eau peut modifier plusieurs propriétés des LI, notamment leur viscosité, leur conductivité ionique, leur masse volumique et leur comportement électrochimique. Seddon et al. (2000) ont montré que l'addition d'un solvant moléculaire tel que l'eau peut notamment diminuer la viscosité et la masse volumique du milieu. Une amélioration apparente d'une propriété de transport ne doit donc pas nécessairement être interprétée comme une caractéristique intrinsèque du LI lorsqu'une teneur en eau non contrôlée est présente. L'effet de l'eau est particulièrement important lors de l'évaluation de la stabilité électrochimique. O'Mahony et al. (2008) ont étudié plusieurs LI à différentes teneurs en eau et ont montré qu'une augmentation de celle-ci entraîne un rétrécissement significatif de leur fenêtre de stabilité électrochimique. Ce résultat souligne la nécessité de contrôler rigoureusement la teneur en eau lors de la comparaison des propriétés électrochimiques de différents LI.

L'élimination de l'eau peut être réalisée par séchage sous vide, éventuellement à température contrôlée. Cependant, l'efficacité du séchage dépend de la nature du LI et de la force avec laquelle l'eau interagit avec les espèces ioniques. Un chauffage excessif doit également être évité afin de ne pas favoriser la dégradation thermique du LI. Les méthodes de purification doivent donc être adaptées à la nature du système considéré (Clare *et al.* 2009). La teneur résiduelle en eau peut être déterminée par titrage Karl Fischer, particulièrement adapté à la quantification de faibles concentrations d'eau. C'est notamment la méthode employée par O'Mahony et al. (2008) pour comparer les LI séchés sous vide, exposés à l'atmosphère et enrichis en eau.

1.6.2 Présence d'oxygène

L'oxygène dissous peut également influencer la réponse électrochimique d'un liquide ionique. Sa présence peut introduire des processus électrochimiques supplémentaires et ainsi modifier la fenêtre de stabilité apparente déterminée expérimentalement (Barrosse-Antle *et al.* 2010). Dans les caractérisations électrochimiques nécessitant un contrôle rigoureux du milieu, le dégazage de l'électrolyte et sa manipulation sous atmosphère contrôlée permettent de limiter l'influence de l'oxygène dissous. Cette précaution est particulièrement importante lorsqu'il s'agit de comparer les limites anodique et cathodique de différents électrolytes (Barrosse-Antle *et al.* 2010).

1.6.3 Présence d'ions halogénures

Les ions halogénures constituent des impuretés particulièrement importantes dans les LI préparés à partir de précurseurs halogénés, notamment lorsqu'une étape de métathèse est utilisée pour introduire l'anion final. Des quantités résiduelles d'halogénures peuvent subsister après la réaction et modifier les propriétés du produit obtenu. Seddon et al. (2000) ont montré que la présence de chlorures résiduels peut augmenter fortement la viscosité des LI. Leur élimination est donc importante lorsque les propriétés de transport doivent être caractérisées de manière reproductible.

Selon la nature du LI et de l'halogénure, leur élimination peut faire intervenir des étapes de lavage, d'extraction, de séparation de phases ou de précipitation. Le protocole doit toutefois être choisi de manière à ne pas introduire de nouvelles impuretés dans le LI, notamment lors de l'utilisation de réactifs ou de matériaux solides de purification. Cette précaution est importante : des travaux ont montré que l'alumine et la silice utilisées comme adsorbants peuvent elles-mêmes contaminer les LI par des particules et modifier certaines propriétés physiques et électrochimiques (Clare *et al.* 2008).

1.6.4 Impuretés responsables de la coloration des liquides ioniques

Certains LI peuvent présenter après synthèse une coloration résultant de la présence de réactifs résiduels ou de sous-produits. Lorsque les ions constituant le LI ne possèdent pas eux-mêmes de chromophore absorbant dans le domaine visible, une coloration peut constituer un indice de la présence d'impuretés, mais elle ne permet pas à elle seule d'identifier leur nature ou leur concentration. Des méthodes d'adsorption sur charbon actif ou sur d'autres matériaux ont été utilisées pour éliminer certaines espèces colorées. Toutefois, une décoloration ne doit pas être assimilée automatiquement à une purification complète du LI, et l'utilisation d'adsorbants doit être effectuée avec précaution puisqu'ils peuvent eux-mêmes introduire une contamination particulaire. Clare et al. (2008) ont notamment montré que des traitements par alumine ou silice pouvaient modifier les propriétés physiques, spectroscopiques et électrochimiques des LI (Clare *et al.* 2008).

Ainsi, la purification d'un LI destiné à une application électrochimique doit viser non seulement l'élimination des réactifs et sous-produits de synthèse, mais également le contrôle de l'eau, des espèces halogénées et des contaminants susceptibles de modifier ses propriétés. La maîtrise de ces paramètres est essentielle pour assurer la reproductibilité des caractérisations et interpréter correctement les performances de l'électrolyte.

1.7 Électrolytes pour les supercondensateurs à double couche électrochimique

1.7.1 Généralités sur les électrolytes des EDLC

L'électrolyte constitue l'un des composants essentiels d'un supercondensateur à double couche électrochimique (EDLC), puisqu'il assure le transport des espèces ioniques et participe à la formation de la double couche électrochimique à l'interface électrode–électrolyte. Sa nature influence ainsi les performances du dispositif et doit être adaptée aux matériaux d'électrode ainsi qu'aux conditions de fonctionnement envisagées (Béguin *et al.* 2014; Zhong *et al.* 2015). La sélection d'un électrolyte approprié repose sur plusieurs critères, notamment une conductivité ionique suffisante, une stabilité électrochimique compatible avec la tension de fonctionnement recherchée, une plage de température d'utilisation appropriée ainsi qu'une bonne compatibilité chimique avec les différents composants de la cellule (Béguin *et al.* 2014; Zhong *et al.* 2015).

La sélection de l'électrolyte doit ainsi tenir compte de l'ensemble de ces critères, dont l'importance relative dépend de la nature du système et des conditions de fonctionnement envisagées (Zhong *et al.* 2015). Selon la nature du milieu utilisé, les électrolytes liquides couramment employés dans les EDLC peuvent être regroupés en trois grandes familles : les électrolytes aqueux, les électrolytes organiques et les électrolytes à base de liquides ioniques (Galiński *et al.* 2006; Béguin *et al.* 2014; Zhong *et al.* 2015). Chacune de ces familles présente des avantages et des limitations spécifiques. Le tableau 1.1 en présente une comparaison synthétique.

Tableau 1.1 : Comparaison des principales caractéristiques des électrolytes utilisés dans les EDLC.

Type d'électrolyte	Conductivité ionique	Stabilité électrochimique et tension de fonctionnement	Principaux avantages	Principales limitations	Référence(s)
Aqueux	Élevée ; pouvant atteindre ≈ 1 $S \cdot cm^{-1}$ pour certains électrolytes aqueux acides ou alcalins	Domaine relativement limité par la stabilité de l'eau ; tension de fonctionnement généralement voisine de 1 V pour les systèmes aqueux conventionnels	Transport ionique rapide, faible résistance interne, faible coût et non-inflammabilité	Tension de fonctionnement relativement faible	(Béguin *et al.* 2014; Zhong *et al.* 2015)
Organique	Intermédiaire ; typiquement de l'ordre de 10–60 $mS \cdot cm^{-1}$ selon le sel et le solvant	Domaine plus étendu que celui des systèmes aqueux ; tension de fonctionnement typiquement de l'ordre de 2,7 V pour de nombreux EDLC conventionnels	Tension de fonctionnement plus élevée que les systèmes aqueux et plage de température d'utilisation plus étendue	Conductivité inférieure à celle des systèmes aqueux ; volatilité et inflammabilité de nombreux solvants	(Béguin *et al.* 2014; Zhong *et al.* 2015)
LI	Généralement plus faible ; souvent de l'ordre de quelques à quelques dizaines de $mS \cdot cm^{-1}$ à température ambiante, selon le couple cation–anion	Large domaine électrochimique pour de nombreux LI ; certains systèmes permettent des tensions de cellule supérieures à 3 V	Très faible volatilité, stabilité thermique généralement élevée et grande flexibilité structurale	Viscosité souvent élevée et limitations du transport ionique, particulièrement à basse température	(Galiński *et al.* 2006; Béguin *et al.* 2014; Zhong *et al.* 2015)

Note : Tableau compilé à partir de Galiński et al. (2006), Béguin et al. (2014) et Zhong et al. (2015). Les références spécifiques associées à chaque famille d'électrolytes sont indiquées dans la dernière colonne. Les caractéristiques présentées dans le Tableau 1.1 correspondent à des tendances et à des ordres de grandeur représentatifs. Elles ne doivent pas être considérées comme des valeurs universelles, car les performances dépendent de la composition de l'électrolyte, de la température, de la nature et de la porosité des électrodes ainsi que des conditions expérimentales (Béguin *et al.* 2014; Zhong *et al.* 2015). Il convient notamment de distinguer la fenêtre de stabilité électrochimique (ESW) déterminée pour un électrolyte de la tension maximale de fonctionnement d'une cellule EDLC complète. Une large ESW constitue une condition favorable à l'utilisation d'une tension élevée, mais la tension effectivement accessible dépend également des matériaux d'électrode, des interfaces

électrode–électrolyte, de la répartition des potentiels entre les deux électrodes et des réactions de dégradation susceptibles de se produire lors du fonctionnement du dispositif (Béguin *et al.* 2014; Zhong *et al.* 2015). La comparaison des trois familles met ainsi en évidence un compromis entre propriétés de transport et tension de fonctionnement. Les électrolytes aqueux présentent des propriétés de transport favorables, mais leur domaine de fonctionnement est relativement limité. Les électrolytes organiques permettent généralement d'atteindre des tensions plus élevées au prix de propriétés de transport moins favorables et de contraintes liées à la volatilité et à l'inflammabilité de nombreux solvants. Les liquides ioniques offrent quant à eux un domaine électrochimique potentiellement étendu et une très faible volatilité, mais leurs propriétés de transport peuvent constituer une limitation (Galiński *et al.* 2006; Zhong *et al.* 2015). Aucune de ces trois familles ne permet donc, de manière générale, d'optimiser simultanément l'ensemble des propriétés recherchées pour un EDLC. Cette complémentarité entre avantages et limitations justifie l'étude de différentes stratégies de formulation visant à établir un meilleur compromis entre transport ionique et stabilité de l'électrolyte. Les caractéristiques propres à chacune de ces familles sont présentées dans les sections suivantes.

1.7.1.1 Les électrolytes aqueux

Les électrolytes aqueux sont constitués d'espèces ioniques dissoutes dans l'eau et figurent parmi les électrolytes couramment utilisés dans les supercondensateurs. Ils peuvent être formulés à partir de milieux acides, alcalins ou de solutions de sels neutres. Leur principal avantage réside dans leur conductivité ionique généralement élevée, favorisée par la faible viscosité du milieu aqueux et la forte mobilité des espèces ioniques. Ces caractéristiques permettent de limiter la résistance interne du dispositif et favorisent ainsi des performances élevées en puissance (Zhong *et al.* 2015). Ils présentent également plusieurs avantages pratiques, notamment un faible coût, une faible inflammabilité et une mise en œuvre relativement simple. Ces caractéristiques expliquent leur intérêt pour les dispositifs nécessitant une puissance élevée et des conditions de fonctionnement relativement

sûres (Zhong *et al.* 2015). Leur principale limitation réside cependant dans leur domaine de stabilité électrochimique relativement restreint, associé aux réactions d'évolution de l'hydrogène et de l'oxygène. La décomposition thermodynamique de l'eau correspond à une différence de potentiel d'environ 1,23 V dans les conditions standards. Cette valeur constitue une référence thermodynamique et ne doit pas être assimilée directement à la tension maximale de fonctionnement de toute cellule aqueuse, celle-ci dépendant également de la nature des électrodes, de la composition et du pH de l'électrolyte ainsi que des surtensions associées aux réactions de décomposition de l'eau. Des stratégies spécifiques peuvent d'ailleurs permettre à certains systèmes aqueux de dépasser la limite conventionnelle (Zang *et al.* 2019). Cette limitation est particulièrement importante pour les EDLC puisque, comme montré précédemment, l'énergie stockée dépend fortement de la tension de fonctionnement. Les électrolytes aqueux offrent donc généralement des propriétés de transport favorables, mais leur domaine de fonctionnement relativement limité peut restreindre l'amélioration de la densité d'énergie. Ce comportement illustre le compromis entre transport ionique et stabilité électrochimique qui intervient dans le choix d'un électrolyte (Zhong *et al.* 2015).

Le recours aux électrolytes organiques constitue une approche permettant d'élargir le domaine de potentiel accessible et d'augmenter la tension de fonctionnement des EDLC, au prix toutefois de nouvelles contraintes liées notamment aux propriétés de transport et à la sécurité.

1.7.1.2 Les électrolytes organiques

Les électrolytes organiques utilisés dans les EDLC sont généralement constitués d'un sel dissous dans un solvant organique aprotique ou dans un mélange de solvants. Parmi les systèmes étudiés figurent notamment des sels d'ammonium quaternaire associés à des solvants tels que le carbonate de propylène (PC). Le choix du couple sel–solvant est déterminant, puisqu'il influence à la fois la solubilité et la dissociation du sel, la conductivité ionique et le domaine de stabilité électrochimique de l'électrolyte (Ue *et al.* 1994). Comparativement aux électrolytes aqueux

conventionnels, les électrolytes organiques permettent généralement d'accéder à un domaine de potentiel plus étendu, ce qui autorise l'utilisation de tensions de cellule plus élevées. Cet avantage est particulièrement important pour les EDLC puisque l'énergie stockée augmente avec le carré de la tension de fonctionnement. Cependant, la stabilité accessible dépend fortement de la nature du solvant, du sel et des interfaces avec les électrodes ; elle ne doit donc pas être considérée comme une propriété universelle de l'ensemble des électrolytes organiques (Ue *et al.* 1994).

Les propriétés de transport dépendent également de la formulation. Un solvant doit favoriser une dissociation suffisante du sel tout en maintenant une viscosité permettant une mobilité ionique adéquate. Il existe ainsi un compromis entre pouvoir solvatant, viscosité, concentration en sel et conductivité ionique. Ue et al. (1994) ont notamment montré que certaines modifications structurales des cations ammonium ou pyrrolidinium peuvent améliorer la conductivité grâce à une solubilité plus élevée du sel. Les solvants carbonatés présentent à cet égard un intérêt important dans la formulation d'électrolytes non aqueux. Leurs propriétés diélectriques et leur viscosité influencent la dissociation des espèces ioniques et leur mobilité. L'association de plusieurs solvants constitue également une stratégie permettant de rechercher un meilleur compromis entre ces propriétés (Xu 2004).

Dans le cadre du présent mémoire, les carbonates organiques sont également considérés comme constituants de systèmes hybrides associant un solvant moléculaire à un liquide ionique. Malgré leur intérêt pour l'augmentation de la tension de fonctionnement, les électrolytes organiques présentent certaines limitations. De nombreux solvants organiques sont volatils et inflammables, ce qui soulève des enjeux de sécurité, tandis que leurs propriétés de transport sont généralement moins favorables que celles des électrolytes aqueux. La sélection d'un électrolyte organique repose donc, comme pour les autres familles, sur un compromis entre stabilité électrochimique, transport ionique et sécurité. Ces limitations ont contribué à renforcer l'intérêt pour les liquides ioniques comme électrolytes alternatifs. Leur très faible volatilité et leur stabilité électrochimique potentiellement

étendue présentent des avantages importants, mais leurs propriétés de transport introduisent à leur tour de nouvelles contraintes.

1.7.1.3 Les liquides ioniques

Les liquides ioniques présentent un intérêt important comme électrolytes pour les supercondensateurs à double couche électrochimique. Contrairement aux électrolytes organiques conventionnels constitués d'un sel dissous dans un solvant moléculaire, les LI sont eux-mêmes constitués d'espèces ioniques. Leur diversité structurale permet en outre d'ajuster leurs propriétés par le choix et la modification du cation et de l'anion (Galiński *et al.* 2006; Zhong *et al.* 2015).

L'un des principaux intérêts des LI pour les EDLC réside dans leur très faible volatilité et, pour de nombreux systèmes, leur stabilité thermique élevée et leur faible inflammabilité. Leur stabilité électrochimique peut également permettre d'envisager des tensions de fonctionnement élevées et ainsi contribuer à l'amélioration de la densité d'énergie des supercondensateurs (Zhong *et al.* 2015). Ces avantages sont néanmoins contrebalancés par leurs propriétés de transport. Les LI purs présentent souvent une viscosité relativement élevée et une mobilité ionique plus limitée que celle rencontrée dans les électrolytes aqueux et dans certains électrolytes organiques. Ces caractéristiques peuvent augmenter les limitations de transport, notamment à basse température, et réduire les performances en puissance des EDLC (Galiński *et al.* 2006; Zhong *et al.* 2015). La sélection d'un LI destiné aux EDLC doit ainsi tenir compte de ses propriétés de transport, de sa stabilité électrochimique et de ses interactions avec les matériaux d'électrode (Zhong *et al.* 2015).

Plusieurs stratégies ont ainsi été développées afin d'améliorer les performances des électrolytes à base de LI. Elles reposent notamment sur la sélection ou la modification de la structure des cations et des anions, l'association de plusieurs LI ainsi que la formulation de systèmes associant un LI à un solvant moléculaire. L'objectif est d'améliorer les propriétés de transport tout en

maintenant une stabilité électrochimique compatible avec le fonctionnement de l'EDLC. Parmi ces stratégies, l'association des LI à des solvants organiques de faible viscosité permet de modifier les interactions entre espèces et d'améliorer leurs propriétés de transport. Le choix du solvant et de sa proportion doit cependant être optimisé afin que cette amélioration ne s'accompagne pas d'une diminution excessive de la stabilité électrochimique. Cette problématique conduit directement aux stratégies d'optimisation des électrolytes à base de liquides ioniques présentées dans la section suivante.

1.8 Stratégies d'optimisation des électrolytes à base de liquides ioniques

Les liquides ioniques présentent plusieurs caractéristiques favorables à leur utilisation comme électrolytes dans les EDLC, notamment une très faible volatilité, une inflammabilité généralement faible et, pour de nombreux systèmes, une stabilité électrochimique étendue. Cependant, leur viscosité relativement élevée et leur conductivité ionique limitée constituent des obstacles importants à l'obtention simultanée de densités d'énergie et de puissance élevées (Feng *et al.* 2021). Ces limitations résultent notamment des interactions entre cations et anions et de l'organisation des espèces ioniques dans le liquide. Leur modification peut affecter simultanément plusieurs propriétés de l'électrolyte, telles que la viscosité, la conductivité ionique, le point de fusion et la stabilité électrochimique. L'optimisation d'un électrolyte à base de LI ne consiste donc pas à maximiser isolément une propriété, mais à rechercher un compromis entre transport ionique et stabilité électrochimique adapté aux exigences de l'EDLC (Feng *et al.* 2021). La grande diversité structurale des LI offre néanmoins plusieurs possibilités d'optimisation. Selon Feng *et al.* (2021), les stratégies de modification des électrolytes à base de LI peuvent être regroupées en quatre approches principales : (i) la sélection ou la modification de l'anion, (ii) la sélection ou la modification du cation, (iii) l'association de plusieurs LI dans un même électrolyte et (iv) l'ajout de solvants organiques aux LI. Les deux premières stratégies agissent directement sur la structure chimique des espèces constitutives du LI. La modification de l'anion ou du cation permet d'agir sur les interactions interioniques et, par

conséquent, sur les propriétés physicochimiques et électrochimiques de l'électrolyte. La troisième approche consiste à combiner différents LI afin de tirer parti de comportements eutectiques ou d'effets de réorganisation ionique, pouvant notamment modifier le point de fusion et les propriétés de transport. Enfin, l'introduction d'un solvant organique constitue une approche différente puisqu'elle agit sur la concentration et la solvatation des espèces ioniques sans nécessiter la synthèse d'un nouveau LI. Parmi ces stratégies, l'association d'un LI à un solvant organique constitue une approche potentiellement efficace pour améliorer les propriétés de transport. La dilution du LI peut réduire les interactions entre cations et anions, diminuer la viscosité et augmenter la conductivité ionique. Cette amélioration peut toutefois s'accompagner d'une diminution de la stabilité électrochimique en raison de l'introduction du solvant. La composition de l'électrolyte doit donc être optimisée afin d'obtenir un compromis entre amélioration du transport ionique et maintien d'une stabilité électrochimique suffisante.

Les quatre stratégies sont examinées dans les sections suivantes, avec une attention particulière portée aux électrolytes hybrides associant un liquide ionique à un solvant organique, qui constituent une voie importante pour concilier les propriétés complémentaires de ces deux familles d'électrolytes.

1.8.1 Influence et sélection de l'anion

La nature de l'anion constitue un paramètre déterminant dans l'ajustement des propriétés des liquides ioniques destinés aux EDLC. À cation identique, la modification de l'anion peut entraîner des variations importantes de la viscosité, de la conductivité ionique, de l'hydrophobicité et de la stabilité électrochimique. Le choix de l'anion influence également les interactions interioniques ainsi que l'accessibilité des espèces aux pores des électrodes carbonées. La sélection d'un anion ne peut donc pas être fondée sur une seule propriété, mais doit rechercher un compromis entre transport ionique, stabilité électrochimique et comportement interfacial (Feng *et al.* 2021). L'influence de la

nature de l'anion est notamment mise en évidence par Pameté et al. (2020), qui ont étudié des liquides ioniques partageant le cation $EMIM^+$ et contenant les anions FSI^-, $TFSI^-$ ou BF_4^-, ainsi que leurs mélanges binaires. Les résultats montrent que la nature et la proportion des anions influencent le comportement thermique et les propriétés de transport du milieu. Pour certaines compositions des systèmes [EMIM][FSI]/[EMIM][BF_4], les mélanges présentent une faible viscosité et une conductivité ionique élevée, y compris à basse température. Ces résultats montrent que la composition anionique constitue un levier permettant d'ajuster conjointement le comportement de phase et les propriétés de transport de l'électrolyte (Pameté *et al.* 2020).

L'existence d'un compromis entre propriétés de transport et stabilité électrochimique apparaît également dans les travaux de Shi et al. (2014). Ces auteurs ont comparé plusieurs liquides ioniques possédant le même cation $EMIM^+$ mais différents anions. Parmi les systèmes étudiés, le liquide ionique à base de dicyanamide présente une faible viscosité et des propriétés favorables au transport ionique, conduisant à une faible résistance et à de bonnes performances en régime de puissance. En revanche, le système [EMIM][BF_4] présente la stabilité électrochimique la plus élevée dans les conditions étudiées et permet d'atteindre la fenêtre de stabilité électrochimique la plus étendue. Cette comparaison montre qu'un anion favorisant les propriétés de transport n'est pas nécessairement celui qui maximise la stabilité électrochimique ou l'énergie accessible dans l'EDLC (Shi *et al.* 2014). Des résultats complémentaires ont été obtenus avec des anions de type tricyanométhanide. Martins et al. (2017) ont étudié des liquides ioniques contenant l'anion $[C(CN)_3]^-$ associé à des cations imidazolium, pyrrolidinium ou pipéridinium. Les LI à base de tricyanométhanide présentent des conductivités ioniques élevées par rapport à certains systèmes de référence à base de $TFSI^-$. Cependant, l'étude montre également que l'amélioration de la conductivité ne s'accompagne pas nécessairement de la fenêtre de stabilité électrochimique la plus large. Ces résultats confirment que l'effet de l'anion dépend également de la nature du cation et des performances électrochimiques recherchées (Martins *et al.* 2017). Au-delà de la sélection parmi les anions existants, la modification de la structure anionique constitue une autre stratégie d'optimisation. La symétrie de l'anion, la

distribution de sa charge, sa taille et ses interactions avec le cation peuvent modifier les propriétés physicochimiques et électrochimiques du LI. Les différentes stratégies de modification ou de sélection de l'anion recensées dans la littérature montrent ainsi qu'une modification structurale peut améliorer certaines propriétés, notamment la viscosité ou la conductivité, sans nécessairement améliorer simultanément la stabilité électrochimique (Feng *et al.* 2021).

Dans l'ensemble, les études expérimentales montrent que la nature de l'anion influence simultanément le comportement thermique, les propriétés de transport et la stabilité électrochimique. Les résultats de Shi et al. (2014), Martins et al. (2017) et Pameté et al. (2020) illustrent notamment que les tendances observées pour une propriété ne peuvent pas être généralisées à l'ensemble des performances de l'électrolyte. Le choix de l'anion constitue donc un levier important, mais insuffisant à lui seul pour optimiser simultanément les performances énergétiques et en puissance des EDLC. Une optimisation plus complète nécessite également de considérer la structure du cation et les interactions cation–anion, ce qui conduit à examiner l'influence du cation dans la section suivante.

1.8.2 Influence et modification du cation

La nature et la structure du cation constituent un autre levier important pour ajuster les propriétés des liquides ioniques destinés aux EDLC. La modification du cation peut influencer les propriétés de transport, la stabilité électrochimique ainsi que les interactions entre l'électrolyte et les électrodes. Deux approches principales peuvent être distinguées : le développement de nouvelles structures cationiques et la modification structurale de cations existants, notamment par l'ajustement de la longueur des chaînes alkyles ou par l'introduction de groupes fonctionnels (Feng *et al.* 2021). Différentes familles de cations ont été étudiées, parmi lesquelles les imidazolium, pyrrolidinium, pipéridinium, ammonium, sulfonium et phosphonium. Leur taille, leur géométrie et leur structure chimique influencent les propriétés du LI et, par conséquent, les performances électrochimiques du dispositif. Lazzari et al. (2008) ont étudié un LI à base de pyrrolidinium associé à $TFSI^-$ dans des supercondensateurs utilisant des électrodes carbonées. Les systèmes à base de pyrrolidinium peuvent

présenter une stabilité électrochimique intéressante, mais leurs propriétés de transport peuvent limiter les performances en puissance par rapport à certains LI à base d'imidazolium (Lazzari *et al.* 2008). La longueur des chaînes alkyles portées par le cation influence directement les propriétés de l'électrolyte. Pour des LI à base de pyrrolidinium et de pipéridinium associés à $TFSI^-$, la modification de la longueur de la chaîne alkyle influence la stabilité électrochimique cathodique. Toutefois, l'allongement de la chaîne s'accompagne également d'une augmentation de la viscosité et d'une diminution de la conductivité ionique (Appetecchi *et al.* 2009; Montanino *et al.* 2011). L'augmentation de la longueur de chaîne peut donc améliorer certaines caractéristiques électrochimiques tout en pénalisant les propriétés de transport, ce qui illustre à nouveau la nécessité d'un compromis dans la conception du LI.

Dans le cas des cations imidazolium, l'effet de la substitution dépend également de la position et de la nature des groupes introduits. Mousavi et al. (2016) ont montré que l'allongement des chaînes alkyles ne conduit pas nécessairement à une amélioration de la stabilité électrochimique des 1,3-dialkylimidazolium associés à $TFSI^-$, alors qu'une substitution supplémentaire en position C2 du cycle peut modifier leur stabilité cathodique (Mousavi *et al.* 2016). Une seconde approche consiste à introduire des groupes fonctionnels dans les chaînes latérales du cation. Cette fonctionnalisation modifie la distribution électronique et les interactions interioniques et peut ainsi agir sur la viscosité, la conductivité et le comportement thermique du LI. Parmi les groupes étudiés, les fonctions éther présentent un intérêt particulier pour améliorer les propriétés de transport et le comportement à basse température (Feng *et al.* 2021). Huang et al. (2016) ont notamment étudié un système contenant un cation imidazolium bivalent fonctionnalisé par des groupes éther associé à un électrolyte à base d'EMIM-TFSI. L'introduction d'une faible proportion de ce LI modifié perturbe l'organisation des ions et affaiblit les interactions interioniques, conduisant à une augmentation de la conductivité et à un abaissement de la température de congélation. Les EDLC correspondants présentent ainsi une résistance au transport ionique plus faible et de meilleures performances à basse température que le système à base d'EMIM-TFSI seul (Huang *et al.* 2016).

Des observations comparables ont été rapportées pour d'autres familles de cations fonctionnalisés. Lee et al. (2016) ont comparé des liquides ioniques contenant des cations imidazolium, pyrrolidinium et pyrrolidinium fonctionnalisé par un groupe éther, associés au même anion FSI^-. L'introduction du groupe éther dans le cation pyrrolidinium améliore la mobilité ionique tout en maintenant une stabilité thermique et électrochimique élevée. Dans les cellules EDLC étudiées, le liquide ionique à cation pyrrolidinium fonctionnalisé par un éther présente également des valeurs de capacité plus élevées et un cyclage stable à haute tension de fonctionnement, montrant l'intérêt de cette fonctionnalisation pour la conception d'électrolytes destinés aux EDLC (Lee *et al.* 2016). D'autres systèmes fonctionnalisés par des groupes éther à base d'ammonium, de sulfonium ou de phosphonium présentent également une diminution de la viscosité ou une amélioration de la conductivité, confirmant l'intérêt de cette stratégie de modification (Rennie *et al.* 2013; Neale *et al.* 2016).

Toutefois, la fonctionnalisation du cation ne conduit pas systématiquement à une amélioration simultanée de toutes les propriétés. L'introduction de groupes volumineux peut améliorer certaines caractéristiques, notamment la stabilité ou la capacité, mais elle peut également augmenter la taille de l'espèce ionique et limiter son accessibilité aux micropores des électrodes carbonées. Feng et al. (2021) soulignent ainsi que la conception de cations combinant une taille adaptée, une faible viscosité, une conductivité élevée et une stabilité électrochimique étendue demeure difficile. La modification du cation constitue donc une stratégie efficace pour ajuster les propriétés des LI, mais elle ne permet pas à elle seule d'optimiser simultanément l'ensemble des paramètres nécessaires aux EDLC. Le comportement final dépend de l'association entre le cation et l'anion ainsi que de leurs interactions. Une autre approche consiste alors à combiner plusieurs LI afin d'exploiter les propriétés complémentaires de différentes espèces ioniques.

1.8.3 Mélanges de liquides ioniques

Le mélange de plusieurs liquides ioniques constitue une stratégie d'optimisation permettant d'ajuster les propriétés de l'électrolyte sans nécessiter la synthèse de nouvelles espèces ioniques. Cette approche consiste généralement à associer des LI possédant un anion commun et des cations différents, ou un cation commun et des anions différents. La modification de la composition ionique peut ainsi perturber l'organisation des ions, modifier les transitions de phase et influencer les propriétés de transport du milieu (Feng *et al.* 2021). Deux mécanismes principaux sont distingués : la formation de mélanges eutectiques et la réorganisation ionique. Dans les systèmes eutectiques, l'association de plusieurs espèces ioniques perturbe l'organisation nécessaire à la cristallisation, ce qui peut abaisser la température de transition de phase et élargir le domaine de liquidité de l'électrolyte. Les systèmes de réorganisation ionique exploitent plutôt les différences de taille et d'interactions entre les espèces afin de modifier leur organisation à l'interface électrode–électrolyte et dans les nanopores des matériaux carbonés (Feng *et al.* 2021). Lin et al. (2011) ont notamment étudié un mélange équimolaire de $PYR_{14}FSI$ et $PIP_{13}FSI$, deux LI possédant le même anion FSI^- mais des cations différents. Le mélange présente une large plage de liquidité allant approximativement de −80 à 100 °C ainsi qu'une conductivité ionique supérieure à celles des deux LI purs. Ce comportement a été associé à la perturbation du processus de cristallisation induite par la présence des deux cations. L'utilisation de ce mélange comme électrolyte a permis le fonctionnement d'un EDLC sur une plage de température allant de −50 à 100 °C (Lin *et al.* 2011). Tsai et al. (2013) ont poursuivi cette approche avec le système eutectique $(PIP_{13}FSI)_{0,5}(PYR_{14}FSI)_{0,5}$ associé à des électrodes de graphène activé. Les résultats montrent que ce type de formulation permet de maintenir un comportement capacitif à basse température et un fonctionnement du dispositif sur une plage allant de −50 à 80 °C, confirmant l'intérêt des mélanges eutectiques pour élargir la plage d'utilisation thermique des EDLC (Tsai *et al.* 2013).

L'effet de mélange ne se limite pas aux systèmes comportant différents cations. Pameté et al. (2020) ont étudié des mélanges possédant un cation $EMIM^+$ commun et combinant notamment les

anions FSI^-, $TFSI^-$ et BF_4^-. Les résultats montrent que la nature et la proportion des anions modifient le comportement thermique et les propriétés de transport des mélanges. Certaines compositions des systèmes [EMIM][FSI]/[EMIM][BF_4] présentent notamment une faible viscosité et une conductivité ionique élevée, y compris à basse température, illustrant l'intérêt de la composition anionique pour ajuster les propriétés de l'électrolyte (Pameté *et al.* 2020).

Toutefois, l'amélioration des propriétés de transport ne permet pas, à elle seule, de prédire les performances électrochimiques d'un EDLC. Les résultats de Pameté et al. (2020) montrent que la formulation de mélanges de LI permet de modifier fortement le comportement thermique, la viscosité et la conductivité ionique. L'interprétation de ces propriétés macroscopiques doit néanmoins tenir compte d'autres paramètres susceptibles d'influencer le comportement de l'électrolyte dans un EDLC, notamment l'organisation des espèces ioniques à l'interface et leur accessibilité à la porosité des électrodes (Pameté *et al.* 2020). Une autre approche repose sur la réorganisation des espèces ioniques à l'interface électrode–électrolyte. Van Aken et al. (2015) ont étudié un mélange associant des LI comportant les anions $TFSI^-$ et BF_4^-, de tailles différentes. Pour une composition contenant 80 % de LI à base de $TFSI^-$ et 20 % de LI à base de BF_4^-, l'EDLC présente une tension de fonctionnement de 3,5 V, une faible résistance et une bonne stabilité sur 10 000 cycles. Ces performances ont été reliées à une modification de l'organisation de la couche ionique à proximité de l'électrode induite par le mélange des anions (Van Aken *et al.* 2015). La coexistence de plusieurs espèces ioniques peut également conduire à un comportement de charge sélectif dans les pores des électrodes. Wang et al. (2017) ont montré, dans un électrolyte ionique mixte, que les espèces cationiques peuvent présenter des comportements différents selon le degré de confinement : les cations présentant des interactions ioniques plus faibles accèdent préférentiellement aux micropores, tandis qu'un arrangement plus dense de plusieurs espèces cationiques peut être observé dans les mésopores. Cette distribution sélective des ions selon la structure poreuse peut contribuer à modifier simultanément la capacité et les performances en puissance du dispositif (Wang *et al.* 2017). Ainsi, les mélanges de LI permettent d'agir non seulement sur les propriétés macroscopiques de l'électrolyte, telles que les transitions de

phase et le transport ionique, mais également sur l'organisation des espèces à l'interface électrode–électrolyte. Cependant, leurs propriétés ne résultent pas nécessairement d'une simple moyenne de celles des LI purs, et la composition présentant les propriétés les plus favorables dépend des interactions entre les différentes espèces ainsi que de leur compatibilité avec la porosité de l'électrode. La compréhension de ces mécanismes reste encore incomplète, notamment pour les systèmes contenant plusieurs espèces ioniques simultanément (Feng *et al.* 2021).

Malgré les améliorations obtenues par cette stratégie, le mélange de plusieurs LI ne permet pas nécessairement de réduire suffisamment les limitations de transport associées aux LI purs. Une approche plus directe consiste à introduire un solvant moléculaire de faible viscosité afin de modifier les interactions entre cations et anions et leur environnement de solvatation. Cette stratégie conduit aux électrolytes hybrides associant liquides ioniques et solvants organiques, présentés dans la section suivante.

1.8.4 Électrolytes hybrides : association des liquides ioniques avec des solvants organiques

L'association d'un liquide ionique à un solvant organique constitue une stratégie particulièrement intéressante pour améliorer les propriétés de transport des électrolytes à base de LI. Contrairement à la modification chimique du cation ou de l'anion, cette approche permet d'ajuster les propriétés du milieu par modification de sa composition. Elle vise principalement à réduire les limitations associées à la viscosité élevée des LI purs tout en conservant une partie de leurs propriétés électrochimiques favorables.

Dans un LI pur, la forte concentration en espèces chargées favorise des interactions importantes entre cations et anions. L'introduction d'un solvant moléculaire modifie cet environnement ionique : les interactions ion–solvant et les phénomènes de solvatation perturbent l'organisation initiale des espèces et peuvent diminuer les interactions cation–anion. Il en résulte

généralement une diminution de la viscosité et une augmentation de la mobilité ionique, pouvant conduire à une amélioration de la conductivité de l'électrolyte (Feng *et al.* 2021).

L'effet du solvant ne se limite toutefois pas aux propriétés macroscopiques de transport. La solvatation peut modifier la taille effective des espèces se déplaçant dans l'électrolyte et donc leur accessibilité aux pores des électrodes. Lin et al. (2009) ont notamment étudié l'effet de l'acétonitrile sur l'adsorption des ions d'un électrolyte à base de liquide ionique dans des pores carbonés subnanométriques. Ces résultats montrent que la présence du solvant modifie l'environnement des espèces ioniques et leur comportement dans les pores confinés. La compatibilité entre la taille effective des espèces ioniques et la distribution de taille des pores doit donc être prise en considération lors de la formulation d'un électrolyte hybride (Lin *et al.* 2009). L'amélioration des propriétés de transport s'accompagne néanmoins d'un compromis. L'introduction d'un solvant organique peut réduire la stabilité électrochimique accessible par rapport au LI pur, notamment en raison de réactions impliquant le solvant ou de modifications de l'interface avec l'électrode carbonée. Le choix du solvant ne doit donc pas être fondé uniquement sur sa faible viscosité : sa stabilité électrochimique, ses interactions avec les ions et sa compatibilité avec les électrodes doivent également être considérées (Feng *et al.* 2021).

1.8.4.1 Influence de la nature du solvant

La nature du solvant joue un rôle déterminant dans le comportement des électrolytes hybrides. Différentes familles ont été étudiées, notamment les nitriles, les éthers, les lactones et les carbonates. Ces solvants diffèrent par leur viscosité, leur polarité et leurs interactions avec les ions ; leur addition à un même LI ne conduit donc pas nécessairement aux mêmes propriétés physicochimiques ni aux mêmes performances électrochimiques. McEwen et al. (1997) ont étudié l'association de liquides ioniques à base d'imidazolium avec différents solvants organiques, notamment les carbonates EC, PC, DMC, EMC et DEC, et ont montré l'intérêt de ces formulations pour les condensateurs

électrochimiques (McEwen *et al.* 1997). Cette étude montre que les carbonates peuvent être utilisés non seulement comme solvants d'électrolytes organiques conventionnels, mais également comme constituants de formulations associant un solvant moléculaire à un LI. Leur utilisation offre ainsi une voie permettant de moduler l'environnement ionique sans modifier chimiquement le cation ou l'anion du LI. Toutefois, les travaux ultérieurs montrent clairement que l'amélioration des propriétés de transport ne suffit pas à garantir une amélioration globale du dispositif. Palm et al. (2013) ont montré que l'ajout de petites quantités d'acétonitrile, de carbonate de propylène ou de γ-butyrolactone à $BMIMBF_4$ peut améliorer certaines propriétés, notamment la conductivité, la viscosité ou le comportement de phase, tandis que certaines performances électrochimiques du dispositif peuvent simultanément diminuer selon le solvant considéré (Palm *et al.* 2013). Ces résultats montrent que la nature du solvant influence simultanément les propriétés de transport et le comportement électrochimique. Il n'est donc pas possible de sélectionner un solvant uniquement sur la base de sa capacité à diminuer la viscosité du LI.

1.8.4.2 Influence de la composition de l'électrolyte hybride

Outre la nature du solvant, sa proportion dans le mélange constitue un paramètre déterminant. L'augmentation de la fraction de solvant réduit généralement la concentration ionique et modifie progressivement les interactions ion–ion et ion–solvant. La conductivité ne suit cependant pas nécessairement une évolution monotone avec la dilution, puisqu'elle résulte d'un compromis entre l'augmentation de la mobilité des espèces et la diminution de la concentration en porteurs de charge.

Cette évolution est clairement illustrée par les systèmes $EMIMBF_4$/acétonitrile. Wong et al. (2020) ont étudié l'influence de la concentration en liquide ionique sur les propriétés d'un électrolyte à base d'$EMIMBF_4$/acétonitrile. Les auteurs ont montré que la viscosité augmente avec la concentration en LI, tandis que la conductivité diminue au-delà d'une certaine concentration. Les meilleures performances électrochimiques ne sont donc pas nécessairement obtenues avec le LI pur

ni avec la formulation la plus diluée, mais peuvent apparaître à une composition intermédiaire permettant de concilier une concentration suffisante en espèces ioniques et une mobilité adéquate (Wong *et al.* 2020).

Cette observation montre que l'ajout de solvant ne doit pas être considéré comme une simple dilution destinée à réduire la viscosité. La composition modifie l'équilibre entre mobilité ionique, concentration en porteurs de charge, interactions intermoléculaires et environnement de solvatation. Une composition optimale peut donc exister pour une propriété donnée, sans nécessairement être optimale pour toutes les autres. Jänes et al. (2016) ont étudié expérimentalement l'effet de l'ajout de 1,2-diméthoxyéthane (1,2-DME), dans une gamme de 0 à 90 % vol., à EMIMTFSI. L'ajout de DME entraîne une augmentation importante de la conductivité ionique, qui passe de 5,67 $mS \cdot cm^{-1}$ pour EMIMTFSI à une valeur maximale de 24,21 $mS \cdot cm^{-1}$ dans les mélanges étudiés. Les performances du supercondensateur dépendent également de la composition : une formulation contenant 40 % vol. de DME présente une puissance plus élevée à densité d'énergie constante, tandis qu'un comportement capacitif quasi idéal est observé jusqu'à une tension de cellule de 2,7 V dans les conditions étudiées. Ces résultats illustrent directement que l'augmentation de la fraction de solvant peut améliorer fortement les propriétés de transport, mais que la composition doit être optimisée en considérant conjointement les performances électrochimiques (Jänes *et al.* 2016). Des résultats obtenus avec d'autres solvants confirment que cet optimum dépend du couple LI–solvant considéré. Des systèmes à base d'EMIMTFSI et d'adiponitrile présentent notamment, pour certaines compositions, une faible viscosité, une conductivité élevée et une faible résistance, soulignant à nouveau l'importance de la composition dans les propriétés finales de l'électrolyte (Ghamouss *et al.* 2014).

1.8.4.3 Compromis entre propriétés de transport et stabilité

Les résultats disponibles mettent ainsi en évidence un compromis général. Une augmentation de la fraction de solvant peut améliorer la fluidité du milieu et favoriser le transport ionique, mais elle

peut simultanément modifier la concentration en espèces chargées, la structure de solvatation et la stabilité électrochimique. À l'inverse, une fraction élevée de LI permet de conserver davantage les caractéristiques intrinsèques du milieu ionique, mais peut maintenir une viscosité importante et limiter les performances de transport. Ce compromis a également été observé pour des LI à base de pyrrolidinium. Krause et Balducci (2011) ont étudié $PYR_{14}TFSI$/PC comme électrolyte pour des EDLC et ont montré que cette association permet d'atteindre une tension de fonctionnement de 3,5 V tout en conservant une faible résistance série équivalente. Les dispositifs présentent également une bonne stabilité en cyclage, avec une perte de capacité d'environ 5 % après 100 000 cycles à 3,5 V. Ces résultats montrent que l'ajout de PC peut améliorer les propriétés de transport tout en maintenant une tension de fonctionnement élevée, mais que les performances dépendent de la formulation retenue (Krause et Balducci 2011).

L'ensemble de ces travaux met ainsi en évidence l'intérêt des électrolytes hybrides, mais également l'absence d'une règle universelle permettant de prédire la composition optimale à partir des propriétés du LI pur ou du solvant seul. Les interactions spécifiques entre cations, anions et molécules de solvant doivent être considérées, de même que leur évolution avec la température et la composition. Feng et al. soulignent par ailleurs plusieurs limitations encore associées à cette stratégie : l'ajout d'un solvant peut réduire la stabilité thermique, l'ininflammabilité et la stabilité électrochimique caractéristiques des LI purs, tandis que les interactions ion–solvant et les mécanismes de défaillance des électrolytes hybrides restent encore insuffisamment compris. Feng et al. (2021) identifient également comme défi la recherche de solvants permettant d'améliorer les propriétés de transport sans compromettre excessivement la stabilité électrochimique de l'électrolyte.

1.8.4.4 Analyse critique et limites de la littérature

La littérature montre donc de manière cohérente que l'association d'un LI à un solvant organique constitue une stratégie efficace pour modifier les propriétés de transport. En revanche, les

études disponibles portent sur des couples LI–solvant, des compositions, des températures et des protocoles expérimentaux différents, ce qui limite les comparaisons quantitatives directes entre les résultats. Les études expérimentales examinées montrent également que les propriétés optimales dépendent fortement du système considéré. Jänes et al. (2016) mettent en évidence un optimum de composition dans le système EMIMTFSI/DME, tandis que Krause et Balducci (2011) montrent qu'un système PYR_{14}TFSI/PC peut associer une tension de fonctionnement élevée à une faible résistance interne. Ces résultats ne peuvent cependant pas être directement transposés aux systèmes LI–carbonates étudiés dans le présent travail, en raison des différences de cations, d'anions, de solvants, de compositions et de conditions expérimentales (Krause et Balducci 2011; Jänes *et al.* 2016).

Dans les études recensées dans le cadre de cette revue, aucune caractérisation systématique et simultanée de la masse volumique, du coefficient de dilatation thermique isobare, de la viscosité, de la conductivité ionique et de la stabilité électrochimique sur une même gamme de composition et de température n'a été identifiée pour les systèmes LI–carbonates considérés ici. Les travaux de McEwen et al. (1997) montrent que les carbonates EC, PC, DMC, EMC et DEC ont été étudiés dès les premiers développements de formulations associant des liquides ioniques à des solvants organiques. La littérature examinée montre également que la nature et la proportion du solvant constituent deux variables essentielles, puisqu'elles gouvernent conjointement les propriétés de transport et la stabilité du système (McEwen *et al.* 1997). Il apparaît donc nécessaire d'étudier les électrolytes hybrides selon une approche systématique dans laquelle la composition et la température sont contrôlées, et où plusieurs propriétés physicochimiques et électrochimiques sont évaluées conjointement. Une telle approche permet d'identifier les compositions offrant le meilleur compromis entre transport ionique et stabilité électrochimique, plutôt que d'optimiser isolément une seule propriété.

1.9 Synthèse critique de la littérature, problématique et objectifs du travail

L'analyse de la littérature montre que les propriétés des liquides ioniques destinés aux EDLC peuvent être ajustées par la nature et la structure du cation et de l'anion, ainsi que par la formulation de l'électrolyte. Les différentes stratégies examinées — modification des ions, association de plusieurs LI ou ajout de solvants organiques — influencent simultanément les propriétés physicochimiques, de transport et électrochimiques du système (Galiński *et al.* 2006; Zhong *et al.* 2015; Feng *et al.* 2021). Le mélange de plusieurs LI constitue une autre stratégie permettant de modifier les propriétés du milieu sans synthétiser nécessairement de nouvelles espèces ioniques. Les travaux de Lin et al. (2011), Tsai et al. (2013), Van Aken et al. (2015) et Pameté et al. (2020) montrent que les mélanges peuvent modifier les transitions de phase, les propriétés de transport et l'organisation des ions à l'interface électrode–électrolyte. Les systèmes eutectiques présentent notamment un intérêt pour étendre la plage de fonctionnement à basse température. Cependant, les propriétés des mélanges ne correspondent pas nécessairement à une combinaison linéaire de celles des LI purs, et les mécanismes gouvernant l'organisation simultanée de plusieurs espèces ioniques dans les nanopores demeurent encore imparfaitement compris (Feng *et al.* 2021). Parmi ces stratégies, l'association d'un LI à un solvant organique permet d'ajuster les propriétés de l'électrolyte par modification des interactions ion–ion et ion–solvant. Les performances obtenues dépendent toutefois fortement de la nature du solvant et de la composition du système.

Les travaux disponibles montrent par ailleurs que la nature du solvant et sa proportion sont déterminantes. Les résultats obtenus avec des nitriles, des éthers, des lactones ou des carbonates ne sont pas directement transposables d'un système à l'autre. Dans les systèmes $EMIMBF_4$/acétonitrile, par exemple, la conductivité et la viscosité évoluent avec la concentration en LI et des performances électrochimiques favorables peuvent être obtenues pour une composition intermédiaire plutôt qu'avec le LI pur ou la formulation la plus diluée (Wong *et al.* 2020). L'existence d'une composition présentant un compromis favorable entre les différentes propriétés constitue ainsi une caractéristique

importante des électrolytes hybrides et justifie une étude systématique de leur composition. Parmi les solvants organiques étudiés, les carbonates constituent une option pertinente pour la formulation d'électrolytes hybrides. Dès 1997, McEwen et al. ont étudié l'association de LI à base d'imidazolium avec différents carbonates, notamment EC, PC, DMC, EMC et DEC, montrant la possibilité d'utiliser ces solvants pour modifier les propriétés d'électrolytes à base de LI destinés aux condensateurs électrochimiques. Ces travaux constituent une base importante pour le développement des systèmes hybrides LI–carbonates.

Néanmoins, l'analyse de la littérature met en évidence plusieurs limites. Les études disponibles concernent des LI, solvants, compositions, températures, électrodes et protocoles expérimentaux différents, ce qui rend les comparaisons quantitatives difficiles. De plus, la littérature synthétisée par Feng et al. se concentre largement sur la viscosité, la conductivité et les performances électrochimiques des EDLC. Dans les études recensées dans le cadre de cette revue, aucune caractérisation systématique et simultanée de la viscosité, de la conductivité ionique, de la masse volumique, du coefficient de dilatation thermique isobare et de la stabilité électrochimique sur une même gamme de composition et de température n'a été identifiée pour les électrolytes hybrides LI–carbonates considérés ici. L'interdépendance de ces propriétés justifie ainsi leur analyse globale afin d'identifier la formulation présentant le meilleur compromis parmi les compositions étudiées. Par ailleurs, Feng et al. soulignent que les interactions entre les ions et les solvants ainsi que les mécanismes de défaillance des électrolytes hybrides restent encore insuffisamment compris. Ils identifient également comme défi majeur la sélection de solvants capables d'améliorer les propriétés de transport sans compromettre excessivement la stabilité électrochimique de l'électrolyte. La relation composition–structure–propriétés constitue donc encore un enjeu central dans le développement des électrolytes hybrides.

Dans ce contexte, le présent travail porte sur quatre liquides ioniques à cation imidazolium partageant le même anion bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-) : EMI-FSI, MIM_{1O1}-FSI, MIM_{2O1}-FSI et

AMIM-FSI. Le choix d'un anion commun permet d'étudier plus spécifiquement l'influence de la structure du cation. Les cations sélectionnés se distinguent par la nature de leur chaîne latérale, respectivement éthyle, méthoxyméthyle, méthoxyéthyle et allyle, permettant ainsi d'examiner l'effet de la longueur de chaîne et de la fonctionnalisation du cation sur les propriétés physicochimiques, de transport et électrochimiques. Le choix de l'anion FSI^- repose notamment sur les propriétés de transport favorables rapportées expérimentalement pour plusieurs LI contenant cet anion, notamment en termes de faible viscosité et de conductivité ionique élevée (Lee *et al.* 2016; Pameté *et al.* 2020). Dans un second temps, EMI-FSI est retenu pour la formulation d'électrolytes hybrides avec un mélange de carbonate de diméthyle (DMC) et de carbonate de diéthyle (DEC). Le rapport entre DMC et DEC est maintenu constant dans les formulations contenant les deux solvants, tandis que la fraction molaire du liquide ionique EMI-FSI varie de $X_{LI} = 0$ à $X_{LI} = 1$. Cette approche permet d'étudier spécifiquement l'influence de la teneur en liquide ionique et de la température sur les propriétés physicochimiques et électrochimiques du système. La contribution scientifique de ce travail repose sur une approche expérimentale en deux étapes complémentaires : l'étude comparative de liquides ioniques à cation imidazolium partageant le même anion FSI^-, suivie de l'étude de l'influence de la composition et de la température sur les propriétés d'un système hybride EMI-FSI/DMC/DEC. Le choix de cette formulation s'inscrit dans les stratégies décrites dans la littérature visant à améliorer le transport ionique par l'ajout de solvants carbonatés, tout en préservant une stabilité électrochimique adaptée à l'application envisagée. Cette démarche permet d'examiner, au sein des systèmes étudiés, les relations entre structure ionique, composition et propriétés, et d'identifier les compromis expérimentaux entre conductivité ionique et stabilité électrochimique, sans présumer de la supériorité de cette formulation sur l'ensemble des électrolytes publiés.

1.9.1 Problématique du travail

À partir de ces constats, la problématique de ce travail peut être formulée comme suit :

Comment la nature et la composition des électrolytes hybrides LI–carbonates influencent-elles leurs propriétés de transport et leur stabilité électrochimique, et quelle composition offre le meilleur compromis pour une application dans les EDLC ?

1.9.2 Objectif général

L'objectif général de ce travail est de développer et de caractériser des électrolytes à base de liquides ioniques et des formulations hybrides associant un liquide ionique à des solvants carbonatés, afin d'évaluer l'influence de la structure ionique, de la composition et de la température sur leurs propriétés physicochimiques et électrochimiques pertinentes pour les EDLC.

1.9.3 Objectifs spécifiques

Plus spécifiquement, ce travail vise à :

- ✓ Étudier l'influence de la structure du cation sur les propriétés physicochimiques et électrochimiques de liquides ioniques à anion commun ;
- ✓ Formuler des électrolytes hybrides associant le liquide ionique sélectionné à des solvants carbonatés selon différentes compositions ;
- ✓ Déterminer l'influence de la composition et de la température sur la masse volumique, le coefficient de dilatation thermique isobare et la conductivité ionique des formulations obtenues ;
- ✓ Évaluer leur stabilité électrochimique afin d'examiner l'effet de l'hybridation sur le domaine de potentiel accessible ;

- ✓ Établir les relations entre composition et propriétés afin d'identifier les formulations présentant le meilleur compromis entre propriétés de transport et stabilité électrochimique pour une utilisation comme électrolytes d'EDLC.

CHAPITRE 2

MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés dans ce travail sont présentés dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Réactifs et solvants utilisés dans cette étude

Nom du produit	Abrév.	Formule moléculaire	Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	Pureté (%)
1-Méthylimidazole	MIM	$C_4H_6N_2$	82,10	99
Bromure de méthoxyméthyle	BMME	C_2H_5BrO	124,97	97
Bromure de 2-méthoxyéthyle	2-MEB	C_3H_7BrO	138,99	97
Bromoéthane	EtBr	C_2H_5Br	108,97	≥ 98
Bromure d'allyle	AllylBr	C_3H_5Br	120,99	99
Bis(fluorosulfonyl)imide de lithium	LiFSI	$LiF_2NO_4S_2$	187,01	98
Éther diéthylique	Et_2O	$C_4H_{10}O$	74,12	99
Dichlorométhane	DCM	CH_2Cl_2	84,93	99
Méthanol	MeOH	CH_3OH	32,04	-
Acétate d'éthyle	EtOAc	$C_4H_8O_2$	88,11	-
Méthanol-d_4	MeOD	CD_3OD	33,05	-
Chloroforme-d	$CDCl_3$	$CDCl_3$	120,38	-
Sulfate de sodium anhydre	Na_2SO_4	Na_2SO_4	142,04	-
Charbon actif	C	C	12,00	-
Nitrate d'argent	$AgNO_3$	$AgNO_3$	169,87	-
Éthanol	EtOH	C_2H_6O	46,07	-
Carbonate de diméthyle	DMC	$C_3H_6O_3$	90,08	≥ 99
Carbonate de diéthyle	DEC	$C_5H_{10}O_3$	118,13	≥ 99
1-Éthyl-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide	EMI-FSI	$C_6H_{11}F_2N_3O_4S_2$	291,26	-
Chlorure de potassium	KCl	KCl	74,55	-

Sauf indication contraire, tous les produits chimiques ont été utilisés tels que reçus, sans purification supplémentaire.

2.2 Synthèse des liquides ioniques

Les liquides ioniques 1-(méthoxyméthyl)-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide (MIM_{1O1}-FSI), 1-(2-méthoxyéthyl)-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide (MIM_{2O1}-FSI) et 1-allyl-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide (AMIM-FSI) ont été synthétisés au laboratoire

selon une stratégie en deux étapes successives : une réaction de quaternisation, suivie d'une réaction de métathèse anionique. Cette approche consiste d'abord à former le cation imidazolium par quaternisation du 1-méthylimidazole, puis à remplacer l'anion bromure par l'anion bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-) afin d'obtenir le liquide ionique souhaité.

Contrairement aux liquides ioniques synthétisés au laboratoire, le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide (EMI-FSI) a été acheté auprès de Solvionic GmbH (Autriche) et utilisé tel que reçu, sans purification supplémentaire.

2.2.1 Réaction de quaternisation

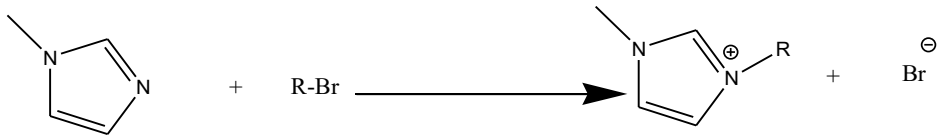


Figure 2.1 : Schéma réactionnel de la quaternisation du 1-méthylimidazole par différents bromures d'alkyle conduisant à la formation des sels d'imidazolium correspondants. Les conditions expérimentales propres à chaque précurseur sont détaillées à la section 2.2.1.

La première étape de la synthèse consiste à former le cation imidazolium par quaternisation du 1-méthylimidazole avec un bromure d'alkyle. Cette réaction correspond à une substitution nucléophile bimoléculaire (SN2), au cours de laquelle l'atome d'azote du noyau imidazole attaque le carbone électrophile du bromure d'alkyle, conduisant ainsi à la formation du bromure d'imidazolium correspondant. Afin de favoriser une conversion aussi complète que possible du 1-méthylimidazole, un léger excès de bromure d'alkyle est généralement utilisé.

La synthèse du bromure de 1-(méthoxyméthyl)-3-méthylimidazolium (MIM_{1O1}-Br) a été réalisée selon le protocole suivant. Dans un ballon à fond rond contenant de l'éther diéthylique, 0,20 mol de 1-méthylimidazole (16,42 g, soit 16 mL) ont été introduits. Dans une ampoule à addition, 20

mL de bromure de méthoxyméthyle, correspondant à 0,237 mol, ont été dissous dans de l'éther diéthylique. La solution obtenue a ensuite été ajoutée goutte à goutte au milieu réactionnel sous agitation vigoureuse. Afin de contrôler l'exothermie de la réaction et de maintenir une température proche de 0 °C, l'addition a été réalisée goutte à goutte sous refroidissement dans un bain de glace (Figure 2.2a). À l'issue de l'addition, le milieu réactionnel a été porté à 35 °C puis maintenu sous agitation sous reflux pendant 24 h. À la fin de la réaction, le solvant a ensuite été éliminé sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif afin d'isoler le bromure de 1-(méthoxyméthyl)-3-méthylimidazolium (MIM_{1O1}-Br).

Le bromure de 1-(2-méthoxyéthyl)-3-méthylimidazolium (MIM_{2O1}-Br) a été préparé selon la même stratégie réactionnelle. Dans ce cas, 0,50 mol de 1-méthylimidazole (50 mL) ont été mis en réaction avec 0,64 mol de bromure de 2-méthoxyéthyle (62 mL) dans l'éther diéthylique. Les mêmes conditions opératoires, notamment l'addition goutte à goutte sous refroidissement suivie d'un chauffage sous reflux, ont été appliquées afin de favoriser une conversion aussi complète que possible du 1-méthylimidazole.

La synthèse du bromure de 1-allyl-3-méthylimidazolium (AMIM-Br) a également été réalisée par quaternisation du 1-méthylimidazole avec le bromure d'allyle (Figure 2.2 b). Toutefois, contrairement aux deux synthèses précédentes, la réaction a été effectuée dans 100 mL d'acétate d'éthyle comme solvant. Ainsi, 0,52 mol de 1-méthylimidazole (41,45 mL) ont été mis en réaction avec 0,55 mol de bromure d'allyle (47,6 mL). Le mélange réactionnel a été maintenu sous agitation à 50 °C pendant 1 h, puis le solvant a finalement été éliminé sous pression réduite afin d'isoler le bromure de 1-allyl-3-méthylimidazolium (AMIM-Br).

(a) **(b)**

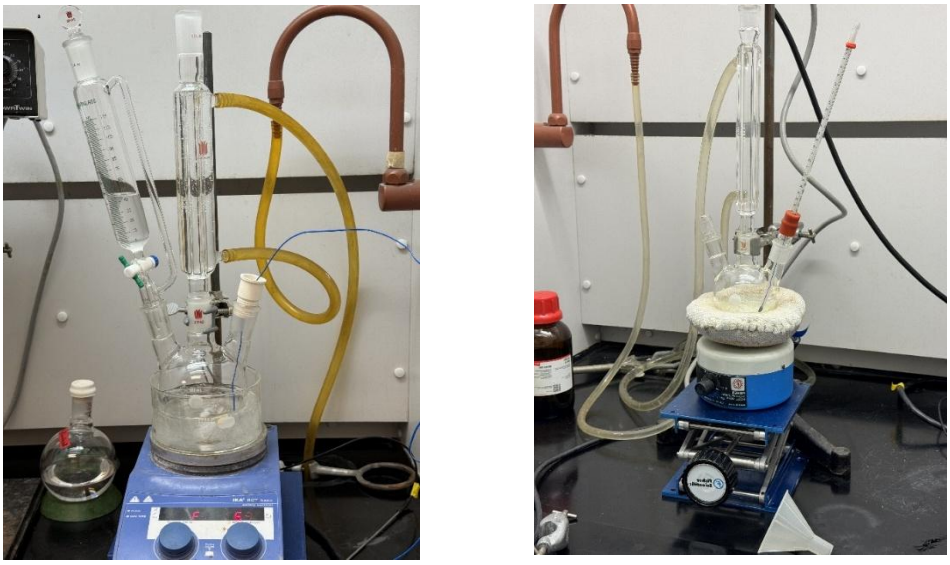


Figure 2.2 : Montages expérimentaux utilisés lors de la réaction de quaternisation : (a) addition goutte à goutte du bromure d'alkyle sous refroidissement dans un bain de glace afin de contrôler l'exothermie de la réaction ; (b) montage à reflux utilisé pour la synthèse de l'AMIM-Br à 50 °C. Ces dispositifs assurent un contrôle efficace de la température tout au long de la réaction.

2.2.2 Réaction de métathèse anionique

Les bromures d'imidazolium obtenus après la réaction de quaternisation ont ensuite été transformés en liquides ioniques à anion bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-) par une réaction de métathèse anionique utilisant le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium (LiFSI). Cette réaction repose sur l'échange de l'anion bromure (Br^-) par l'anion FSI^-, conduisant à la formation du liquide ionique correspondant et du bromure de lithium (LiBr) comme sous-produit. Le schéma réactionnel est présenté à la Figure 2.3.

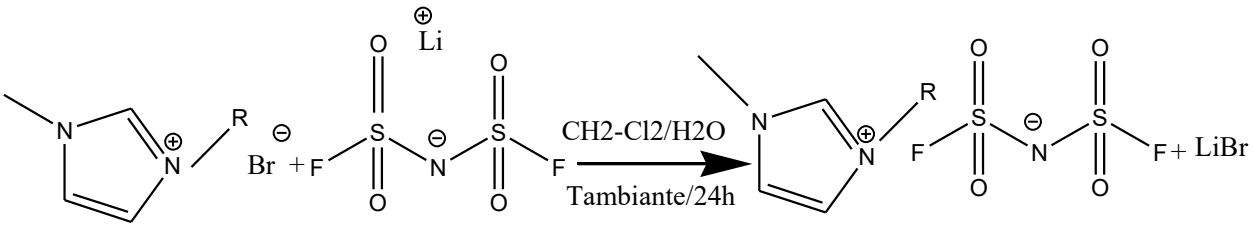


Figure 2.3 : Schéma réactionnel de la métathèse anionique entre le bromure d'imidazolium et le LiFSI conduisant à la formation du liquide ionique à anion FSI^-.

La synthèse du MIM_{1O1}-FSI a été réalisée en dissolvant 83,0 g de MIM_{1O1}-Br (0,40 mol) dans 150 mL d'eau déionisée sous agitation magnétique à température ambiante. Parallèlement, 79,35 g de LiFSI, soit 0,42 mol (correspondant à un léger excès d'environ 5 %), ont été dissous dans 150 mL d'eau déionisée dans un second bécher. La préparation séparée des deux solutions aqueuses avant leur mélange est illustrée à la Figure 2.4.

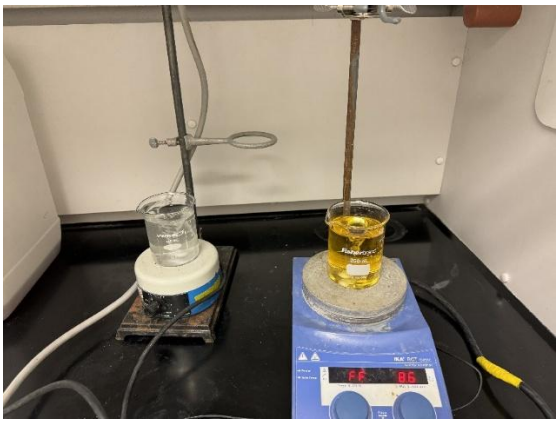


Figure 2.4 : Préparation des solutions aqueuses de LiFSI (à gauche) et de MIM_{1O1}-Br (à droite) avant leur mélange lors de la réaction de métathèse anionique. La dissolution séparée des deux réactifs permet d'obtenir des solutions homogènes avant leur mise en contact.

La solution de LiFSI a ensuite été transférée dans un erlenmeyer, puis la solution de MIM_{1O1}-Br a été ajoutée progressivement sous agitation vigoureuse afin de favoriser un échange anionique homogène et aussi complet que possible. Après addition complète, 100 mL de dichlorométhane

(DCM) ont été ajoutés au milieu réactionnel afin de favoriser l'extraction du liquide ionique vers la phase organique. Le mélange a ensuite été maintenu sous agitation pendant 1 h à température ambiante, comme illustré à la Figure 2.5.



Figure 2.5 : Mélange réactionnel obtenu après addition progressive de la solution de MIM_{1O1}-Br à la solution de LiFSI, suivie de l'ajout de dichlorométhane (DCM). L'agitation favorise l'échange de Br^- par FSI^- ainsi que l'extraction du liquide ionique vers la phase organique.

Le MIM_{2O1}-FSI a été préparé selon le même protocole en utilisant 117,11 g de MIM_{2O1}-Br (0,53 mol) et 106 g de LiFSI (0,557 mol), tandis que l'AMIM-FSI a été obtenu à partir de 100 g d'AMIM-Br (0,50 mol) et de 98,21 g de LiFSI (0,525 mol). Les mêmes conditions opératoires, notamment les volumes d'eau déionisée, l'ajout de dichlorométhane et la durée d'agitation, ont été conservées pour les trois liquides ioniques synthétisés.

À la fin de la réaction, le milieu réactionnel présentait deux phases distinctes : une phase aqueuse contenant principalement le bromure de lithium (LiBr) ainsi que l'excès éventuel de LiFSI, et une phase organique contenant le liquide ionique dissous dans le dichlorométhane. Les deux phases ont été séparées à l'aide d'une ampoule à décanter, puis la phase organique a été récupérée en vue des étapes de purification (Figure 2.6).

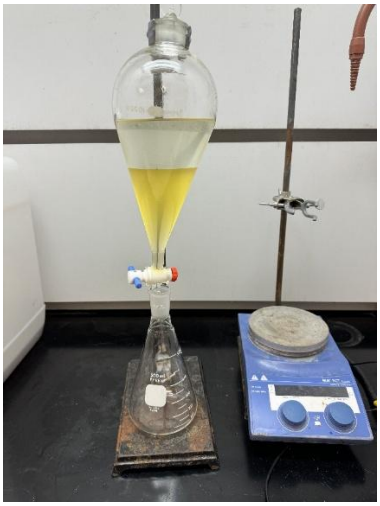


Figure 2.6 : Séparation des phases aqueuse et organique après la réaction de métathèse anionique. La phase aqueuse contient principalement le LiBr et l'excès éventuel de LiFSI, tandis que la phase organique renferme le liquide ionique dissous dans le dichlorométhane (DCM).

2.2.3 Purification et séchage des liquides ioniques

La phase organique récupérée après décantation a ensuite été soumise à plusieurs étapes de purification visant à éliminer les traces résiduelles d'eau, les impuretés organiques ainsi que les sous-produits de réaction. Ces opérations sont indispensables pour obtenir un produit de haute pureté avant les caractérisations physicochimiques et électrochimiques.

Dans un premier temps, 7 g de sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) ont été ajoutés à la phase organique sous agitation vigoureuse afin de réduire les traces résiduelles d'eau. L'agitation a été poursuivie jusqu'à obtention d'une solution limpide. Le sulfate de sodium anhydre a ensuite été éliminé par filtration sous vide à l'aide d'un entonnoir Büchner en verre muni de deux papiers filtres (Figure 2.7).

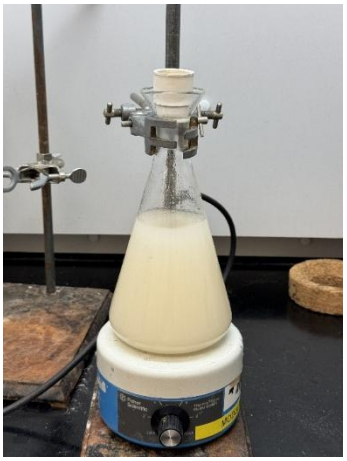


Figure 2.7 : Séchage de la phase organique par addition de sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4), utilisé comme agent déshydratant afin de réduire les traces résiduelles d'eau avant la filtration sous vide.

La phase organique séchée a ensuite été transférée dans un ballon de 500 mL, auquel ont été ajoutés 10 g de charbon actif et 100 mL de dichlorométhane (DCM) (Figure 2.8 a). Le mélange a été maintenu sous agitation vigoureuse à température ambiante pendant 24 h afin d'adsorber les impuretés organiques colorées ainsi que les éventuels sous-produits de réaction encore présents dans le milieu. Après cette étape, le charbon actif a été éliminé par filtration sous vide sur une couche de Célite (Figure 2.8 b) permettant d'obtenir une solution clarifiée contenant le liquide ionique purifié.

(a) **(b)**

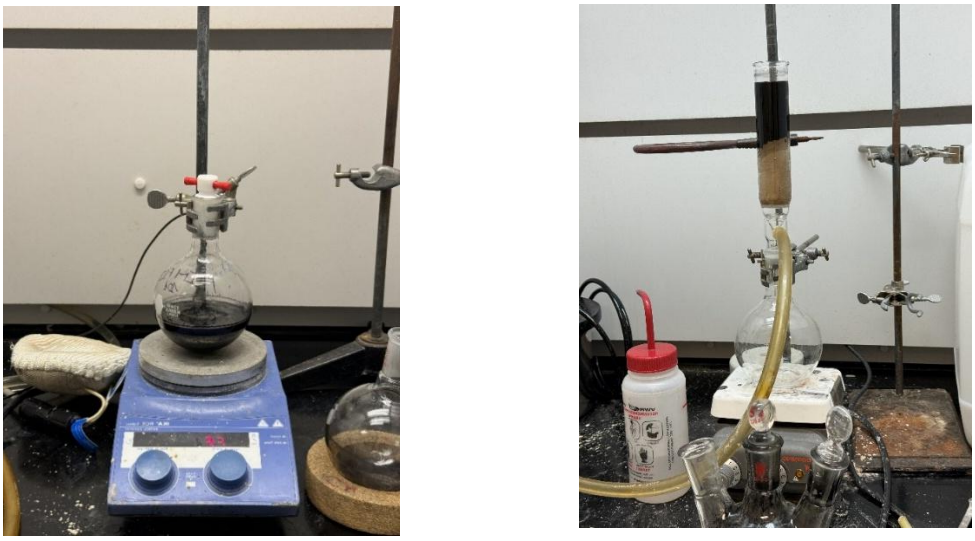


Figure 2.8 : Purification du liquide ionique : **(a)** traitement au charbon actif afin d'adsorber les impuretés organiques ; **(b)** filtration sous vide sur Célite permettant d'éliminer le charbon actif et d'obtenir une solution clarifiée.

Le dichlorométhane a ensuite été éliminé sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à évaporation complète du solvant. Le liquide ionique obtenu a ensuite été transféré dans un cristallisoir, puis placé dans une étuve sous vide pendant 24 h. Un verre de montre contenant du pentoxyde de phosphore (P_2O_5) a été disposé à proximité de l'échantillon afin de réduire les traces résiduelles d'humidité et, le cas échéant, de solvant résiduel, grâce à son fort pouvoir déshydratant (Figure 2.9).



Figure 2.9 : Séchage final des liquides ioniques sous vide en présence de pentoxyde de phosphore (P_2O_5), utilisé comme agent déshydratant afin de réduire les traces résiduelles d'humidité.

À l'issue des étapes de purification et de séchage, les liquides ioniques ont été obtenus sous forme de liquides visqueux de couleur jaune pâle (Figure 2.10), puis conservés dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation pour les différentes caractérisations.

(a) **(b)**



Figure 2.10 : Liquides ioniques obtenus après purification et séchage : **(a)** échantillons conservés dans des flacons hermétiques ; **(b)** exemple d'un liquide ionique de couleur jaune pâle après évaporation du solvant et séchage sous vide en présence de P_2O_5.

Les étapes de purification et de séchage décrites précédemment ont été mises en œuvre afin de réduire la présence d'eau résiduelle, de solvants et de sous-produits de réaction dans les liquides ioniques synthétisés. La caractérisation structurale par spectroscopies RMN (^1H, ^{13}C et ^{19}F) et FTIR a permis de vérifier la compatibilité des signatures spectrales avec les structures chimiques attendues.

Toutefois, ces analyses ne constituent pas une détermination quantitative de la pureté des produits. En particulier, aucune mesure spécifique de la teneur résiduelle en eau, notamment par titrage Karl Fischer, n'a été réalisée. En l'absence d'une détermination quantitative de la teneur résiduelle en eau et des impuretés, leur contribution éventuelle aux incertitudes expérimentales ne peut être évaluée précisément. Cette limite analytique doit être prise en considération lors de l'interprétation des résultats.

2.3 Caractérisations structurales des liquides ioniques synthétisés

2.3.1 Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) a été utilisée afin de confirmer la structure moléculaire des liquides ioniques synthétisés et de vérifier l'absence de signaux attribuables à des impuretés détectables dans les conditions d'analyse. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Bruker Ascend 500 MHz équipé d'une sonde cryogénique à large bande (Prodigy). Pour l'analyse de l'AMIM-FSI, environ 50 µL d'échantillon ont été dissous dans 700 µL de chloroforme-d ($CDCl_3$). Les autres liquides ioniques (EMI-FSI, MIM_{1O1}-FSI et MIM_{2O1}-FSI) ont été analysés après dissolution de 400 µL d'échantillon dans 750 µL de méthanol-d_4 (CD_3OD). Les solutions obtenues ont ensuite été transférées dans des tubes RMN standards de 5 mm de diamètre.

Les spectres RMN ^{1}H, ^{13}C et ^{19}F ont été enregistrés avec respectivement 4, 128 et 16 scans afin de confirmer la structure moléculaire des liquides ioniques synthétisés.

2.3.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée afin d'identifier les principaux groupes fonctionnels présents dans les liquides ioniques synthétisés ainsi que leurs bandes d'absorption caractéristiques. Les spectres FTIR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Agilent Cary 630 FTIR équipé de modules ATR (Attenuated Total Reflectance)

et transmission. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme spectrale comprise entre 650 et 4000 cm^{-1}, avec une résolution de 2 cm^{-1} et 16 scans par échantillon. Les spectres obtenus ont ensuite été traités à l'aide du logiciel Agilent Resolutions Pro.

Avant chaque mesure, le cristal ATR ainsi que les accessoires de transmission ont été soigneusement nettoyés à l'éthanol. Une ligne de base a ensuite été enregistrée à l'air afin d'assurer la fiabilité des mesures. Pour chaque liquide ionique (EMI-FSI, MIM_{1O1}-FSI, MIM_{2O1}-FSI et AMIM-FSI), une goutte d'échantillon a été déposée directement sur le cristal ATR, sans préparation préalable, avant l'enregistrement du spectre infrarouge correspondant.

2.4 Caractérisations physicochimiques et électrochimiques des liquides ioniques

2.4.1 Détermination de la masse volumique

La masse volumique des liquides ioniques a été déterminée afin d'évaluer l'influence de leur structure moléculaire sur leurs propriétés physiques. Ce paramètre constitue une propriété physicochimique importante et permet d'étudier son évolution en fonction de la température.

Les masses volumiques des quatre liquides ioniques ont été déterminées à l'aide d'un pycnomètre en verre (Figure 2.11), dans une plage de températures comprise entre 273 et 353 K. Le volume réel du pycnomètre a été préalablement étalonné à partir de cinq mesures réalisées avec de l'eau distillée et déionisée. Entre chaque mesure, le pycnomètre a été soigneusement nettoyé, rincé à l'acétone, puis séché à l'étuve afin d'éviter toute contamination susceptible d'affecter la précision des mesures. Toutes les pesées ont été réalisées à l'aide d'une balance analytique ayant une précision de ± 0,0001 g. Une fois le pycnomètre calibré, la masse volumique de l'eau et de chacun des liquides ioniques a été déterminée à partir de trois mesures indépendantes, dont la moyenne a été retenue pour l'exploitation des résultats.



Figure 2.11 : Pycnomètre en verre utilisé pour la détermination de la masse volumique des liquides ioniques, illustré ici avec un échantillon d'EMI-FSI.

2.4.2 Détermination de la viscosité

La viscosité des liquides ioniques a été déterminée afin d'évaluer leur comportement rhéologique et d'étudier l'influence de la température sur leurs propriétés d'écoulement. Cette propriété constitue un paramètre physicochimique important, car elle influence le transport ionique et par conséquent, les performances des liquides ioniques dans les applications électrochimiques.

Les mesures de viscosité ont été réalisées à l'aide d'un viscosimètre Brookfield DV2T (AMETEK), équipé d'un mobile n° 16 et d'un système externe de contrôle de la température par circulation d'un bain thermostaté, permettant de maintenir des conditions expérimentales constantes tout au long des analyses. Pour chaque mesure, un volume de 4,2 mL d'échantillon a été utilisé. Les mesures ont été effectuées à une vitesse de rotation constante de 30 $tr \cdot min^{-1}$. La température a été ajustée entre 283 et 313 K, par paliers de 10 K, avec une période de stabilisation thermique avant chaque enregistrement afin d'assurer l'équilibre thermique de l'échantillon.

2.4.3 Détermination de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance électrochimique

La conductivité ionique des liquides ioniques a été déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) afin d'évaluer leur aptitude au transport des espèces ioniques. Cette propriété constitue un paramètre essentiel pour la caractérisation des liquides ioniques, car elle influence directement leurs performances dans les applications électrochimiques.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat SP-200 (BioLogic), piloté par le logiciel EC-Lab, à l'aide d'une cellule électrochimique spécialement conçue pour les analyses d'impédance et équipée de deux électrodes cylindriques en aluminium (Figure 2.12). Les expériences ont été effectuées dans une plage de températures comprise entre 273 et 323 K, par paliers de 10 K. Le contrôle de la température a été assuré à l'aide d'un bain thermostaté à circulation afin de maintenir des conditions expérimentales constantes tout au long des mesures.

Les analyses d'impédance ont été réalisées en mode PEIS (Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy) sur une plage de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 Hz, avec 15 points par décade selon une répartition logarithmique. Une perturbation sinusoïdale de faible amplitude (10 mV) a été appliquée autour du potentiel d'équilibre afin de garantir une réponse linéaire du système. Les spectres d'impédance ont ensuite été enregistrés et traités à l'aide du logiciel EC-Lab, afin d'analyser l'impédance complexe ($Z = Z' + jZ''$), où Z' représente la composante réelle, associée au comportement résistif, et Z'' la composante imaginaire, associée au comportement capacitif. Les données expérimentales ont ensuite été traitées à l'aide du module ZFit du logiciel EC-Lab, en sélectionnant un circuit électrique équivalent de type R–Q, comprenant une résistance ohmique (R_1) et un élément de phase constante (Q_1, Constant Phase Element, CPE). Ce modèle simplifié a été retenu afin de représenter la contribution résistive de l'électrolyte et son comportement capacitif non idéal, notamment lié aux phénomènes de polarisation aux interfaces électrode–électrolyte. La résistance R_1 obtenue à partir de cet ajustement a été utilisée pour déterminer la conductivité ionique. L'exploitation

des résultats a été centrée sur l'extraction de ce paramètre résistif, sans évaluation quantitative systématique de la qualité des ajustements au moyen d'indicateurs statistiques tels que le χ^2. Par conséquent, le circuit retenu doit être considéré comme une représentation électrique simplifiée du comportement mesuré, et non comme une identification univoque de l'ensemble des processus électrochimiques présents.



Figure 2.12 : Cellule électrochimique thermostatée utilisée pour la mesure de conductivité par impédance électrochimique.

La constante de cellule nécessaire au calcul de la conductivité ionique a été déterminée par étalonnage à l'aide d'une solution standard de KCl à 0,25 M. À chaque température, la conductivité de cette solution, notée σ_{KCl} ($mS \cdot cm^{-1}$), a été mesurée à l'aide d'un conductimètre, puis sa résistance électrique correspondante, R_{KCl} (Ω), a été déterminée par EIS dans la cellule électrochimique. Ces deux valeurs ont permis d'établir la courbe d'étalonnage $\sigma = f(\frac{1}{R})$ selon l'équation suivante :

$$\boldsymbol{\sigma = a \times \frac{1}{R} + b} \qquad \textbf{Équation 2.1}$$

où a représente la pente de la droite d'étalonnage et b son ordonnée à l'origine. Une seconde cellule, de géométrie identique à celle utilisée pour l'étalonnage, a ensuite été utilisée pour mesurer la résistance électrique du liquide ionique, notée R_{LI}. Cette géométrie identique, associée à des

conditions expérimentales comparables, permet d'appliquer à cette seconde cellule la relation d'étalonnage préalablement établie. La conductivité ionique du liquide ionique, σ_{LI}, a finalement été calculée à partir de l'équation d'étalonnage obtenue

2.4.4 Détermination de la fenêtre de stabilité électrochimique

La fenêtre de stabilité électrochimique des liquides ioniques a été déterminée par voltamétrie à balayage linéaire (Linear Sweep Voltammetry, LSV) afin d'évaluer leur stabilité électrochimique dans un large domaine de potentiel. Cette propriété constitue un paramètre essentiel puisqu'elle définit le domaine de potentiel dans lequel le liquide ionique peut être utilisé sans décomposition électrochimique.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat SP-200 (BioLogic), piloté par le logiciel EC-Lab, à l'aide d'une cellule électrochimique en verre contenant 2 mL de liquide ionique pur. La cellule était équipée d'un système à trois électrodes comprenant une électrode de travail en carbone vitreux, une électrode de référence Ag/AgCl et une contre-électrode en platine. Le balayage du potentiel a été effectué de −2,5 V à +2,5 V (vs Ag/AgCl), à une vitesse de balayage de 5 $mV \cdot s^{-1}$, afin de mettre en évidence les potentiels d'oxydation et de réduction des liquides ioniques et d'en déterminer la fenêtre de stabilité électrochimique.



Figure 2.13 : Montage expérimental utilisé pour la détermination de la fenêtre de stabilité électrochimique des liquides ioniques par voltamétrie à balayage linéaire (LSV). La cellule électrochimique en verre est

connectée au potentiostat SP-200 (BioLogic) et comporte une configuration à trois électrodes : une électrode de travail en carbone vitreux, une électrode de référence Ag/AgCl et une contre-électrode en platine. Les mesures ont été réalisées sur 2 mL de liquide ionique à une vitesse de balayage de 5 $mV \cdot s^{-1}$.

2.5 Formulation des électrolytes hybrides organiques à base de liquide ionique

Afin d'évaluer l'influence de la composition sur les propriétés physicochimiques et électrochimiques, cinq formulations électrolytiques ont été étudiées à partir du liquide ionique EMI-FSI et des solvants carbonatés DMC et DEC. Les fractions molaires en liquide ionique étaient de X_{LI} = 0,00 ; 0,25 ; 0,50 ; 0,75 et 1,00, les deux compositions extrêmes correspondant respectivement au mélange de solvants et au liquide ionique pur. La fraction molaire du liquide ionique a été calculée selon l'équation suivante :

$$X_{LI} = \frac{n_{LI}}{n_{LI} + n_{DMC} + n_{DEC}} \qquad \textbf{Équation 2.2}$$

où n_{LI}, n_{DMC} et n_{DEC} représentent respectivement les quantités de matière du liquide ionique, du carbonate de diméthyle et du carbonate de diéthyle.

Les masses des différents constituants ont été déterminées à partir de leurs masses molaires ($M_{EMI\text{-}FSI}$ = 291 $g \cdot mol^{-1}$, M_{DMC} = 90,08 $g \cdot mol^{-1}$ et M_{DEC} = 118,13 $g \cdot mol^{-1}$) ainsi que de leurs masses volumiques ($\rho_{EMI\text{-}FSI}$ = 1,434 $g \cdot mL^{-1}$, ρ_{DMC} = 1,070 $g \cdot mL^{-1}$ et ρ_{DEC} = 0,975 $g \cdot mL^{-1}$), correspondant à un volume nominal d'environ 20 mL pour chaque formulation. L'ensemble des calculs a été réalisé à l'aide d'une feuille de calcul Microsoft Excel, afin de déterminer avec précision les masses et les volumes nécessaires à la préparation de chaque formulation. Les différentes formulations ont ensuite été réalisées par pesée à l'aide d'une balance analytique d'une précision de ± 0,0001 g. Les différents constituants ont été introduits successivement dans des flacons en verre propres et parfaitement secs, sous un balayage continu d'argon, afin de limiter l'absorption d'humidité par le liquide ionique et les

solvants organiques (Figure 2.14). Les mélanges ont ensuite été homogénéisés sous agitation magnétique à température ambiante jusqu'à l'obtention de solutions limpides et homogènes.



Figure 2.14 : Préparation des électrolytes hybrides à base d'EMI-FSI sous atmosphère d'argon. Les différents constituants sont pesés puis introduits successivement dans un flacon en verre sous un balayage continu d'argon afin de limiter l'absorption d'humidité. Les mélanges sont ensuite homogénéisés par agitation magnétique avant leur conservation dans un dessiccateur.

À l'issue de leur préparation, les électrolytes hybrides ont été transférés dans des flacons en verre hermétiquement fermés, puis conservés dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation lors des différentes caractérisations physicochimiques et électrochimiques, afin de limiter toute contamination par l'humidité atmosphérique. Les compositions des différents électrolytes hybrides préparés sont présentées dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Composition des électrolytes hybrides organiques à base d'EMI-FSI.

Électrolyte	X_{LI}	$m_{EMI-FSI}$ (g)	m_{DMC} (g)	m_{DEC} (g)
E_0	0,00	0	8,77	11,51
E_{25}	0,25	10,91	4,98	6,53
E_{50}	0,50	18,23	2,75	3,59
E_{75}	0,75	23,89	1,21	1,63
E_{100}	1,00	28,26	0	0

2.6 Caractérisations physicochimiques et électrochimiques des électrolytes hybrides organiques à base d'EMI-FSI

2.6.1 Détermination de la masse volumique des électrolytes hybrides

La masse volumique des cinq électrolytes hybrides a été déterminée à l'aide de cinq pycnomètres en verre de 10 mL, chacun étant dédié à une formulation afin d'éviter toute contamination croisée entre les échantillons. Les mesures ont été réalisées dans une plage de températures comprise entre 293 et 323 K. Le volume réel de chacun des pycnomètres a été préalablement déterminé lors de la procédure d'étalonnage décrite à la section 2.4.1. Avant chaque série de mesures, les pycnomètres ont été soigneusement nettoyés, rincés à l'acétone, puis séchés à l'étuve. Chaque électrolyte a ensuite été introduit dans le pycnomètre correspondant, qui a été hermétiquement fermé afin d'éviter toute perte de solvant par évaporation.

Pour chaque température étudiée, les pycnomètres remplis ont été placés dans une étuve réglée à la température souhaitée jusqu'à l'atteinte de l'équilibre thermique. Les pycnomètres ont ensuite été pesés à l'aide d'une balance analytique ayant une précision de ± 0,0001 g. La masse volumique de chaque formulation a été déterminée à partir de trois mesures indépendantes, dont la moyenne a été retenue pour l'exploitation des résultats. La masse volumique (ρ) des électrolytes a été calculée à partir de l'équation suivante :

$$\boldsymbol{\rho = \frac{m}{V}} \qquad \textbf{Équation 2.3}$$

où m représente la masse de l'électrolyte contenue dans le pycnomètre et V correspond au volume réel du pycnomètre déterminé lors de son étalonnage.

2.6.2 Détermination de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance électrochimique

La conductivité ionique des cinq électrolytes hybrides a été déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) à l'aide d'un potentiostat SP-200 (BioLogic) piloté par le logiciel EC-Lab. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'une cellule électrochimique spécialement conçue pour les analyses d'impédance, équipée de deux électrodes cylindriques en aluminium (Figure 2.12). Les expériences ont été effectuées dans une plage de températures comprise entre 293 et 323 K, par paliers de 10 K, le contrôle de la température étant assuré à l'aide d'un bain thermostaté à circulation.

Les mesures d'impédance ont été réalisées en mode PEIS (Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy) sur une plage de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 Hz, avec 15 points par décade selon une répartition logarithmique. Une perturbation sinusoïdale de faible amplitude (10 mV) a été appliquée autour du potentiel d'équilibre afin de garantir une réponse linéaire du système. Les spectres d'impédance ont ensuite été enregistrés et traités à l'aide du logiciel EC-Lab, afin de déterminer l'impédance complexe du système ($Z = Z' + jZ''$), où Z' représente la partie réelle de l'impédance et Z'' sa partie imaginaire, cette dernière étant notamment associée aux contributions capacitives du système étudié.

Les données expérimentales ont ensuite été ajustées à l'aide du module ZFit du logiciel EC-Lab en utilisant un circuit électrique équivalent de type R–Q, constitué d'une résistance ohmique (R_1) et d'un élément de phase constante (Q_1, Constant Phase Element, CPE). La résistance ohmique obtenue à partir de cet ajustement a ensuite été utilisée pour le calcul de la conductivité ionique des électrolytes. Le choix de ce circuit repose sur la même approche simplifiée que celle décrite à la section 2.4.3, visant à distinguer la contribution résistive de l'électrolyte de sa réponse capacitive non idéale. Aucun critère statistique quantitatif de qualité d'ajustement n'a été déterminé systématiquement pour ces mesures.

La constante de cellule utilisée pour le calcul de la conductivité ionique a été préalablement déterminée lors de la procédure d'étalonnage décrite à la section 2.4.3, à l'aide d'une solution étalon de KCl à 0,25 M. Les résistances mesurées pour chacun des électrolytes hybrides ont ensuite été converties en conductivités ioniques à partir de la relation d'étalonnage obtenue.

2.6.3 Détermination de la fenêtre de stabilité électrochimique

La fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte hybride correspondant à une fraction molaire de liquide ionique (X_{LI} = 0,25) a été déterminée par voltamétrie à balayage linéaire (Linear Sweep Voltammetry, LSV) à l'aide d'un potentiostat SP-200 (BioLogic), piloté par le logiciel EC-Lab. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'une cellule électrochimique en verre contenant environ 2 mL d'électrolyte, équipée d'un système à trois électrodes comprenant une électrode de travail en carbone vitreux, une électrode de référence Ag/AgCl et une contre-électrode en platine.

Les voltammogrammes ont été enregistrés par balayage linéaire du potentiel entre −2,5 V et +2,5 V (vs Ag/AgCl), à une vitesse de balayage de 5 $mV \cdot s^{-1}$. Les voltammogrammes obtenus ont été analysés à l'aide du logiciel EC-Lab afin de déterminer les potentiels limites d'oxydation et de réduction. La fenêtre de stabilité électrochimique a ensuite été déterminée selon la méthode des tangentes, en identifiant les points d'intersection entre les tangentes des domaines anodique et cathodique et la ligne de base.

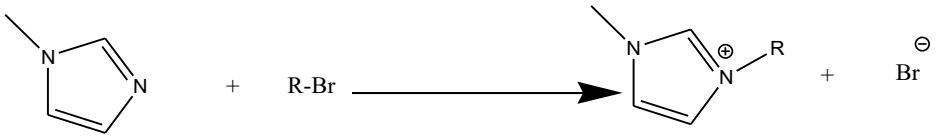
CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

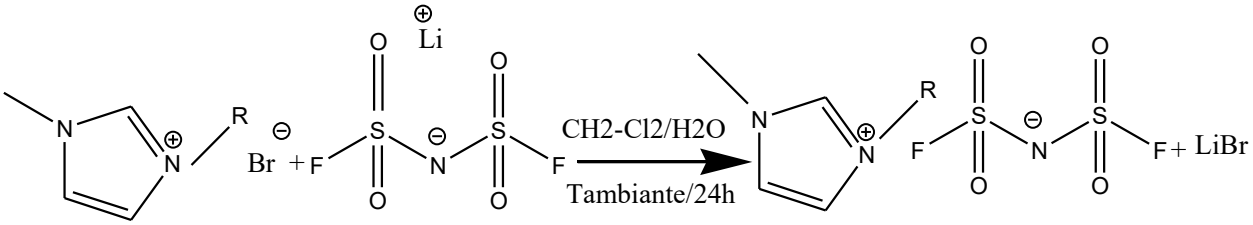
3.1 Synthèse et caractérisations des liquides ioniques

Les liquides ioniques aprotiques ont été synthétisés selon les deux étapes classiques de quaternisation de l'amine tertiaire et la métathèse anionique. La quaternisation du 1-méthylimidazole par les bromures d'alkyles est une substitution nucléophile de type SN2 au cours de laquelle le sel obtenu sous forme liquide est insoluble dans l'acétate d'éthyle ce qui permet l'obtention de deux phases non miscibles favorisant ainsi la séparation des phases et la récupération du produit formé. Les LI sont obtenus par métathèse de l'ion bromure par l'anion FSI^- provenant du sel de métathèse le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium (LiFSI).

- **Étape 1 : quaternisation de l'amine tertiaire**



- **Étape 2 : Réaction de métathèse anionique**



La structure des liquides ioniques synthétisés a été caractérisée par RMN ^{1}H, ^{13}C et ^{19}F ainsi que par spectroscopie FTIR. Les spectres obtenus sont compatibles avec les structures attendues.

L'analyse des spectres RMN met en évidence les signaux caractéristiques des cations imidazolium étudiés. En RMN ^{1}H, les protons du cycle imidazolium apparaissent notamment dans la région comprise entre environ 7,4 et 8,8 ppm, tandis que les signaux associés aux chaînes latérales varient selon la structure du cation. Pour AMIM-FSI, les signaux caractéristiques du groupement allyle sont notamment observés autour de 6,0 ppm pour le proton vinylique et à 5,52 et 5,49 ppm pour les protons terminaux. Les spectres RMN ^{13}C présentent également les signaux attendus du cycle imidazolium et des substituants correspondants. Les analyses RMN ^{19}F mettent en évidence les signaux associés à l'anion FSI^{-}. Ces observations, complétées par les spectres FTIR présentés en annexe 4, sont compatibles avec les structures attendues des liquides ioniques synthétisés.

Les structures et les abréviations des trois LI synthétisés ainsi que de l'EMI-FSI commercial étudiés dans ce travail sont présentées dans la Figure 3.1. Les LI EMI-FSI, MIM_{1O1}-FSI, MIM_{2O1}-FSI et AMIM-FSI sont liquides à température ambiante.

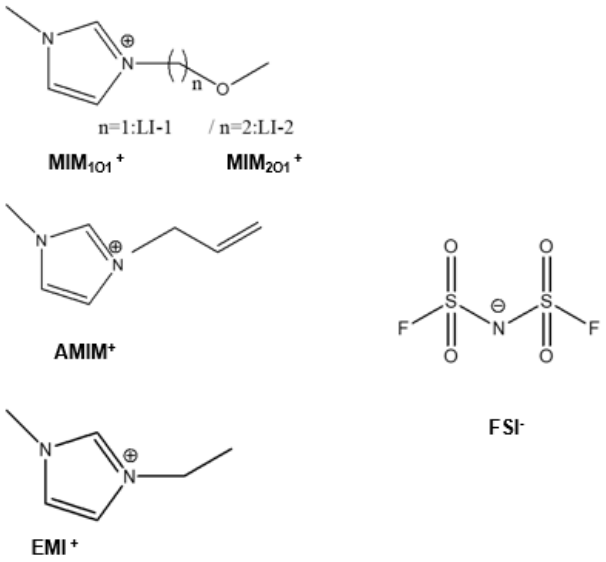


Figure 3.1 : Structures chimiques et dénominations abrégées des liquides ioniques à base de l'anion bis(fluorosulfonyl)imide, FSI^{-}, étudiés dans ce travail. Les composés étudiés sont le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide (EMI-FSI), le 1-(méthoxyméthyl)-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide (MIM_{1O1}-FSI), le 1-(2-méthoxyéthyl)-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide (MIM_{2O1}-FSI) et le 1-allyl-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide (AMIM-FSI).

3.2 Caractérisations physicochimiques des liquides ioniques

Les caractéristiques physicochimiques, incluant les propriétés de dilatation thermique, les propriétés de transport et la stabilité électrochimique des liquides ioniques EMI-FSI ; MIM_{1O1}-FSI ; MIM_{2O1}-FSI et AMIM-FSI, ont été étudiées sur différentes plages de température. La dilatation thermique a été mesurée entre 273 et 353 K, la conductivité ionique entre 273 et 323 K, et la viscosité entre 283 et 313 K. Les valeurs numériques de ces grandeurs à 293 K sont regroupées dans le tableau 3.1 ci-dessous.

Tableau 3.1 : Volume molaire (V_m), masse volumique (ρ), coefficient de dilatation isobare (α_p), viscosité dynamique (η), conductivité ionique (σ), potentiel de réduction (E_{red}) et d'oxydation (E_{ox}), fenêtre électrochimique (FE) à 293 K.

LI	V_m/ $cm^3 \cdot mol^{-1}$	ρ / $g \cdot cm^{-3}$	$\alpha_p .10^{-4}$/ K^{-1}	η / mPa·s	σ / $mS \cdot cm^{-1}$	E_{red}/ V	E_{ox}/ V	FE/V
EMI-FSI	201,66	1,443	3,3	22,10	10,50	-2,27	+2,10	4,37
MIM_{1O1}-FSI	206,46	1,487	3,6	45,60	5,90	-1,43	+1,55	2,98
MIM_{2O1}-FSI	223,85	1,434	3,5	40,83	6,26	-1,84	+1,63	3,47
AMIM-FSI	211,89	1,430	4	23,70	8,23	-1,8	+1,52	3,32

3.2.1 Les propriétés de dilatation thermique

Les masses volumiques ρ des différents LI étudiés ont été mesurées dans la plage de températures 273-353 K sous pression atmosphérique. Les valeurs de ρ à 293 K sont présentées dans le tableau 3.1 et elles décroissent dans l'ordre suivant : MIM_{1O1}-FSI > EMI-FSI > MIM_{2O1}-FSI > AMIM-FSI. De manière générale, pour une série de liquides ioniques possédant le même anion, ici FSI^-, la masse volumique dépend fortement de la structure du cation, en particulier de la longueur et de la nature de la chaîne latérale. En accord avec les tendances rapportées dans la littérature (Jin *et al.* 2013), l'augmentation de la taille du cation tend à diminuer la masse volumique, car elle conduit à un empilement ionique moins compact et donc à une augmentation du volume libre au sein du liquide. Cette tendance est observée dans le cas d'EMI-FSI et AMIM-FSI. En effet, la masse volumique diminue légèrement de 1,443 à 1,430 $g \cdot cm^{-3}$ lorsqu'on passe du cation EMI^+ au cation

$AMIM^+$. Cette diminution pourrait être associée à la présence du groupement allyle dans AMIM-FSI et aux différences structurales qu'il introduit par rapport au cation EMI^+, notamment en termes d'encombrement stérique et d'organisation ionique.

Par ailleurs, l'introduction d'un groupe éther dans la chaîne latérale du cation modifie sensiblement la masse volumique. Le liquide ionique MIM_{1O1}-FSI présente la masse volumique la plus élevée de la série, avec une valeur de 1,487 $g \cdot cm^{-3}$. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que le remplacement d'un groupe alkyle par une fonction éther introduit un atome d'oxygène, dont le volume de van der Waals est plus faible que celui d'un groupement CH_2 de masse comparable. Cette évolution pourrait être associée à une modification du volume effectif du cation et de l'organisation locale des ions, susceptible de favoriser un empaquetage plus compact et ainsi de contribuer à l'augmentation de la masse volumique observée.

Cependant, lorsque la chaîne éther s'allonge, comme dans MIM_{2O1}-FSI, la masse volumique diminue pour atteindre 1,434 $g \cdot cm^{-3}$. Cette diminution pourrait être associée à l'effet combiné de la fonctionnalisation éther et de l'allongement de la chaîne latérale du cation. Les résultats expérimentaux montrent ainsi que la masse volumique varie avec la structure du cation, tandis que les mécanismes microscopiques responsables de ces variations ne peuvent être établis directement à partir des mesures réalisées. Il convient de noter aussi que les masses volumiques de ces LI 1,3 dialkylimidazolium présentent le même ordre de grandeur que leurs homologues à base de pyrrolidinium et pipéridinium (Jin *et al.* 2013). La figure 3.2 présente l'évolution de la masse volumique des différents liquides ioniques synthétisés en fonction de la température. Pour l'ensemble des systèmes étudiés, la masse volumique diminue de manière quasi linéaire lorsque la température augmente entre 273 et 353 K. Cette tendance est caractéristique des liquides ioniques et traduit l'expansion thermique progressive du liquide sous l'effet de l'agitation thermique. L'augmentation de la température entraîne une augmentation de l'énergie cinétique des ions, ce qui provoque un accroissement des distances interioniques moyennes et une augmentation du volume occupé par le liquide. Cette dilatation volumique se traduit directement par une diminution de la masse volumique.

Un comportement similaire a été rapporté pour plusieurs liquides ioniques à base d'imidazolium, pour lesquels la masse volumique décroît linéairement avec la température sur de larges domaines thermiques (Tokuda *et al.* 2004; Seoane *et al.* 2012). Il est intéressant de noter que, malgré les différences structurales importantes entre les cations étudiés, l'ordre des masses volumiques observé à basse température est conservé sur l'ensemble de la plage de température étudiée. Les courbes restent pratiquement parallèles, ce qui suggère que les modifications apportées aux chaînes latérales affectent principalement la compacité initiale du liquide plutôt que le mécanisme fondamental d'expansion thermique. Cette observation montre que la masse volumique présente une évolution similaire avec la température pour les quatre liquides ioniques. Cette tendance pourrait être associée à une augmentation du volume libre et à une modification des interactions inter-ioniques lorsque la température augmente. Selon Santos et al. (2016), les propriétés volumétriques des liquides ioniques sont fortement influencées par le volume libre disponible au sein de la structure liquide ainsi que par l'efficacité de l'empilement ionique. Dans ce contexte, la diminution de la masse volumique observée expérimentalement avec l'augmentation de la température pourrait être associée à une augmentation progressive du volume libre au sein du liquide. Les liquides ioniques présentant une organisation moins compacte sont généralement plus sensibles à cette augmentation du volume libre et présentent par conséquent une plus forte capacité d'expansion thermique.

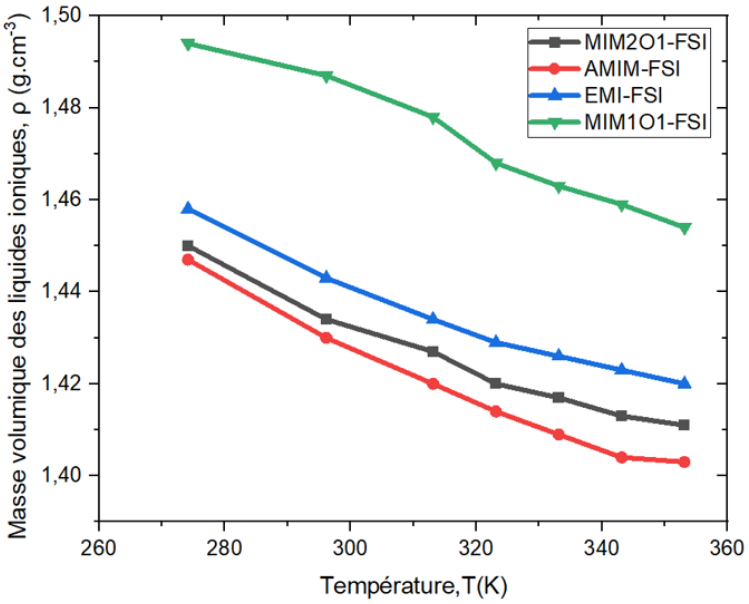


Figure 3.2 : Évolution de la masse volumique des liquides ioniques à base de bis(fluorosulfonyl)imide, FSI^-, en fonction de la température.

Afin d'étudier l'effet de la température sur l'expansion volumique de chacun des LI, le coefficient de dilatation thermique isobare α_p a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\alpha_p = -\left(\frac{\partial ln\rho}{\partial T}\right)_p \qquad \textbf{Équation 3.1}$$

où, ρ est la masse volumique en $g \cdot cm^{-3}$, T est la température en K et P est la pression. La variation de ln (ρ) avec la température, est représentée dans la figure 3.3 et l'équation 3.1 permet de déterminer les valeurs numériques des coefficients α_p pour l'ensemble des LI (tableau 3.1). Les courbes obtenues présentent un comportement quasi linéaire, ce qui confirme que le coefficient de dilatation thermique peut être considéré comme pratiquement constant dans l'intervalle de température étudié. Ce comportement est en excellent accord avec les observations de Seoane et al. (2012), qui ont montré que la représentation ln(ρ)= f (T) constitue une approche fiable pour déterminer α dans les liquides ioniques. Les coefficients de dilatation thermique calculés suivent l'ordre :

AMIM-FSI > MIM_{1O1}-FSI > MIM_{2O1}-FSI > EMI-FSI.

Les valeurs obtenues sont de l'ordre de 10^{-4} K^{-1}, ce qui est caractéristique des liquides ioniques et confirme leur faible expansibilité volumique. Toutefois, l'analyse des résultats montre que l'ordre des coefficients α_p ne suit pas directement l'ordre inverse des masses volumiques. En effet, MIM_{1O1}-FSI possède la masse volumique la plus élevée de la série mais ne présente pas le coefficient de dilatation thermique le plus faible. Cette observation indique que la masse volumique seule ne permet pas de prédire le comportement de dilatation thermique d'un liquide ionique. Ce résultat met en évidence le rôle déterminant de la structure moléculaire du cation. Seoane et al. (2012) ont montré que l'augmentation de la taille ou de la flexibilité du cation tend à réduire les interactions électrostatiques effectives et à faciliter l'expansion thermique. Dans le cas présent, l'introduction de groupes éther ou allyle modifie non seulement la compacité du liquide à température ambiante mais également sa capacité à se réorganiser lorsque la température augmente. Le comportement de AMIM-FSI est particulièrement remarquable. Ce liquide ionique présente à la fois la masse volumique la plus faible et le coefficient de dilatation thermique le plus élevé. Cette interprétation est cohérente avec les propriétés structurales rapportées par Zarrougui et al. pour des liquides ioniques à base de 1-allyl-3-méthylimidazolium destinés aux applications de stockage électrochimique de l'énergie. Les auteurs montrent que la présence du groupement allyle modifie l'organisation ionique du liquide et influence directement ses propriétés physicochimiques. (Zarrougui *et al.* 2018a). La présence du groupement allyle pourrait être associée à une modification de l'organisation ionique et à une plus grande capacité d'expansion lorsque la température augmente.

À l'inverse, EMI-FSI présente le coefficient de dilatation thermique le plus faible de la série, ce qui pourrait être associé à des différences d'organisation ionique et à une plus faible sensibilité aux variations de température. Les liquides ioniques fonctionnalisés par des groupes éther présentent un comportement intermédiaire, résultant d'un compromis entre l'amélioration de l'empilement ionique induite par l'atome d'oxygène et l'augmentation de la flexibilité conformationnelle de la chaîne latérale.

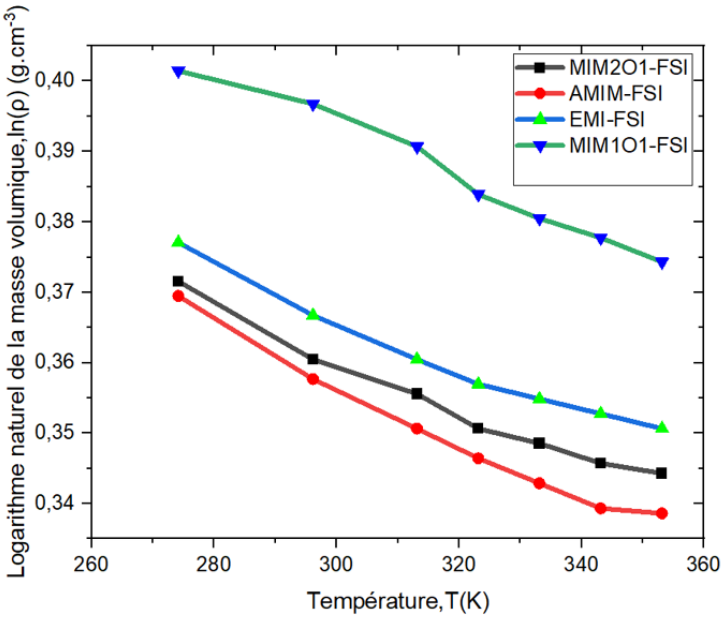


Figure 3.3 : Variation du logarithme naturel de la masse volumique, ln(ρ), des liquides ioniques à base de bis(fluorosulfonyl)imide, FSI^-, en fonction de la température.

3.2.2 Les propriétés de transport

Les viscosités et les conductivités ioniques des LI ont été mesurées à 293 K. Les valeurs de viscosités varient de 22,10 à 45,60 mPa·s à 293 K (voir tableau 3.1). De telles valeurs sont inférieures à celles qui sont rapportées pour les LI couramment utilisés en tant qu'électrolytes non dilués utilisés dans les EDLCs {par ex. : BMPYR-TFSI (68 mPa·s) (Zarrougui *et al.* 2014a), BMIM-BF_4 (110 mPa·s) (Tian *et al.* 2008) et BMIM-PF_6 (298 mPa·s) (Geng *et al.* 2008)}, mais restent plus élevés que les viscosités des électrolytes organiques classiques {par ex. TEA-BF_4 dans le carbonate de propylène (3,7 mPa·s) ou dans de l'acétonitrile (0,6 mPa·s) (Brandt *et al.* 2012; Tyunina *et al.* 2012)}. En comparant les LI étudiés entre eux, la viscosité augmente dans cet ordre : $EMI^+ < AMIM^+ < MIM_{2O1}^+ < MIM_{1O1}^+$, la viscosité plus élevée obtenue dans le cas du cation MIM_{1O1} pourrait être associée à l'effet combiné de sa taille plus importante et de la présence d'un groupe éther, qui modifie la nature des interactions inter-ioniques. En effet, plusieurs études ont démontré que la fonctionnalisation du cation par un groupe éther peut en principe diminuer la viscosité grâce à l'effet donneur d'électrons de l'atome d'oxygène, qui affaiblit les interactions électrostatiques entre le cation

et l'anion (Jin *et al.* 2013; Wang *et al.* 2016). Cependant, dans le cas des liquides ioniques à base de FSI^- étudiés ici, cet effet ne semble pas prédominant. La viscosité plus élevée des cations fonctionnalisés par un groupe éther pourrait notamment être associée à leur structure et à leur volume moléculaire plus importants. Les mécanismes moléculaires responsables de cette différence ne peuvent toutefois pas être établis directement à partir des mesures de viscosité réalisées dans ce travail. La viscosité plus faible observée pour MIM_{2O1}-FSI par rapport à MIM_{1O1}-FSI pourrait être associée aux différences de structure et de flexibilité de leurs chaînes latérales. L'allongement de la chaîne éther pourrait notamment modifier les réarrangements structuraux du milieu, sans que le mécanisme moléculaire responsable puisse être établi directement à partir des mesures réalisées, ce comportement est en accord avec les résultats rapportés dans la littérature. En effet, Jin et al. ont montré que la viscosité diminue légèrement avec l'allongement de la chaîne éther, comme illustré par les valeurs de $IM_{(2O1)11}$ (66,4 mPa·s) et $IM_{(2O2)11}$ (64,0 mPa·s) (Jin *et al.* 2013). Les faibles viscosités observées pour EMI-FSI et AMIM-FSI indiquent une plus faible résistance à l'écoulement par rapport aux autres LI étudiés, ce qui est favorable au transport ionique. À 298 K, Wang et al. rapportent des viscosités de 18,3 mPa·s pour EMI-FSI et 19,3 mPa·s pour AMIM-FSI, confirmant ainsi la légère augmentation induite par l'introduction du groupement allyle. Cette évolution s'explique par la modification de l'organisation locale du liquide ionique : l'introduction du groupement allyle favorise des interactions π–π entre cycles imidazolium. Comme l'ont indiqué Fei et al., ces interactions π–π intermoléculaires peuvent se développer au détriment des liaisons hydrogène, modifiant ainsi l'équilibre des interactions inter-ioniques et influençant les propriétés de transport (Fei *et al.* 2006).

Dans notre étude, AMIM-FSI présente une viscosité légèrement plus élevée que EMI-FSI. Cette différence pourrait être associée à la présence du groupement allyle et à son influence sur l'organisation locale du liquide ionique, sans que le mécanisme moléculaire correspondant puisse être établi directement à partir des mesures réalisées. D'autre part, les valeurs des conductivités ioniques sont comprises entre 5,90 et 10,50 $mS \cdot cm^{-1}$ à 293 K. Ces valeurs sont plus élevées que leurs analogues correspondants (4–8 $mS \cdot cm^{-1}$ à 298 K pour les LI à base d'anion de type TFSI (Wang *et al.* 2016). Il

a été largement observé que l'anion FSI^- est plus favorable à l'amélioration de la conductivité que l'anion $TFSI^-$ dans différentes familles de liquides ioniques, telles que les systèmes à base de pyrrolidinium, de pipéridinium (Matsumoto *et al.* 2006), de sulfonium(Stefan-van Staden 2010) et de phosphonium. Dans cette étude, la conductivité des LI diminue dans l'ordre suivant : $EMI^+ > AMIM^+ > MIM^+_{2O1} > MIM^+_{1O1,}$ par exemple la conductivité du liquide ionique EMI-FSI est égale à 10,50 $mS \cdot cm^{-1}$ alors que celle de AMIM-FSI est de 8,23 $mS \cdot cm^{-1}$ à 293 K. De même, les liquides ioniques fonctionnalisés par des groupes éther présentent des conductivités plus faibles, avec des valeurs de 6,26 $mS \cdot cm^{-1}$ pour MIM_{2O1}-FSI et 5,90 $mS \cdot cm^{-1}$ pour MIM_{1O1}-FSI. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour les liquides ioniques à base de FSI^-, où des conductivités de l'ordre de 14.3 $mS \cdot cm^{-1}$ pour EMI-FSI ont été observées à 298 K (Stefan-van Staden 2010; Wang *et al.* 2016).

On note également que la conductivité ionique des liquides ioniques étudiés évolue de manière cohérente avec leurs propriétés de viscosité, notamment pour les systèmes fonctionnalisés par des groupes éther. En effet, MIM_{2O1}-FSI, présentant une viscosité plus faible (40,83 mPa·s) que MIM_{1O1}-FSI (45,60 mPa·s), possède une conductivité légèrement plus élevée, ce qui est cohérent avec la relation inverse généralement observée entre viscosité et conductivité (Matsumoto *et al.* 2005; Jin *et al.* 2013). Cette tendance est principalement attribuée à la dépendance de la conductivité à la structure du cation, en particulier à sa taille et à la nature de ses substituants. En effet, l'augmentation de la taille du cation entraîne une diminution de la mobilité ionique et donc de la conductivité (Handy et Okello 2005; Matsumoto *et al.* 2005). De plus, l'introduction de groupements fonctionnels tels que les groupes allyle ou éther modifie l'organisation du liquide ionique et favorise certaines interactions intermoléculaires, telles que les interactions de type π–π (Fei *et al.* 2006) ou van der Waals (Jin et al., 2011), susceptibles de limiter le transport des charges. Les différences observées dans les propriétés de transport peuvent être reliées à la structure des cations étudiés. De manière générale, des cations plus compacts peuvent favoriser une mobilité ionique plus élevée, tandis que l'augmentation de la taille et de la flexibilité moléculaire conduit à une diminution de la conductivité,

en accord avec les observations expérimentales et les données de la littérature (Matsumoto *et al.* 2005).

3.2.3 Effet de la température sur les propriétés de transport

L'effet de la température sur les propriétés de transport a été étudié entre 273 et 323 K pour la conductivité et de 283 K à 313 K pour la viscosité. Les résultats obtenus sont présentés dans les Figures 3.4a et 3.4b ci-dessous. Nous constatons que la conductivité augmente fortement pour tous les LI lorsque la température passe de 273 K à 323 K. L'augmentation de la température accroît l'agitation thermique et favorise la mobilité et la réorganisation des espèces ioniques. Cette augmentation de l'agitation thermique peut également favoriser une dissociation plus importante des paires d'ions. Les conductivités augmentent d'au moins 250 % lorsque la température augmente de 50 K. En conséquence, l'augmentation de l'agitation thermique au cours du chauffage favorise la mobilité ionique dans les LI. Comme le montre la Figure 3.4b, les viscosités des LI diminuent rapidement avec l'augmentation de la température. L'augmentation de l'agitation thermique entraîne ainsi une diminution de la viscosité. Ces résultats mettent en évidence la forte sensibilité de la viscosité aux variations de température, qui peuvent modifier les interactions entre les espèces ioniques.

En règle générale, lorsque le transport ionique peut être décrit par un mécanisme thermiquement activé, la conductivité σ et la viscosité dynamique η peuvent suivre un comportement de type Arrhenius (Zarrougui *et al.* 2014b) (équations 3.2 et 3.3), pour lequel ln(σ) ou ln(η) varie linéairement en fonction de 1/T.

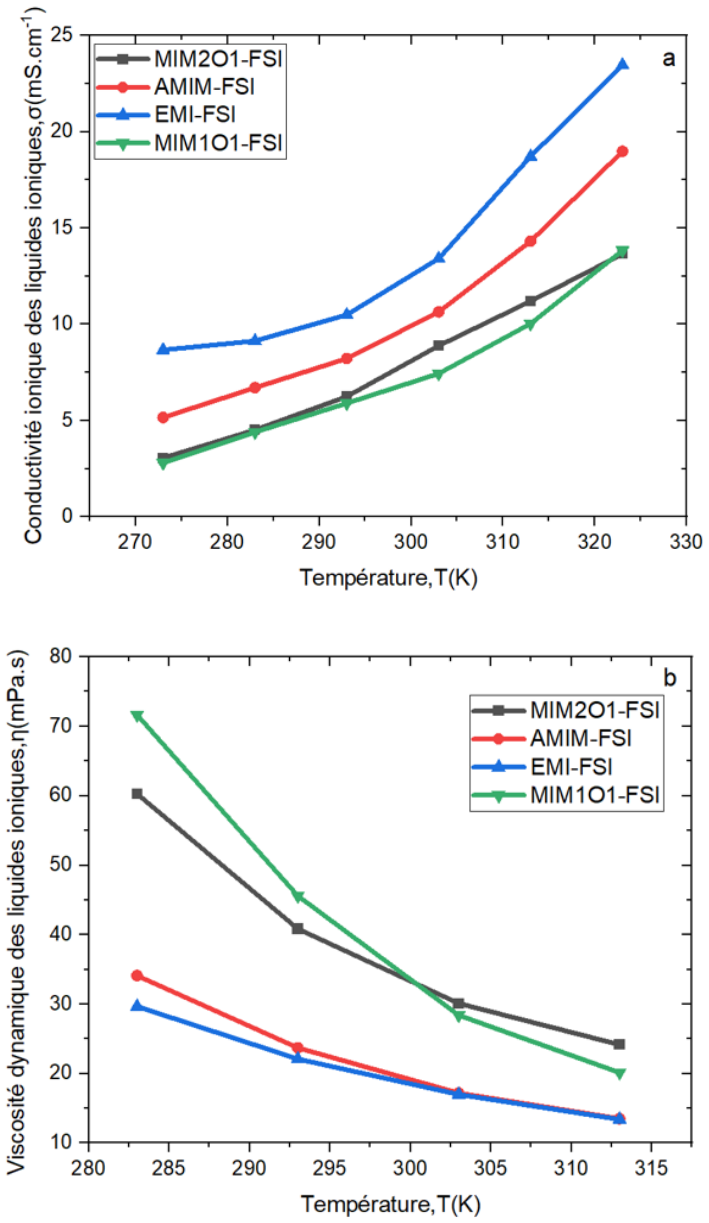


Figure 3.4 *:* Évolution de la conductivité ionique et de la viscosité dynamique des liquides ioniques à base de bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-) en fonction de la température : (a) conductivité ionique ; (b) viscosité dynamique.

$$\sigma = A_\sigma exp\left(-\frac{E_{a,\sigma}}{RT}\right) \qquad \textbf{Équation 3.2}$$

$$\eta = A_\eta exp\left(\frac{E_{a,\eta}}{RT}\right) \qquad \textbf{Équation 3.3}$$

où A_i est le facteur préexponentiel et $E_{a,\,i}$ l'énergie d'activation associée à la conductivité ionique ou à l'écoulement visqueux.

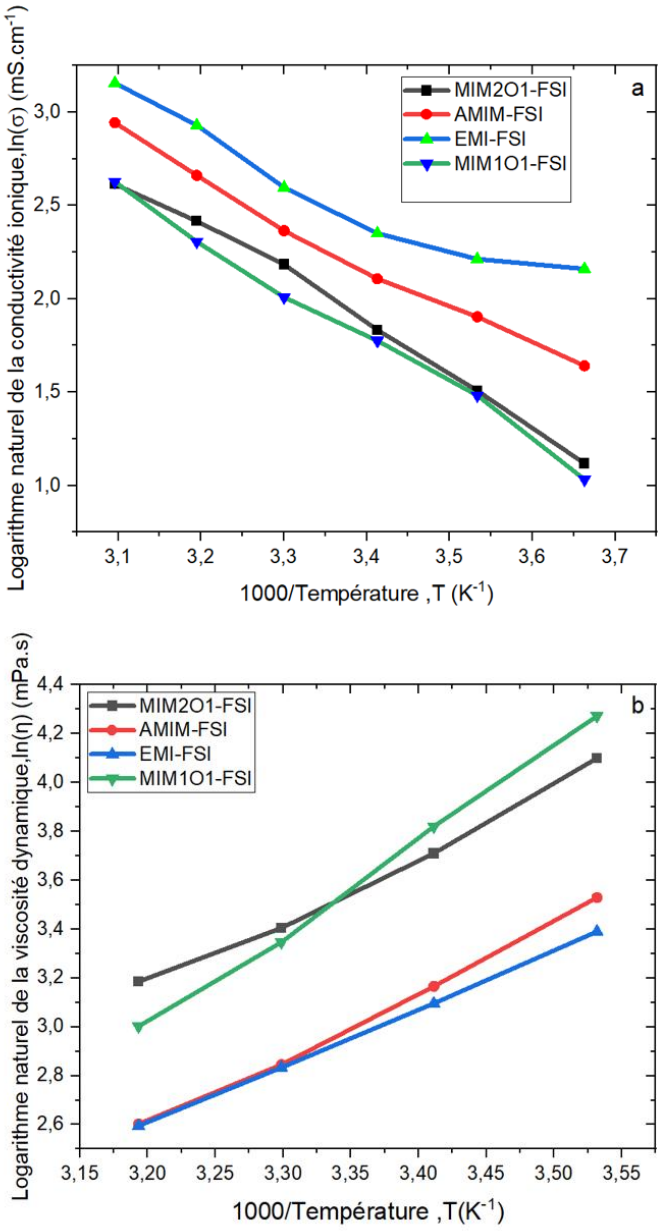


Figure 3.5 : Représentation de type Arrhenius des propriétés de transport des liquides ioniques à base de bis(fluorosulfonyl)imide, FSI^-. **(a)** Variation du logarithme naturel de la conductivité ionique, ln(σ), en fonction de 1000/T. **(b)** Variation du logarithme naturel de la viscosité dynamique, ln(η), en fonction de 1000/T. Les lignes reliant les points expérimentaux servent uniquement de guides visuels et ne correspondent pas à des ajustements mathématiques. Les mesures ayant été réalisées une seule fois à chaque température, aucune barre d'erreur statistique de répétabilité n'est présentée.

Les résultats mettent en évidence certaines déviations par rapport à une linéarité parfaite, suggérant que les propriétés de transport ne suivent pas un comportement strictement arrhénien sur l'ensemble du domaine de température étudié. Ces écarts indiquent que les mécanismes de transport ne peuvent pas être décrits uniquement par une énergie d'activation constante et peuvent également dépendre de la dynamique structurale du liquide et de l'évolution du volume libre avec la température. Des conclusions similaires ont été rapportées par Tokuda et al. et Seoane et al., qui ont montré que les propriétés de transport des liquides ioniques imidazolium présentent généralement un comportement non arrhénien (Tokuda *et al.* 2004; Seoane *et al.* 2012). Toutefois, malgré les déviations observées par rapport à un comportement strictement arrhénien, un ajustement de type Arrhenius peut être utilisé sur la plage de température étudiée afin de déterminer des énergies d'activation apparentes associées à la conductivité ionique et à la viscosité dynamique. Les valeurs élevées des coefficients de détermination obtenues indiquent que cet ajustement constitue une approximation satisfaisante dans le domaine expérimental considéré, sans pour autant démontrer que le mécanisme de transport est strictement arrhénien. Le modèle de Vogel–Tammann–Fulcher (VTF), présenté par la suite, permet de mieux prendre en compte le caractère non arrhénien des propriétés de transport ainsi que leur couplage avec la dynamique structurale et l'évolution du volume libre des liquides ioniques.

Tableau 3.2 : Paramètres d'ajustement de l'équation d'Arrhenius et énergies d'activation apparentes associées à la conductivité ionique et à la viscosité dynamique des liquides ioniques à base de cations 1-alkyl-3-méthylimidazolium.

LI	Ordonnée a l'origine(σ)	Pente (σ)	$R^2(\sigma)$	$E_{a,\sigma}$(kJ·mol⁻¹)	Ordonnée a l'origine(η)	Pente(η)	$R^2(\eta)$	$E_{a,\eta}$(kJ·mol⁻¹)
MIM_{2O1}-FSI	10,936	-2,670	0,9948	22,20	-5,501	2,709	0,9912	22,52
AMIM-FSI	9,914	-2,701	0,9897	22,46	-6,216	2,754	0,9966	22,89
EMI-FSI	8,752	-1,837	0,9297	15,27	-4,910	2,349	0,9997	19,53
MIM_{1O1}-FSI	10,943	-2,694	0,9942	22,40	-9,152	3,800	0,9980	31,59

Les paramètres d'ajustement de l'équation d'Arrhenius ainsi que les énergies d'activation apparentes associées à la conductivité ionique et à la viscosité dynamique sont regroupés dans le Tableau 3.2. Les coefficients de détermination obtenus ($R^2 > 0,99$ pour la majorité des ajustements) indiquent que la représentation d'Arrhenius permet de décrire de manière satisfaisante la dépendance des propriétés de transport à la température dans le domaine étudié, bien que certaines déviations à la linéarité aient été observées précédemment. Ces écarts suggèrent que les mécanismes de transport ne sont pas gouvernés exclusivement par une énergie d'activation constante mais également par des réarrangements structuraux du liquide, comme cela a été rapporté pour plusieurs liquides ioniques à base d'imidazolium (Tokuda *et al.* 2004; Seoane *et al.* 2012). Les énergies d'activation de conduction ionique obtenues sont comprises entre 15,3 et 22,5 kJ·mol⁻¹. EMI-FSI présente la plus faible valeur ($E_{a,\sigma} = 15{,}3$ kJ·mol⁻¹), indiquant que le déplacement des ions nécessite une plus faible quantité d'énergie thermique. Cette faible barrière énergétique est cohérente avec les conductivités élevées observées expérimentalement ainsi qu'avec la faible viscosité de ce liquide ionique. Tokuda et al. ont montré que les liquides ioniques présentant les plus faibles viscosités possèdent généralement les plus faibles énergies d'activation de conduction, ce qui favorise une mobilité ionique plus importante (Tokuda *et al.* 2004) . À l'inverse, MIM_{2O1}-FSI, AMIM-FSI et MIM_{1O1}-FSI présentent des valeurs d'énergie d'activation voisines d'environ 22 kJ·mol⁻¹, traduisant une plus forte dépendance de la mobilité ionique à la température. Pour la viscosité, les énergies d'activation apparentes suivent l'ordre :

$$\text{EMI-FSI} < \text{MIM}_{2O1}\text{-FSI} \approx AMIM - FSI < \text{MIM}_{1O1}\text{-FSI}$$

La valeur particulièrement élevée obtenue pour MIM_{1O1}-FSI ($E_{a,\eta} = 31{,}6$ kJ·mol^{-1}) indique que les mouvements moléculaires responsables de l'écoulement visqueux sont fortement limités par les interactions présentes dans le liquide. Cette observation est cohérente avec les viscosités élevées mesurées expérimentalement pour ce système. Seoane et al. ont montré que l'augmentation de la viscosité dans les liquides ioniques fonctionnalisés s'accompagne généralement d'une augmentation de l'énergie nécessaire aux réarrangements moléculaires responsables de l'écoulement visqueux (Seoane *et al.* 2012). À l'opposé, EMI-FSI présente la plus faible énergie d'activation visqueuse (19,5 kJ·mol^{-1}), ce qui est cohérent avec une plus grande mobilité du système et une plus faible résistance à l'écoulement.

L'analyse conjointe des énergies d'activation et des propriétés de transport met en évidence une corrélation inverse entre conductivité et viscosité. Les liquides ioniques présentant les plus faibles énergies d'activation visqueuses sont également ceux qui possèdent les conductivités les plus élevées. Cette relation traduit le couplage étroit entre mobilité ionique et dynamique structurale du liquide. Des observations similaires ont été rapportées par Vila et al. et Nazet et al., qui ont montré que la diminution de la viscosité favorise les déplacements ioniques et améliore ainsi la conductivité électrique (Vila *et al.* 2007; Nazet *et al.* 2015).

Enfin, les différences observées entre les énergies d'activation des différents liquides ioniques mettent en évidence une influence de la structure du cation sur leurs propriétés de transport. La présence de groupes éther ou allyle pourrait être associée à des différences d'organisation locale et d'interactions cation–anion, susceptibles d'influencer la viscosité, la conductivité et l'énergie nécessaire au déplacement des espèces ioniques. Ces résultats montrent ainsi que les propriétés de transport mesurées varient avec la structure moléculaire du cation, sans permettre d'établir directement les mécanismes microscopiques responsables de ces variations.

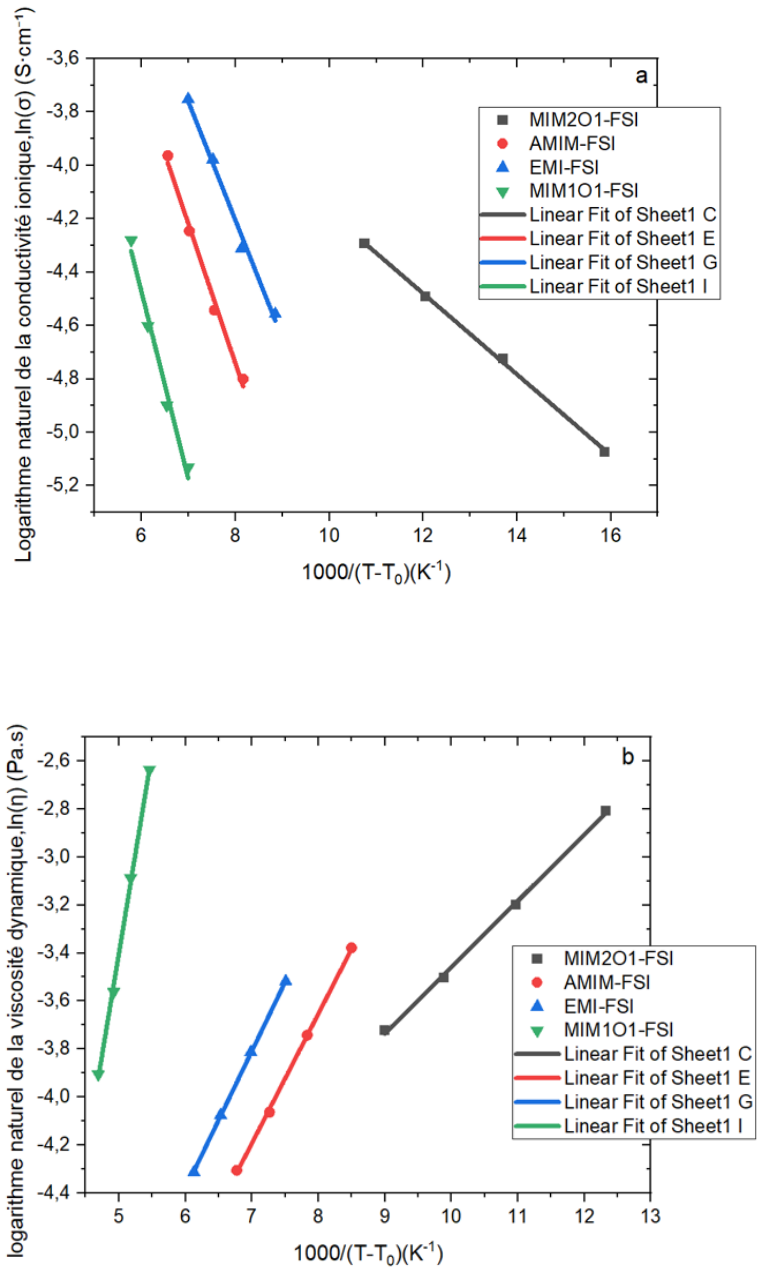


Figure 3.6 : Représentation de type Vogel–Tammann–Fulcher (VTF) des propriétés de transport des liquides ioniques à base de bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-) : (a) logarithme naturel de la conductivité ionique, ln(σ), en fonction de 1000/(T−T₀) ; (b) logarithme naturel de la viscosité dynamique, ln(η), en fonction de 1000/(T−T₀).

D'après la figure 3.6, le modèle de Vogel–Tammann–Fulcher (VTF) apparaît approprié pour décrire la dépendance à la température de la conductivité ionique (équation 3.4) et de la viscosité

dynamique (équation 3.5) des LI à base de cations 1-alkyl-3-méthylimidazolium (Anouti *et al.* 2008; Wu *et al.* 2011).

$$\sigma = \sigma_0 exp\left[\frac{-B_\sigma}{T-T_{0,\sigma}}\right] \qquad \textbf{Équation 3.4}$$

$$\eta = \eta_0 exp\left[\frac{B_\eta}{T-T_{0,\eta}}\right] \qquad \textbf{Équation 3.5}$$

où σ_0 et η_0 représentent respectivement les facteurs préexponentiels associés à la conductivité ionique et à la viscosité dynamique. Les paramètres $B\sigma$ et $B\eta$ décrivent la dépendance thermique de la conductivité et de la viscosité dans le modèle VTF. Les paramètres $T_{0,\sigma}$ et $T_{0,\eta}$ correspondent aux températures caractéristiques du modèle VTF associées respectivement à la conductivité et à la viscosité (Zarrougui *et al.* 2010). Les paramètres d'ajustement déduits à partir du modèle VTF des LI à base de 1-alkyl-3-méthylimidazolium sont confinés dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Les paramètres d'ajustement déduits à partir du modèle VTF qui décrivent les variations de la viscosité et la conductivité ionique expérimentale des LI.

LI	η_0 / (Pa·s)	B_η / K	$T_{0,\eta}$ / K	σ_0 / S·cm^{-1}	$B\,\sigma$ / K	$T_{0,\sigma}$ / K
MIM$_{2O1}$-FSI	0,002	276,16	202	0,07	151,59	230
AMIM-FSI	0,00034	539,89	165,5	0,57	521,76	170,5
EMI-FSI	0,0004	575,03	150	0,51	442,68	180
MIM$_{1O1}$-FSI	$7{,}7558 \times 10^{-6}$	1672,85	100	0,77	701,27	150

L'analyse des paramètres du modèle VTF (Tableau 3.3) met en évidence des différences entre les liquides ioniques étudiés. Ces différences peuvent être associées à leurs propriétés de transport expérimentales ainsi qu'à des variations possibles de leur organisation locale et de la dynamique des réarrangements structuraux accompagnant le déplacement des ions. Contrairement au modèle d'Arrhenius, le modèle VTF tient compte du caractère coopératif des mouvements moléculaires ainsi que de l'évolution du volume libre avec la température. Il est aujourd'hui largement admis que les propriétés de transport des liquides ioniques imidazolium sont mieux décrites par ce modèle lorsque la mobilité ionique est fortement couplée à la dynamique structurale du liquide (Tokuda *et al.* 2004;

Vila *et al.* 2007; Seoane *et al.* 2012) . Pour la conductivité ionique, les valeurs du paramètre (B_σ) augmentent selon l'ordre :

$$MIM_{2O1}\text{-FSI} < EMI\text{-FSI} < AMIM\text{-FSI} < MIM_{1O1}\text{-FSI}$$

Selon Vila et al., le paramètre (B) du modèle VTF peut être associé à l'énergie nécessaire aux réorganisations structurales qui accompagnent le transport ionique dans les liquides ioniques (Vila *et al.* 2007). Une valeur élevée de (B_σ) peut ainsi être associée à une plus forte dépendance de la conduction ionique aux fluctuations locales de la structure liquide. Dans ce contexte, la valeur la plus importante obtenue pour MIM_{1O1}-FSI (B_σ=701,27 K) suggère que le transport ionique est fortement conditionné par la capacité du liquide à se réorganiser sous l'effet de la température. Cette interprétation est cohérente avec les faibles conductivités mesurées expérimentalement, la viscosité élevée observée pour ce système ainsi que son énergie d'activation de conduction relativement importante. À l'inverse, MIM_{2O1}-FSI présente la plus faible valeur de (B_σ=151,59 K), suggérant que les déplacements ioniques sont moins sensibles aux réorganisations structurales induites par la température que dans les autres systèmes étudiés. L'effet de la fonctionnalisation éther apparaît particulièrement intéressant. Bien que MIM_{1O1}-FSI et MIM_{2O1}-FSI possèdent tous deux un groupe éther, leurs paramètres VTF diffèrent fortement. MIM_{1O1}-FSI présente simultanément une forte viscosité, une faible conductivité et les plus grandes valeurs de (B_σ) et (B_η). Ce résultat pourrait être associé à des différences d'organisation locale susceptibles d'influencer la mobilité ionique, sans que le mécanisme microscopique correspondant puisse être établi directement à partir des paramètres VTF. Lorsque la chaîne éther est allongée dans MIM_{2O1}-FSI, la viscosité demeure relativement élevée mais la dépendance thermique du transport devient beaucoup moins prononcée, comme l'indique la forte diminution de (B_σ). Cette observation montre que la longueur de la chaîne latérale influence non seulement la compacité du liquide mais également la nature des mécanismes de transport. Une tendance similaire a été rapportée par Jin et al., qui ont montré que l'augmentation de la longueur de la chaîne éther modifie la structure locale du liquide et peut favoriser la mobilité ionique (Jin *et al.*

2013). L'analyse des paramètres de viscosité conduit à des conclusions similaires. Les valeurs de (B_η) augmentent selon l'ordre :

$$MIM_{2O1}\text{-FSI} < AMIM\text{-FSI} < EMI\text{-FSI} < MIM_{1O1}\text{-FSI}$$

La valeur exceptionnellement élevée obtenue pour MIM_{1O1}-FSI (B_η = 1672,85 K) indique que l'écoulement visqueux dans ce système dépend fortement des réarrangements collectifs de la structure liquide. Cette observation est cohérente avec son énergie d'activation visqueuse (Ea,η = 31,59 $kJ \cdot mol^{-1}$), la plus élevée de la série, ainsi qu'avec les fortes viscosités mesurées expérimentalement. Seoane et al. (2012) ont montré que les liquides ioniques présentant les plus fortes viscosités sont généralement ceux dont les mouvements moléculaires sont les plus fortement couplés à la dynamique structurale du liquide. Les résultats obtenus ici sont cohérents avec cette tendance rapportée par Seoane et al. (2012).

Le comportement de AMIM-FSI apparaît intermédiaire entre celui de EMI-FSI et celui des liquides ioniques éthérifiés. Malgré des valeurs de (B_σ) et (B_η) supérieures à celles de EMI-FSI, ce liquide ionique conserve une conductivité relativement élevée et une viscosité modérée. Cette observation suggère que la présence du groupement allyle modifie l'organisation locale du liquide sans provoquer une augmentation importante des contraintes visqueuses. Des résultats similaires ont été rapportés pour des liquides ioniques à base de 1-allyl-3-méthylimidazolium destinés aux applications de stockage électrochimique de l'énergie, où une bonne mobilité ionique est maintenue malgré la présence d'un substituant insaturé sur le cation (Zarrougui *et al.* 2018a). Les températures caractéristiques (T_{VF}) apportent également des informations importantes sur la dynamique des systèmes étudiés. Tokuda et al. ont montré que (T_{VF}) est étroitement reliée à la température à laquelle les mouvements coopératifs deviennent fortement limités (Tokuda *et al.* 2004). Les valeurs obtenues dans cette étude sont toutes inférieures aux températures expérimentales, ce qui confirme que les liquides ioniques restent dans un domaine où la mobilité ionique demeure significative. La valeur relativement élevée de ($T_{0,\sigma}$) obtenue pour MIM_{2O1}-FSI (230 K) indique une différence dans la

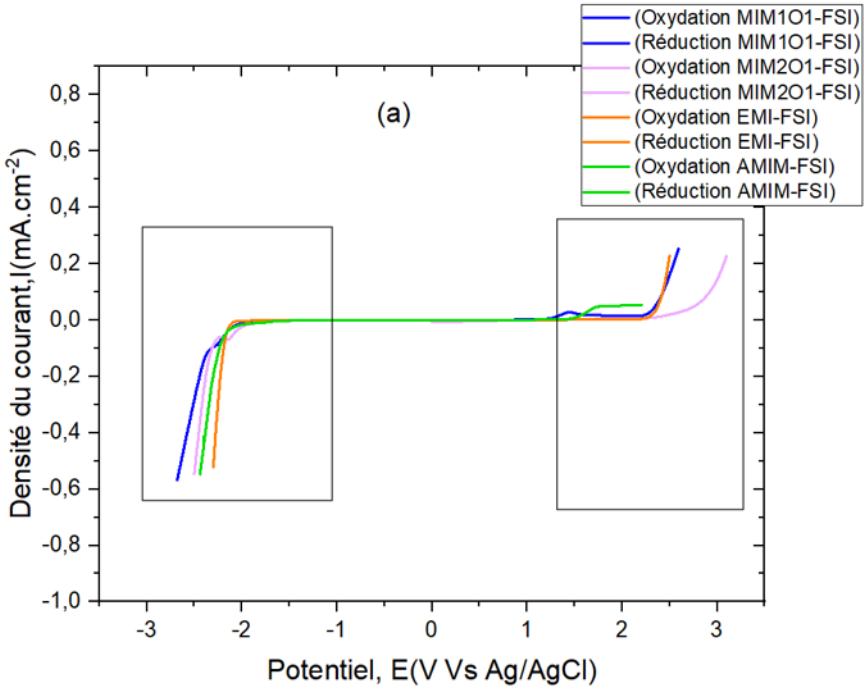
dépendance thermique décrite par le modèle VTF par rapport aux autres systèmes étudiés. Les différences de T_0,σ observées entre les liquides ioniques peuvent être associées à des différences dans leur dynamique structurale, sans permettre d'établir directement leur organisation microscopique à partir de ce seul paramètre. Les variations observées entre les différents systèmes pourraient ainsi être associées à l'influence de la structure du cation sur la dynamique du milieu et sur les conditions favorisant le déplacement des espèces ioniques.

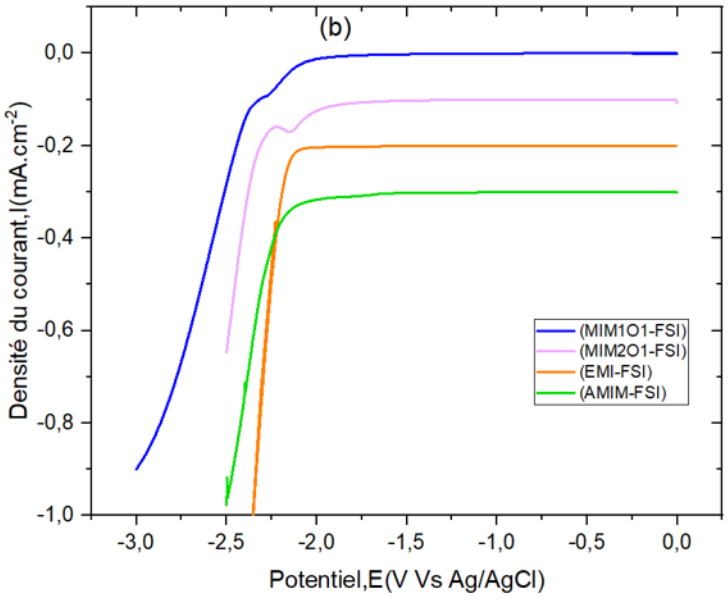
Dans l'ensemble, les paramètres VTF mettent en évidence des différences dans la dépendance thermique des propriétés de transport des liquides ioniques étudiés. Ces différences peuvent être associées aux interactions cation–anion, à la viscosité du milieu et aux réarrangements structuraux thermiquement induits, sans permettre d'établir directement les mécanismes microscopiques correspondants. EMI-FSI apparaît comme le système présentant la mobilité ionique la plus favorable, ce qui est cohérent avec sa forte conductivité, sa faible viscosité et ses faibles énergies d'activation. À l'inverse, MIM_{1O1}-FSI présente la dynamique la plus contrainte, caractérisée par de fortes viscosités, des énergies d'activation élevées ainsi que les plus grandes valeurs des paramètres (B_σ) et (B_η). Ces résultats montrent que la modification de la structure du cation influence les propriétés de transport mesurées expérimentalement et suggèrent également un effet sur les mécanismes associés au déplacement des ions dans le liquide.

3.2.4 Les propriétés électrochimiques

La stabilité électrochimique est l'une des propriétés les plus importantes pour les applications électrochimiques des RTIL (Ohno 2005; Koël′ 2009). Les résistances de l'anion et du cation aux processus d'oxydation électrochimique et de réduction indiquent l'étendue de la fenêtre de stabilité électrochimique : $ESW = (E_{ox} - E_{Red})_{i \sim 0}$. Une large fenêtre électrochimique est nécessaire pour que les LI soient utilisés comme électrolytes dans les dispositifs électrochimiques (Sato *et al.* 2004; Zhong *et al.* 2015). Les fenêtres électrochimiques des LI ont été mesurées par voltammétrie à balayage linéaire (LSV) à 5 $mV \cdot s^{-1}$, avec une microélectrode de carbone vitreux après avoir

soigneusement séché les RTIL sous vide. Les limites de potentiel négatif E_{red} et positif E_{ox} ont été déterminées à partir des courbes (*LSV*) lorsque le courant atteignait 0,01 mA cm^{-2} (Wolff *et al.* 2015). La figure 3.7 (a) compare les fenêtres de stabilités électrochimiques globales des quatre LI étudiés. Les limites potentielles négatives et positives et les fenêtres de stabilité électrochimique globales sont répertoriées dans le tableau 3.1.





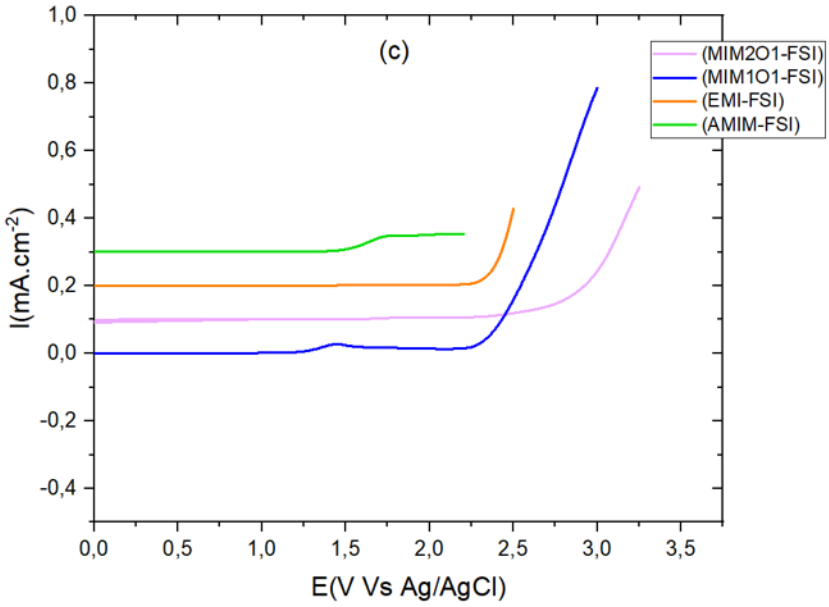


Figure 3.7 : Étude de la stabilité électrochimique des liquides ioniques à base de 1,3-dialkylimidazolium et de l'anion bis(fluorosulfonyl)imide, FSI^-, par voltamétrie à balayage linéaire. (a) Courbes complètes de polarisation enregistrées sur une microélectrode en carbone vitreux par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl, à une vitesse de balayage de 5 $mV \cdot s^{-1}$. (b) Agrandissement de la zone cathodique permettant d'identifier la limite de réduction des liquides ioniques. (c) Agrandissement de la zone anodique permettant d'identifier la limite d'oxydation.

D'après les valeurs obtenues de FE, nous remarquons que le LI EMI-FSI le plus conducteur possède la plus grande stabilité électrochimique. En revanche, les LI AMIM-FSI, MIM_{2O1}-FSI et MIM_{1O1}-FSI ayant des conductivités faibles, disposent d'une FE plus faible que celle de EMI-FSI.

Dans la série étudiée, les LI présentant les conductivités les plus faibles présentent également des fenêtres électrochimiques plus étroites. Cette corrélation peut être associée à des différences de structure du cation et d'interactions ioniques, sans permettre d'établir une relation causale directe. L'analyse détaillée des courbes LSV de la figure 3.7 montre que les différences observées entre les quatre liquides ioniques proviennent à la fois de la limite anodique et de la limite cathodique. Les potentiels anodiques suivent l'ordre :

EMI-FSI (+2,1 V) > MIM_{2O1}-FSI (+1,63 V) > MIM_{1O1}-FSI (+1,55 V) > AMIM-FSI (+1,52 V).

Comme les quatre liquides ioniques possèdent le même anion FSI^-, les variations observées suggèrent que l'environnement électronique créé par le cation influence également la stabilité oxydative globale de la paire ionique. Des observations similaires ont été rapportées par Wang et al. , qui ont montré que les interactions cation-anion peuvent modifier les limites anodiques mesurées même lorsque l'anion reste identique (Wang *et al.* 2016).

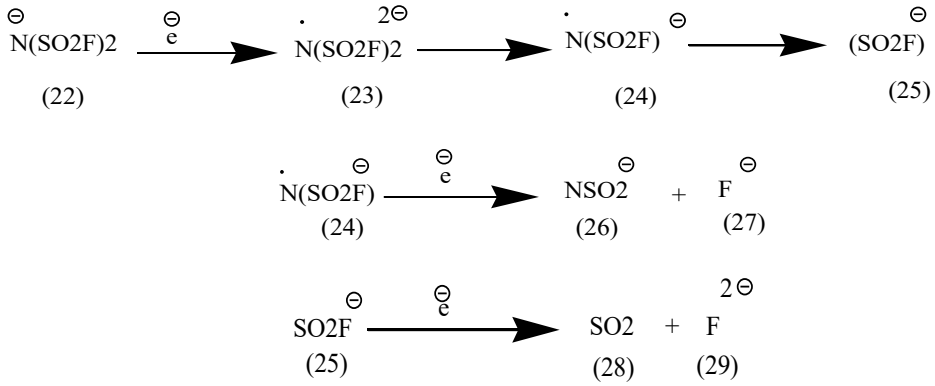


Figure 3.8 : Schéma proposé de la dégradation électrochimique de l'anion bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-) lors du processus de réduction. Source : adapté de Howlett et al.(2006) d'après Lethesh et al.(2022).

Le comportement électrochimique de l'anion bis(fluorosulfonyl)imide FSI^- peut également être discuté à partir des mécanismes de réduction proposés dans la littérature. Comme illustré à la Figure 3.8, l'addition d'un électron sur l'anion FSI^- entraîne l'occupation de l'orbitale moléculaire localisée sur les groupements sulfonyl. Cette réduction affaiblit progressivement les liaisons S–N et conduit à la formation d'espèces radicalaires centrées sur l'azote ainsi qu'à des fragments anioniques plus petits (Howlett *et al.* 2006; Randström *et al.* 2007, 2008). Les espèces intermédiaires formées peuvent ensuite subir plusieurs étapes successives de décomposition produisant des fragments de type NSO_2^-, SO_2 et F^-. Ce mécanisme explique la contribution possible de l'anion FSI^- aux limites de stabilité électrochimique observées. Les valeurs obtenues pour EMI-FSI sont en excellent accord avec celles rapportées par Lethesh et al. (2022), qui ont observé pour EMIm-FSI une limite cathodique voisine de −2,2 V, une limite anodique proche de +2,3 V et une fenêtre électrochimique d'environ 4,5 V. Cette concordance soutient la cohérence des mesures électrochimiques réalisées dans le présent

travail. La présence de traces d'eau ou d'impuretés halogénées étant connue pour affecter les limites électrochimiques, les valeurs obtenues sont compatibles avec une qualité satisfaisante des échantillons étudiés (Buzzeo *et al.* 2004; Lethesh *et al.* 2022).

Les différences les plus marquées apparaissent cependant au niveau des limites cathodiques. Les potentiels de réduction, classés par ordre croissant (du plus négatif au moins négatif), suivent l'ordre suivant :

EMI-FSI (−2,27 V) < MIM_{2O1}-FSI (−1,84 V) < AMIM-FSI (−1,80 V) < MIM_{1O1}-FSI (−1,43 V).

Ces résultats montrent que la réduction devient progressivement plus facile lorsque le cation imidazolium est fonctionnalisé par des groupes éther ou allyle. Cette observation est cohérente avec les travaux de Bonhôte et al., qui ont montré que les liquides ioniques à base d'imidazolium présentent généralement des limites cathodiques plus faibles que celles des familles pyrrolidinium ou ammonium en raison de la présence du proton acide en position C2 du cycle imidazolium (Bonhôte *et al.* 1996).

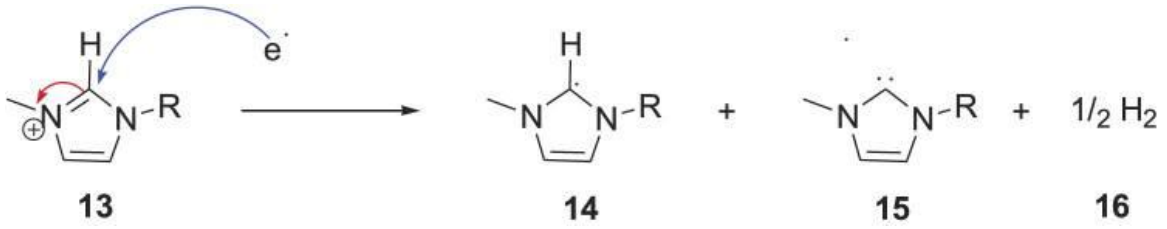


Figure 3.9 : Mécanisme proposé de réduction électrochimique des cations imidazolium impliquant la formation d'espèces carbéniques et radicalaires. Source : reproduit de Lethesh et al.(2022) , d'après Xiao (2002) et Noack et al. (2010).

Comme illustré à la Figure 3.9, le proton C2 constitue le site le plus sensible à la réduction électrochimique. Selon les mécanismes proposés dans la littérature, l'addition d'un électron sur le cycle imidazolium pourrait conduire à la formation d'espèces radicalaires et de carbènes N-hétérocycliques, éventuellement accompagnée d'un dégagement d'hydrogène moléculaire (Xiao 2002; Noack *et al.* 2010) . Ce mécanisme constitue l'une des voies possibles de dégradation cathodique des liquides ioniques à base d'imidazolium, telles que proposées dans la littérature. Les

espèces carbéniques susceptibles de se former selon ces mécanismes sont réactives et pourraient participer à diverses réactions secondaires. Il convient toutefois de souligner que les mesures de voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) réalisées dans cette étude permettent de déterminer les limites apparentes de stabilité électrochimique, mais ne constituent pas une preuve directe de la formation des espèces radicalaires ou carbéniques proposées dans la littérature. L'identification de ces intermédiaires nécessiterait des analyses complémentaires spécifiques.

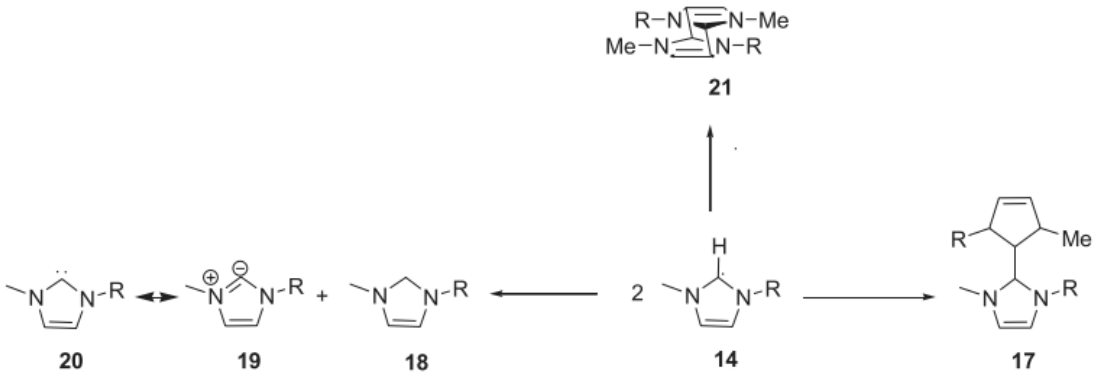


Figure 3.10 : Schéma de formation de dimères et de structures en forme de cage à partir d'espèces réactives issues de la réduction des cations imidazolium. Source : reproduit de Lethesh et al.(2022) , d'après Xiao (2002).

La Figure 3.10 illustre les mécanismes proposés dans la littérature, selon lesquels les espèces carbéniques pourraient évoluer vers des produits dimériques ou des structures cycliques plus complexes. La formation éventuelle de ces espèces pourrait contribuer à la dégradation du cation imidazolium et à la limitation de sa stabilité cathodique. Les différences observées entre EMI-FSI, MIM_{2O1}-FSI, MIM_{1O1}-FSI et AMIM-FSI pourraient ainsi être associées à des différences de réactivité des cations, sans que la formation de ces intermédiaires ait été directement démontrée dans cette étude. L'effet de la fonctionnalisation du cation apparaît particulièrement évident lorsque l'on compare EMI-FSI, MIM_{1O1}-FSI et MIM_{2O1}-FSI. Malgré la présence du même anion FSI^-, le remplacement du groupe éthyle de EMI-FSI par un groupement méthoxyméthyle dans MIM_{1O1}-FSI

entraîne une diminution importante de la fenêtre électrochimique, qui passe de 4,37 V à 2,98 V. Cette diminution s'accompagne d'un déplacement de la limite cathodique de −2,27 V à −1,43 V. Plusieurs auteurs ont montré que les fonctions éther modifient la distribution électronique du cation par l'intermédiaire des doublets non liants portés par l'atome d'oxygène (Raj *et al.* 2019 ; Pandian *et al.* 2020) . Bien que ces interactions puissent favoriser certaines propriétés de transport, elles réduisent la densité électronique disponible pour stabiliser le centre imidazolium chargé positivement et rendent ainsi le cation plus vulnérable à la réduction électrochimique. La comparaison entre MIM_{1O1}-FSI et MIM_{2O1}-FSI met également en évidence l'influence de la longueur de la chaîne éther. Bien que les deux liquides ioniques possèdent une fonctionnalisation oxygénée, MIM_{2O1}-FSI présente une meilleure stabilité cathodique et une fenêtre électrochimique plus large. Cette différence suggère que l'allongement de la chaîne méthoxyéthyle augmente la flexibilité conformationnelle du cation et éloigne partiellement l'atome d'oxygène du noyau imidazolium, réduisant ainsi son influence électronique directe sur le centre chargé. Le comportement de AMIM-FSI est également intéressant. L'introduction du groupement allyle conduit à une diminution de la fenêtre électrochimique par rapport à EMI-FSI. La présence de la double liaison C=C modifie la distribution électronique du substituant et favorise la stabilisation des espèces radicalaires formées lors des premières étapes de réduction. Cette stabilisation pourrait favoriser certains processus de dégradation électrochimique du cation et contribuer à expliquer la diminution observée de la stabilité cathodique. Des tendances similaires ont été rapportées pour plusieurs liquides ioniques allylés destinés aux applications de stockage électrochimique de l'énergie (Wang *et al.* 2016).

Dans l'ensemble, les résultats montrent que les différences de stabilité électrochimique entre les liquides ioniques étudiés sont principalement observées au niveau de la limite cathodique. Ces différences peuvent être associées à la réduction du cation imidazolium, conformément aux mécanismes proposés dans la littérature. Les mécanismes proposés aux Figures 3.8, 3.9 et 3.10 indiquent que la dégradation électrochimique implique simultanément la fragmentation partielle de l'anion FSI^-, la formation de carbènes N-hétérocycliques ainsi que la génération d'espèces

radicalaires capables de conduire à des réactions de dimérisation. EMI-FSI apparaît ainsi comme le système le plus stable de la série étudiée, tandis que la fonctionnalisation du cation par des groupes éther ou allyle conduit à une diminution progressive de la résistance aux processus de réduction électrochimique.

3.2.5 Comportement électrochimique interfacial des liquides ioniques par EIS

Les diagrammes de Nyquist obtenus pour les différents liquides ioniques à base de FSI^- présentent une réponse dominée par une ligne quasi verticale, sans apparition nette d'un demi-cercle aux hautes fréquences. Ce comportement traduit principalement une réponse capacitive associée à l'accumulation des ions à l'interface électrode/électrolyte, caractéristique d'un système à électrodes bloquantes et d'un processus non faradique. Selon Taberna et al. (2003), une ligne verticale dans la région des basses fréquences est typique d'un comportement capacitif idéal lié à la formation de la double couche électrochimique. L'absence de demi-cercle bien défini indique une contribution limitée de la résistance de transfert de charge dans les conditions étudiées, ce qui est cohérent avec une réponse électrochimique principalement gouvernée par le transport ionique dans l'électrolyte. Ce comportement est cohérent avec les travaux de Balducci et al. (2007) et Rennie et al. (2015), qui ont montré que les liquides ioniques utilisés comme électrolytes dans les systèmes EDLC présentent généralement une réponse dominée par la double couche électrochimique, sans réaction faradique significative.

La position des courbes sur l'axe réel permet de comparer la résistance ohmique des différents liquides ioniques. D'après la figure, EMI-FSI présente la plus faible résistance série, suivie de AMIM-FSI, MIM_{2O1}-FSI puis MIM_{1O1}-FSI. Cette diminution de la résistance est généralement associée à une meilleure conductivité ionique. En effet, l'impédance d'un électrolyte dépend fortement de sa conductivité et de sa viscosité : un liquide ionique plus conducteur et moins visqueux facilite le déplacement des ions, ce qui se traduit par une résistance plus faible dans le diagramme de Nyquist. De plus, des études antérieures ont rapporté qu'un comportement capacitif amélioré, caractérisé

notamment par une augmentation de la partie imaginaire de l'impédance à plus faible résistance, peut être associé à une conductivité plus élevée de l'électrolyte (Tan et Lee 2013; Pak et Hwang 2016). Cette hiérarchie des résistances est en excellent accord avec les résultats de conductivité ionique présentés dans la section 3.2.3. En effet, EMI-FSI possède la conductivité la plus élevée et la viscosité la plus faible parmi les liquides ioniques étudiés, ce qui favorise le déplacement des ions dans l'électrolyte et réduit la résistance observée sur les diagrammes de Nyquist. À l'inverse, MIM_{1O1}-FSI présente la conductivité la plus faible ainsi que la viscosité la plus élevée, ce qui limite la mobilité ionique et conduit à une augmentation de la résistance ohmique. Cette corrélation montre que la réponse EIS est étroitement liée aux propriétés de transport du liquide ionique (Tokuda *et al.* 2004; Seoane *et al.* 2012). Wu et al. (2011) ont montré que les propriétés de transport des liquides ioniques sont fortement liées à la mobilité ionique, à la viscosité et aux interactions entre ions. Cette tendance est également cohérente avec les paramètres VTF déterminés précédemment. Le liquide ionique MIM_{1O1}-FSI présente les valeurs les plus élevées de B_σ et B_η, traduisant une forte dépendance du transport ionique aux réarrangements structuraux du liquide. À l'inverse, EMI-FSI possède les plus faibles barrières énergétiques associées au transport ionique, ce qui favorise une réponse électrochimique plus rapide et une résistance plus faible. Les résultats EIS sont ainsi cohérents avec les tendances observées lors des analyses de viscosité, de conductivité et des ajustements VTF.

La pente quasi verticale observée pour l'ensemble des liquides ioniques est caractéristique d'un comportement principalement capacitif. Cependant, la légère inclinaison des droites par rapport à une verticale idéale indique un comportement capacitif non idéal. Cette déviation peut être associée à des phénomènes tels que la diffusion ionique, l'hétérogénéité de l'interface électrode/électrolyte et la distribution des temps de relaxation, généralement représentés par un élément de phase constante (CPE). Des études moléculaires, comme celles de Pak et Hwang (2016), ont montré que l'organisation locale des ions et leur réarrangement à l'interface influencent fortement le comportement capacitif des systèmes à base de liquides ioniques.

La légère déviation observée par rapport à une verticale idéale peut également être interprétée à l'aide du circuit équivalent présenté dans l'encart de la Figure 3.11. Celui-ci est constitué d'une résistance série R1 associée à un élément de phase constante Q1. Dans le cadre du modèle équivalent simplifié R–Q retenu, la résistance R_1 représente principalement la contribution ohmique de l'électrolyte, tandis que l'élément de phase constante Q_1 rend compte d'une réponse capacitive non idéale pouvant notamment être associée à la polarisation aux interfaces électrode–électrolyte. L'utilisation d'un élément de phase constante au lieu d'un condensateur idéal traduit l'existence d'une distribution des temps de relaxation associée à l'organisation complexe des ions à l'interface électrode/électrolyte (Frackowiak et Béguin 2001; Simon et Gogotsi 2008).

L'influence de la structure du cation apparaît également dans les diagrammes de Nyquist. EMI-FSI présente la réponse EIS la plus favorable parmi les LI étudiés, en cohérence avec sa viscosité plus faible et sa conductivité ionique plus élevée. À l'inverse, MIM_{1O1}-FSI et MIM_{2O1}-FSI présentent des résistances associées au transport des charges plus élevées que l'EMI-FSI. Ces différences pourraient être associées à la nature des groupements latéraux du cation et à leur influence sur les interactions ioniques. Le comportement intermédiaire observé pour AMIM-FSI est cohérent avec les propriétés de transport précédemment déterminées. Ces résultats montrent que la réponse EIS varie selon la structure du cation pour les liquides ioniques étudiés, tandis que le rôle précis des interactions ioniques dans ces différences reste à confirmer par des caractérisations complémentaires.

Ainsi, les résultats EIS montrent que les liquides ioniques étudiés présentent un comportement principalement capacitif, compatible avec un mécanisme de stockage de charge par double couche électrochimique. Parmi les LI étudiés, EMI-FSI présente la résistance la plus faible, tandis que MIM1O1-FSI présente la résistance la plus élevée dans les conditions expérimentales considérées.

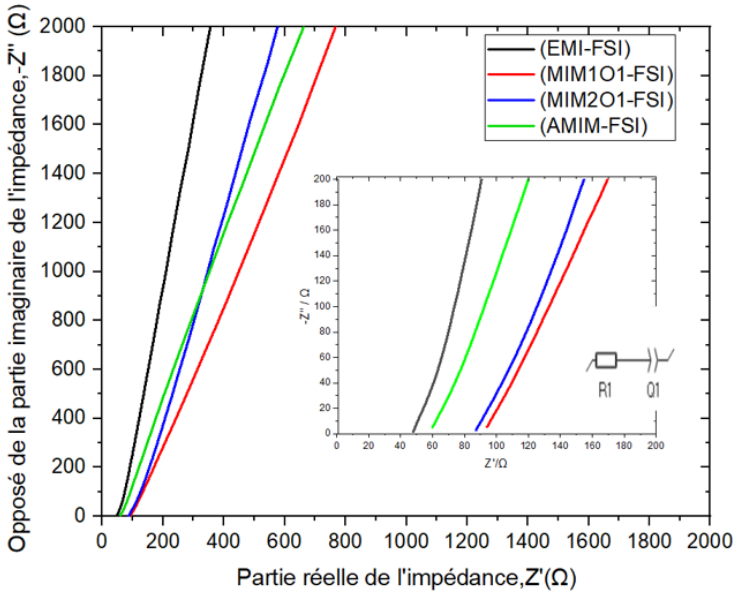


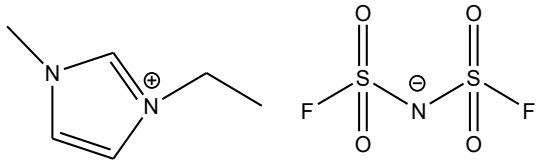
Figure 3.11 : Diagrammes de Nyquist obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique pour des cellules symétriques à électrodes en aluminium contenant les liquides ioniques à base de bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-). Le graphe inséré présente le circuit électrique équivalent utilisé pour l'ajustement des données d'impédance.

3.3 Formulations et caractérisations des électrolytes hybrides à base de LI et des carbonates d'alkyles (DMC/DEC)

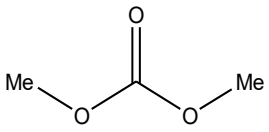
Les sections suivantes seront dédiées à une étude physicochimique des propriétés volumétriques ,de transport et électrochimiques des mélanges d'EMI-FSI avec un ensemble spécifique de solvants couramment utilisés dans la conception d'électrolytes pour le stockage d'énergie, à savoir le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC) (Xu 2004; Dahbi *et al.* 2012), (figure 3.12).

Le LI choisi (EMI-FSI) pour la préparation des électrolytes hybrides a été associé à un mélange binaire de DMC/DEC dont le rapport a été maintenu constant. La fraction molaire du liquide ionique, X_{LI}, a été variée afin d'étudier l'influence de la composition sur les propriétés physicochimiques et électrochimiques des mélanges. Les fractions molaires étudiées sont $X_{LI} = 0$,

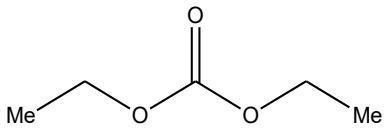
0,25, 0,50, 0,75 et 1. L'étude a été réalisée à différentes températures (293-323 K) pour chaque fraction.



1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide



Carbonate de diméthyle : DMC



Carbonate de diéthyle : DEC

Figure 3.12 : Structures chimiques et dénominations des constituants utilisés pour la formulation des électrolytes hybrides : EMI-FSI, carbonate de diméthyle (DMC) et carbonate de diéthyle (DEC).

3.3.1 Étude de la masse volumique des mélanges ternaires

Une étude classique des propriétés physicochimiques des liquides ioniques commence généralement par l'étude de leur masse volumique ainsi que de sa variation avec la température, afin de dégager les propriétés de dilatation volumique de ces composés pour une application en tant qu'électrolytes. Dans la Figure 3.13, l'évolution de la masse volumique des mélanges ternaires EMI-FSI/DMC-DEC est présentée en fonction de la température dans l'intervalle 293–323 K. Pour tous les mélanges étudiés, la masse volumique diminue lorsque la température augmente. Cette évolution suit une fonction affine avec de bons coefficients de corrélation, ce qui montre que les valeurs expérimentales sont bien décrites par une relation linéaire de type :

$$\boldsymbol{\rho = a + b(T - 273,15)} \qquad \textbf{Équation 3.6}$$

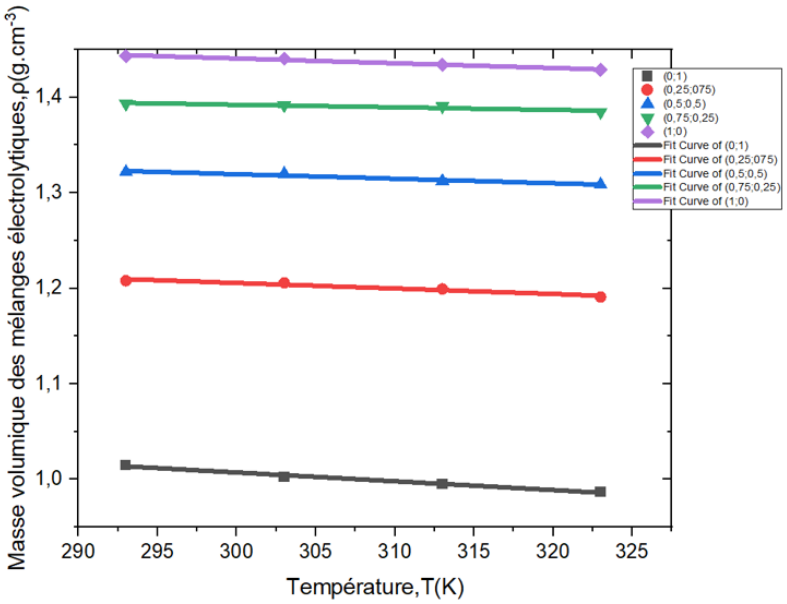


Figure 3.13 : Évolution de la masse volumique des mélanges électrolytiques ternaires EMI-FSI/DMC/DEC en fonction de la température.

La diminution de la masse volumique avec la température est attribuée à l'expansion thermique du milieu électrolytique. Lorsque la température augmente, l'agitation thermique des espèces ioniques et moléculaires devient plus importante, ce qui entraîne une augmentation du volume libre et une diminution de la compacité du système. Par conséquent, le volume du mélange augmente alors que sa masse demeure constante, conduisant à une diminution progressive de la masse volumique. Un comportement similaire a été rapporté par Mou et al. (2019) pour des électrolytes à base d'anions fluorosulfonylimide mélangés à des solvants carbonatés, où la diminution de la masse volumique a été attribuée à l'expansion thermique du système et à l'augmentation du volume libre. Des observations comparables ont également été rapportées par Altun et al. (2022) dans des mélanges liquide ionique/carbonates.

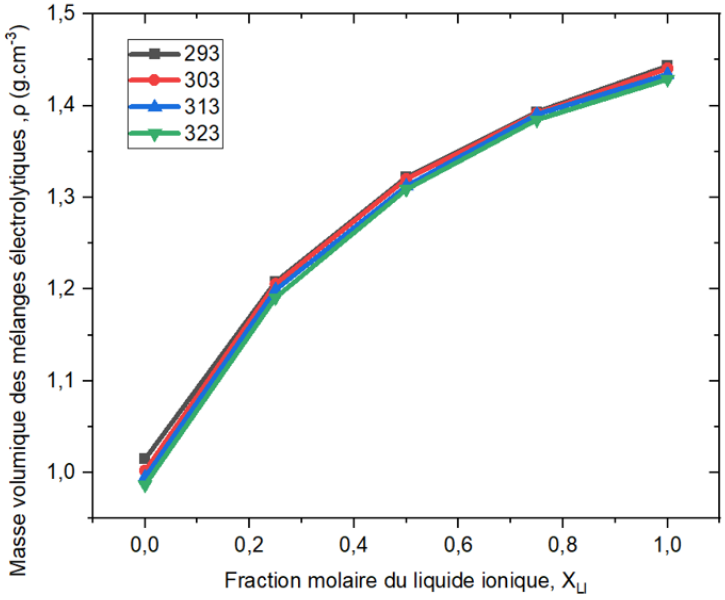


Figure 3.14 : Évolution de la masse volumique des mélanges électrolytiques EMI-FSI/DMC/DEC en fonction de la fraction molaire du liquide ionique (X_{LI}) à différentes températures.

Afin d'étudier l'influence de la composition sur les propriétés volumétriques des électrolytes, la masse volumique a été représentée en fonction de la fraction molaire du liquide ionique (Figure 3.14). Pour toutes les températures étudiées, la masse volumique augmente lorsque la fraction molaire de EMI-FSI augmente. Cette évolution indique que l'EMI-FSI possède une masse volumique plus élevée que le mélange de solvants DMC/DEC et que l'enrichissement progressif du système en liquide ionique conduit à une augmentation de la masse volumique du mélange.

L'augmentation de la masse volumique avec X_{LI} pourrait être associée à des modifications des interactions entre les espèces ainsi que de l'organisation locale du mélange. Altun et al. (2022) ont observé une tendance similaire dans des mélanges liquide ionique/carbonates et ont montré que l'augmentation de la fraction molaire du liquide ionique favorise un empaquetage plus efficace des espèces présentes dans le système. Cependant, l'évolution observée n'est pas parfaitement linéaire. La légère courbure visible pour toutes les températures suggère que les propriétés volumétriques du mélange ne résultent pas simplement d'une combinaison additive des propriétés des constituants purs.

Cette déviation suggère l'existence d'interactions spécifiques entre EMI-FSI et les solvants carbonatés DMC et DEC. Kumar et al. (2008) ont montré que les mélanges liquide ionique/solvant organique présentent fréquemment des écarts au comportement idéal en raison des variations du volume libre, des interactions ion–solvant et des réorganisations locales de la structure du liquide.

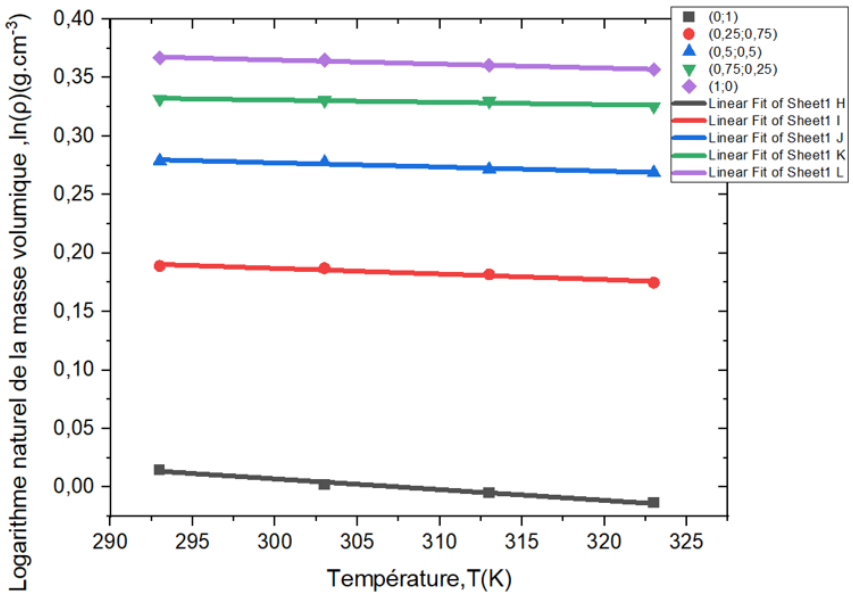


Figure 3.15 : Variation du logarithme naturel de la masse volumique, ln(ρ), des mélanges électrolytiques EMI-FSI/DMC/DEC en fonction de la température.

Afin d'évaluer quantitativement l'influence de la température sur l'expansion volumique des mélanges, le logarithme naturel de la masse volumique a été représenté en fonction de la température (Figure 3.15). Les courbes obtenues présentent une excellente linéarité pour l'ensemble des compositions étudiées, ce qui indique que la variation de la masse volumique avec la température peut être décrite à l'aide du coefficient de dilatation thermique isobare α_p selon la relation :

$$\alpha_p = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{d\rho}{dT}\right)_p \qquad \textbf{Équation 3.7}$$

Les paramètres des régressions linéaires obtenues à partir des courbes ln(ρ)=f (T) ainsi que les coefficients de dilatation thermique correspondants sont regroupés dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Paramètres des régressions linéaires obtenues à partir des courbes ln(ρ)=f(T) des mélanges EMI-FSI/DMC/DEC et coefficients de dilatation thermique isobare correspondants.

X_{LI}	R^2	α_p / (10^{-4} K^{-1})
0	0,9843	9,19
0,25	0,9419	4,81
0,5	0,9519	3,59
0,75	0,8555	1,93
1	0,9773	3,47

Les coefficients de détermination obtenus sont globalement élevés ($R^2 > 0,94$ pour la majorité des compositions), confirmant que la variation de ln(ρ) avec la température est correctement décrite par une relation linéaire. Les valeurs de α_p diminuent lorsque la fraction molaire du liquide ionique augmente de $X_{LI} = 0$ à $X_{LI} = 0,75$, passant de $9,19\times10^{-4}$ à $1,93\times10^{-4}$ K^{-1}. Cette évolution indique que l'ajout progressif de EMI-FSI réduit la sensibilité volumique du mélange à l'augmentation de la température. En revanche, pour le liquide ionique pur ($X_{LI} = 1$), α_p augmente de nouveau jusqu'à $3,47\times10^{-4}$ K^{-1}, ce qui suggère que le comportement thermique du système n'est pas strictement linéaire sur l'ensemble de la gamme de composition.

Les variations observées de α_p mettent en évidence une influence de la composition sur le comportement volumétrique des mélanges. Les systèmes riches en solvants carbonatés présentent les coefficients de dilatation thermique les plus élevés, indiquant une plus grande sensibilité à l'expansion thermique. L'évolution de αp avec la fraction molaire du liquide ionique pourrait être associée à des modifications des interactions ion–ion et ion–solvant ainsi que de l'organisation locale du milieu. Les valeurs de α_p obtenues sont représentées à la Figure 3.16 afin d'analyser plus clairement l'influence de la composition sur la stabilité volumique des mélanges EMI-FSI/DMC/DEC.

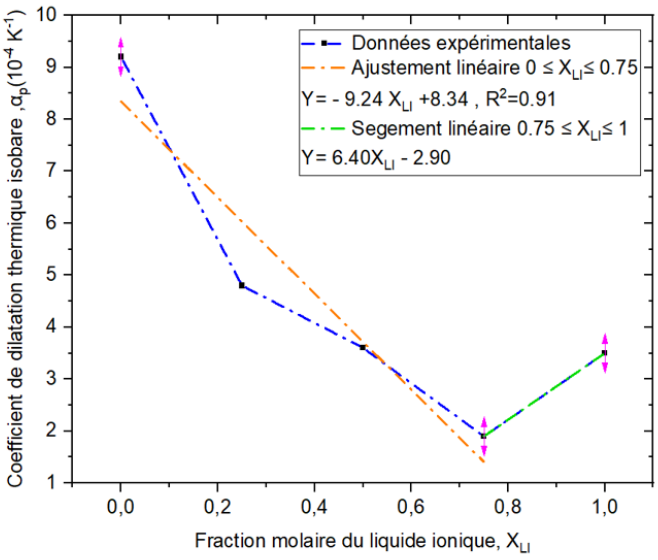


Figure 3.16 : Évolution du coefficient de dilatation thermique isobare (α_p) des mélanges électrolytiques EMI-FSI/DMC/DEC en fonction de la fraction molaire du liquide ionique (X_{LI}).

La figure 3.16 montre l'évolution de α_p pour le mélange EMI-FSI/DMC/DEC en fonction de la fraction molaire du liquide ionique X_{LI}. La diminution globale du coefficient de dilatation thermique isobare, α_p, avec l'augmentation de la fraction molaire du liquide ionique indique une amélioration de la stabilité volumique du mélange EMI-FSI/DMC/DEC. Cette tendance pourrait être associée à des modifications des interactions ion–ion et ion–solvant ainsi que de l'organisation locale du milieu avec la composition. Pour les quatre premières compositions, soit de (X_{LI} = 0) à (X_{LI} = 0,75), la variation de α_p peut être approximativement décrite par un ajustement linéaire décroissant :

$$\boldsymbol{\alpha_p \times 10^{-4} = -9,240\, X_{LI} + 8.340} \qquad \textbf{Équation 3.8}$$

Avec un coefficient de détermination :

$$\mathbf{R^2 = 0,914}$$

Cet ajustement doit toutefois être considéré comme une tendance générale décrivant l'évolution de α_p dans ce domaine de composition plutôt que comme une loi linéaire rigoureuse. La pente négative de cette droite indique que, dans le domaine de composition considéré, l'augmentation de la fraction molaire du liquide ionique est associée à une diminution de la sensibilité du mélange à

l'expansion thermique. En d'autres termes, plus la fraction de EMI-FSI augmente jusqu'à (X_{LI} = 0,75), plus le mélange devient volumiquement stable sous l'effet de la température. Des comportements similaires ont été rapportés dans des mélanges liquide ionique/solvant organique, où les écarts au comportement idéal sont associés à des interactions spécifiques, à des variations du volume libre et à une organisation moléculaire dépendante de la composition (Kumar *et al.* 2008) . Cependant, le point correspondant au liquide ionique pur, (X_{LI} = 1), ne suit pas cette tendance linéaire décroissante et présente une valeur de α_p plus élevée que celle observée à (X_{LI} = 0,75). Cette déviation indique clairement que le comportement du système n'est pas strictement linéaire sur l'ensemble de la gamme de composition et doit être considérée comme une manifestation d'un comportement de mélange non idéal.

Afin de mettre en évidence cette évolution, le segment reliant les deux dernières compositions ($0.75 \leq X_{LI} \leq 1$) peut être représenté par la relation :

$$\boldsymbol{\alpha_p \times 10^{-4} = 6,400\, X_{LI} - 2,900} \qquad \textbf{Équation 3.9}$$

Cette pente positive traduit l'augmentation du coefficient de dilatation thermique lorsque la fraction molaire du liquide ionique passe de (X_{LI} = 0,75) à (X_{LI} = 1). L'augmentation de αp lorsque X_{LI} passe de 0,75 à 1,0 suggère une modification de l'organisation locale du milieu lors du passage de la composition intermédiaire au liquide ionique pur. À X_{LI} = 0,75, les molécules restantes de DMC/DEC peuvent favoriser des interactions ion–dipôle et une organisation plus compacte du milieu, ce qui pourrait contribuer au faible coefficient de dilatation thermique observé à cette composition. En revanche, lorsque le solvant est complètement retiré, le système devient principalement dominé par les interactions ion–ion, et la perte de structuration ion–solvant peut entraîner une augmentation du coefficient de dilatation thermique. Le minimum observé autour de (X_{LI} = 0,75) suggère donc un comportement non idéal du mélange, possiblement associé à une réduction du volume libre et à une structuration plus efficace des espèces ioniques et moléculaires à cette composition. Cette interprétation est cohérente avec l'approche généralement utilisée pour

analyser les mélanges non idéaux, où des propriétés telles que la masse volumique, le volume molaire d'excès et le coefficient de dilatation thermique permettent de mettre en évidence les effets de composition et les interactions intermoléculaires. Dans le cas de systèmes contenant des solvants carbonatés comme le carbonate de diméthyle, des études antérieures ont montré que les volumes d'excès et les coefficients de dilatation thermique d'excès peuvent être utilisés pour discuter les déviations au comportement idéal et les effets de réorganisation structurale du mélange (Comelli *et al.* 1997 ; Wisniak *et al.* 2008).

3.3.2 Étude de la conductivité ionique

Les conductivités ioniques des mélanges ternaires ont été déterminées pour toute la gamme de composition dans l'intervalle de température de 293 à 323 K. Les conductivités du LI pur sont proches des valeurs données dans la littérature (Wang *et al.* 2016), tandis que les conductivités ioniques des mélanges sont proches des conductivités trouvées pour EMI-TFSI mélangé avec les mêmes solvants (Wang *et al.* 2023).

- **Effet de la température**

La conductivité des mélanges étudiés présente une évolution approximativement linéaire en fonction de l'inverse de la température, indiquant qu'un ajustement de type Arrhenius constitue une approximation satisfaisante dans le domaine de température étudié (Figure 3.17).

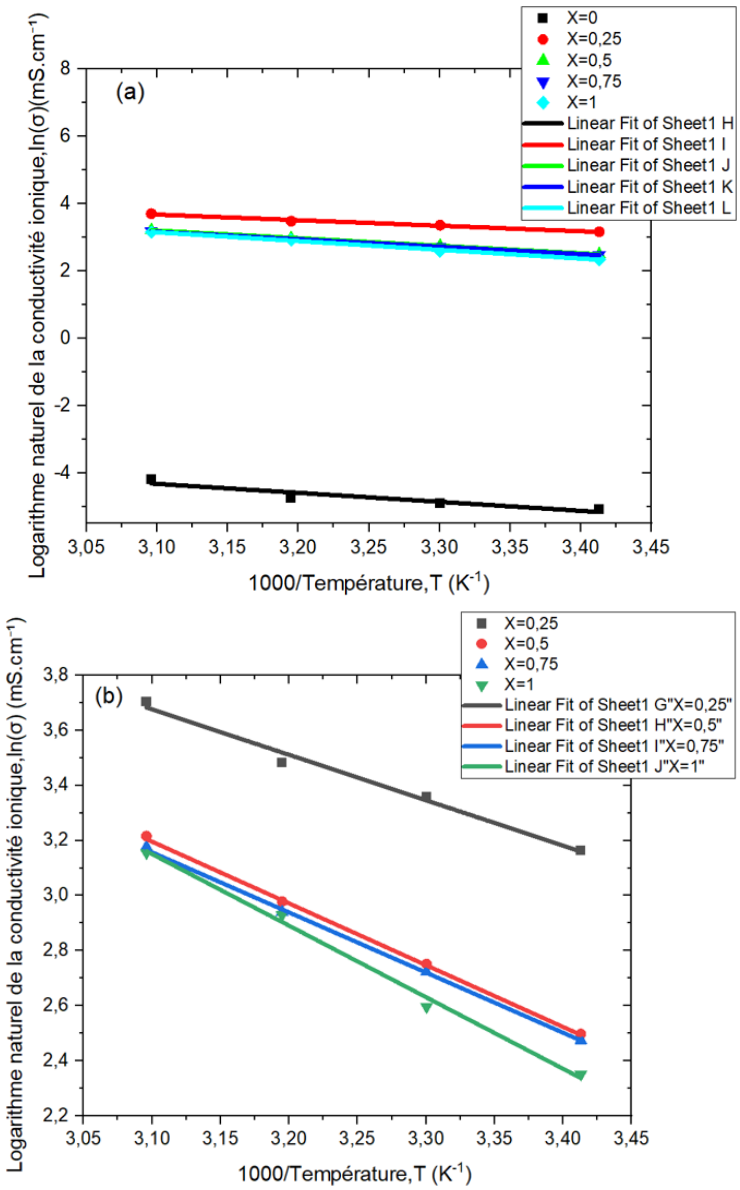


Figure 3.17 : Évolution de la conductivité ionique des mélanges électrolytiques EMI-FSI/DMC/DEC en fonction de l'inverse de la température absolue : (a) ensemble des compositions étudiées (X_{LI} = 0, 0,25, 0,50, 0,75 et 1,00) ; (b) agrandissement des compositions contenant du liquide ionique (X_{LI} = 0,25, 0,50, 0,75 et 1,00).

La figure 3.17 montre les représentations d'Arrhenius des différents mélanges EMI-FSI/DMC/DEC. Les ajustements linéaires obtenus présentent des coefficients de détermination élevés ($0{,}987 \leq R^2 \leq 0{,}999$), indiquant que la conduction ionique suit un comportement thermiquement activé dans la plage de température étudiée. La pente négative observée pour toutes

les compositions montre que la conductivité augmente avec la température. Cette évolution traduit une augmentation de la mobilité ionique avec la température ; une diminution de la viscosité peut également y contribuer, comme attendu d'après la littérature. Des comportements similaires ont été observés dans plusieurs mélanges liquide ionique/solvant carbonaté où l'augmentation de la température favorise le transport des charges et réduit la résistance au déplacement des ions (Vo et al., 2019). Les différences de pente observées entre les compositions indiquent que la sensibilité de la conductivité à la température dépend fortement de la composition du mélange. Afin de quantifier cet effet, les paramètres d'ajustement ainsi que les énergies d'activation de conduction ont été déterminés à partir des droites d'Arrhenius et sont regroupés dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Paramètres d'ajustement de l'équation d'Arrhenius et énergies d'activation de conduction ionique des mélanges EMI-FSI/DMC/DEC.

X_{LI}	Ordonnée a l'origine	Pente	R^2	E_a (kJ·mol^{-1})
0	3,96232	-2,67182	0,8842	22,22
0,25	8,7899	-1,6496	0,9872	13,71
0,50	10,1486	-2,2427	0,9982	18,65
0,75	9,9248	-2,1831	0,9995	18,15
1,00	11,2049	-2,5981	0,9948	21,60

Les énergies d'activation ont été calculées à partir des pentes des droites selon la relation d'Arrhenius. Les valeurs obtenues permettent d'évaluer quantitativement la barrière énergétique associée au transport ionique dans chaque électrolyte.

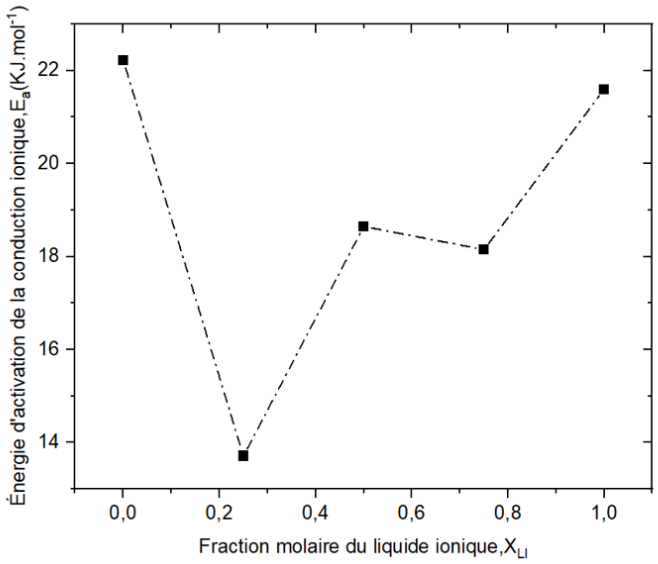


Figure 3.18 : Évolution de l'énergie d'activation de conduction ionique (E_a,σ) des mélanges électrolytiques EMI-FSI/DMC/DEC en fonction de la fraction molaire du liquide ionique (X_{LI}).

La Figure 3.18 présente l'évolution de l'énergie d'activation de conduction ionique $E_{a,\sigma}$ des mélanges électrolytiques EMI-FSI/DMC/DEC en fonction de la fraction molaire du liquide ionique. Les valeurs de $E_{a,\sigma}$ ont été calculées à partir des pentes des représentations d'Arrhenius de la conductivité ionique (Figure 3.17) et sont comprises entre 13,71 et 22,22 kJ·mol^{-1}.

Le mélange ne contenant pas de liquide ionique (X_{LI} = 0) présente une énergie d'activation élevée de 22,22 kJ·mol^{-1}. L'ajout d'une faible quantité de EMI-FSI entraîne une diminution importante de $E_{a,\sigma}$ qui atteint sa valeur minimale de 13,71 kJ·mol^{-1} pour X_{LI} = 0,25. Cette diminution indique que la composition X_{LI} = 0,25 présente la plus faible barrière énergétique apparente associée à la conduction parmi les compositions étudiées. Lorsque la fraction molaire du liquide ionique augmente davantage, $E_{a,\sigma}$ augmente globalement de nouveau jusqu'à atteindre 21,60 kJ·mol^{-1} pour le liquide ionique pur (X_{LI} = 1). Cette évolution montre que le transport ionique est facilité à faible teneur en liquide ionique, mais devient progressivement plus difficile lorsque la proportion de EMI-FSI augmente dans le mélange électrolytique. Cette tendance pourrait être associée à une diminution de la mobilité ionique lorsque la fraction d'EMI-FSI augmente. Une augmentation de la viscosité du

milieu et un renforcement des interactions électrostatiques entre les espèces ioniques pourraient notamment y contribuer, comme suggéré par les tendances rapportées dans la littérature. Dans les mélanges riches en solvants carbonatés, les interactions ion–solvant pourraient contribuer à modifier l'environnement des espèces ioniques et à favoriser leur mobilité. Cette interprétation est compatible avec les faibles valeurs de $E_{a,\sigma}$ observées pour les compositions riches en solvants. Vo et al. (2019) ont montré que l'énergie d'activation des mélanges liquide ionique/solvant organique augmente généralement avec la concentration en liquide ionique en raison du renforcement des interactions anion–cation et de l'augmentation de la viscosité du milieu.

À mesure que la fraction molaire du liquide ionique augmente, l'augmentation globale de Ea,σ observée entre X_{LI} = 0,25 et X_{LI} = 1,00 indique une barrière énergétique apparente plus élevée pour la conduction ionique. Cette évolution pourrait être associée à des modifications des interactions ion–ion et ion–solvant ainsi que de l'organisation locale du milieu lorsque la proportion d'EMI-FSI augmente. Toutefois, l'évolution de $E_{a,\sigma}$ n'est pas strictement monotone. Une légère diminution est observée lorsque la fraction molaire du liquide ionique passe de X_{LI} = 0,50 à X_{LI} = 0,75, l'énergie d'activation passant de 18,65 à 18,15 kJ·mol^{-1}. Cette déviation suggère que la variation de $E_{a,\sigma}$ ne suit pas une loi linéaire simple sur l'ensemble du domaine de composition. Ce comportement peut être interprété comme la manifestation d'un comportement non idéal du mélange. À cette composition intermédiaire, il est possible qu'un compromis favorable soit atteint entre la concentration en porteurs de charge apportée par le liquide ionique et les interactions ion–solvant encore présentes grâce aux molécules de DMC et de DEC. Cette combinaison pourrait temporairement améliorer la mobilité ionique malgré l'augmentation de la concentration en liquide ionique. Des comportements similaires ont été rapportés pour plusieurs mélanges liquide ionique/solvant organique. Kumar et al. (2008) ont montré que les écarts au comportement idéal dans ces systèmes sont souvent associés à des interactions spécifiques dépendantes de la composition, à des variations du volume libre ainsi qu'à des réorganisations locales de la structure du mélange. Ainsi, la légère diminution de $E_{a,\sigma}$ observée à $X_{LI} = 0{,}75$ confirme le caractère non monotone de l'évolution avec la composition et pourrait être

associée à des modifications des interactions ion–ion et ion–solvant, sans permettre d'établir directement l'organisation microscopique du mélange.

Le liquide ionique pur présente finalement une énergie d'activation élevée (21,60 kJ·mol^{-1}), proche de celle observée pour le système sans liquide ionique. En l'absence de solvant, les interactions ion–solvant ne contribuent plus à l'environnement des espèces ioniques, ce qui pourrait modifier leur mobilité et les interactions cation–anion. Ce comportement pourrait être associé à une influence plus importante des interactions cation–anion en l'absence de solvant. Ce résultat est cohérent avec les observations de Sabagh et al. (2025), qui ont montré que la mobilité ionique dans les liquides ioniques à base de FSI^- demeure fortement dépendante des interactions inter-ioniques et de l'organisation locale du milieu.

Dans l'ensemble, ces résultats montrent que l'ajout contrôlé des solvants carbonatés DMC et DEC est associé à une diminution de l'énergie d'activation apparente de conduction pour certaines compositions, la valeur minimale étant obtenue à $X_{LI} = 0{,}25$ parmi les compositions étudiées. Le minimum de $E_{a,\sigma}$ observé à X_{LI} = 0,25 montre que cette composition présente la plus faible barrière énergétique apparente pour la conduction parmi les compositions étudiées, tandis que l'évolution non monotone de $E_{a,\sigma}$ suggère un comportement non idéal dépendant de la composition.

- **Effet de la composition**

Afin d'évaluer l'influence de la composition sur les propriétés de transport ionique des mélanges EMI-FSI/DMC/DEC, la conductivité ionique (σ) a été étudiée en fonction de la fraction molaire du liquide ionique (X_{LI}) dans la plage de température 293–323 K. Les résultats correspondants sont présentés à la Figure 3.19. Pour l'ensemble des températures étudiées, la conductivité présente un comportement non monotone avec la composition. Une augmentation importante de la conductivité est observée lorsque la fraction molaire du liquide ionique augmente de X_{LI} = 0 à X_{LI} = 0,25, suivie d'une diminution progressive pour les compositions plus riches en liquide ionique. Ce comportement indique que la conductivité des mélanges ne dépend pas uniquement de la concentration en espèces ioniques, mais résulte également de l'évolution de leur mobilité dans le

milieu électrolytique. La conductivité maximale est obtenue pour X_{LI} = 0,25 à toutes les températures étudiées. À 293 K, la conductivité atteint 23,65 mS·cm⁻¹, tandis qu'elle augmente jusqu'à 40,60 mS·cm⁻¹ à 323 K. À titre de comparaison, le liquide ionique pur présente des conductivités de 10,50 et 23,47 mS·cm⁻¹ à 293 K et 323 K, respectivement. Ainsi, le mélange contenant X_{LI} = 0,25 présente une conductivité environ 1,7 fois supérieure à celle du liquide ionique pur à 323 K.

Cette amélioration de la conductivité suggère un effet combiné de la composition du mélange sur la concentration en porteurs de charge et leur mobilité. L'ajout des solvants organiques pourrait modifier l'environnement des espèces ioniques et favoriser leur mobilité. Une diminution de la viscosité lors de l'ajout de solvants carbonatés est également rapportée dans la littérature et pourrait contribuer à l'augmentation de la conductivité observée. Vo et al. (2019) ont rapporté un comportement similaire dans des mélanges liquide ionique/carbonates, où l'ajout contrôlé de solvants carbonatés conduit à une augmentation significative de la conductivité ionique grâce à une amélioration des propriétés de transport. Lorsque la fraction molaire du liquide ionique dépasse X_{LI} = 0,25, la conductivité diminue progressivement malgré l'augmentation de la concentration en porteurs de charge. Cette diminution de la conductivité pour les compositions plus riches en liquide ionique pourrait être associée à une diminution de la mobilité des espèces chargées. Une augmentation de la viscosité et un renforcement des interactions ioniques pourraient notamment contribuer à cette évolution, comme suggéré par les tendances rapportées dans la littérature.

La présence d'un maximum de conductivité autour de X_{LI} = 0,25 met en évidence un comportement non idéal du système. En effet, si la conductivité dépendait uniquement du nombre de porteurs de charge, une augmentation monotone avec la concentration en liquide ionique serait attendue. Kumar et al. (2008) ont montré que les mélanges liquide ionique/solvant organique présentent fréquemment des écarts au comportement idéal en raison des interactions spécifiques dépendantes de la composition, des variations du volume libre ainsi que des réorganisations locales de la structure du liquide. Le maximum observé dans cette étude suggère un effet combiné de la composition du mélange sur la concentration en porteurs de charge et leur mobilité.

La Figure 3.19 montre également que la conductivité augmente systématiquement avec la température pour toutes les compositions étudiées. Par exemple, pour X_{LI} = 0,25, la conductivité passe de 23,65 mS·cm^{-1} à 293 K à 40,60 mS·cm^{-1} à 323 K, soit une augmentation d'environ 72 %. Cette évolution met en évidence l'effet favorable de l'augmentation de la température sur la conductivité ionique des mélanges étudiés. Une diminution de la viscosité avec la température pourrait contribuer à cette évolution, comme cela est généralement rapporté dans la littérature pour les électrolytes à base de liquides ioniques. Cette évolution est compatible avec une augmentation de la mobilité ionique avec la température. Une diminution de la viscosité du milieu pourrait également y contribuer, comme généralement rapporté dans la littérature pour les électrolytes à base de liquides ioniques. Tokuda et al. (2004) ont montré que les propriétés de transport des liquides ioniques sont fortement corrélées à la viscosité et que l'élévation de la température favorise le déplacement des ions en réduisant les interactions inter-ioniques et en augmentant le volume libre disponible pour leur diffusion.

Dans l'ensemble, les résultats montrent que la conductivité des mélanges EMI-FSI/DMC/DEC dépend à la fois de la concentration en porteurs de charge et de leur mobilité, ces deux paramètres évoluant avec la composition du milieu. La composition X_{LI} = 0,25 présente ainsi la conductivité ionique maximale parmi les compositions étudiées.

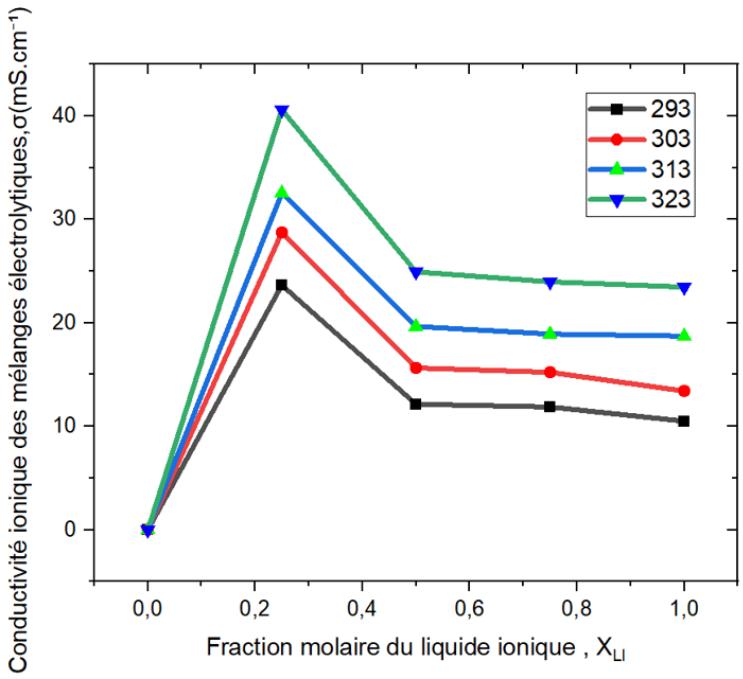


Figure 3.19 : Évolution de la conductivité ionique des mélanges électrolytiques EMI-FSI/DMC/DEC en fonction de la fraction molaire du liquide ionique (X_{LI}) dans la plage de température 293–323 K.

En conclusion, une amélioration de la conductivité ionique et une diminution de la masse volumique ont été obtenues en passant d'un électrolyte LI pur à un électrolyte composé de LI dans un solvant organique. Le mélange contenant 25 % d'EMI-FSI et 75 % de DMC/DEC présente la conductivité ionique la plus élevée parmi les compositions étudiées, soit 23,65 mS·cm⁻¹, ainsi que la masse volumique la plus faible, soit 1,21 g·cm⁻³, comparativement au liquide ionique pur (10,50 mS·cm⁻¹ et 1,44 g·cm⁻³, respectivement). Sur la base de ces résultats, la composition X_{LI} = 0,25 a été retenue pour l'étude électrochimique en raison de sa conductivité ionique maximale parmi les compositions étudiées.

3.3.3 Mesure de la fenêtre de stabilité électrochimique

Pour une application en tant qu'électrolyte, l'étude de la fenêtre de stabilité électrochimique est une étude préliminaire pour évaluer la stabilité électrochimique de ce mélange. La mesure a été effectuée par voltammétrie linéaire à une vitesse de balayage de 5 mV·s⁻¹. Un montage à trois

électrodes a été utilisé avec une microélectrode en carbone vitreux (électrode de travail), une électrode de référence en argent et une contre-électrode en platine. La Figure 3.20 présente l'évolution de la densité de courant en fonction du potentiel appliqué. Une augmentation significative du courant est utilisée pour identifier le début des processus de décomposition électrochimique de l'électrolyte.

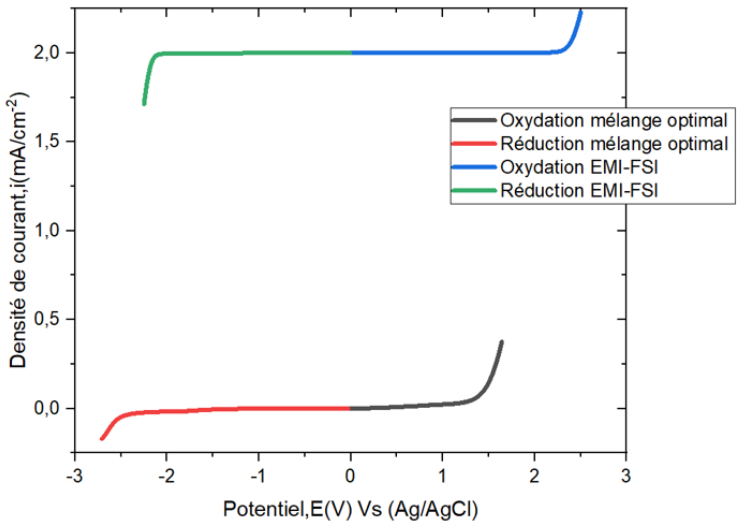


Figure 3.20 : Comparaison de la stabilité électrochimique du liquide ionique pur EMI-FSI et de l'électrolyte hybride EMI-FSI/DMC/DEC présentant le meilleur compromis parmi les compositions étudiées par voltamétrie à balayage linéaire. Les courbes ont été enregistrées sur une microélectrode en carbone vitreux à une vitesse de balayage de 5 $mV \cdot s^{-1}$.

D'après les résultats obtenus, le liquide ionique pur EMI-FSI présente une limite anodique de +2,10 V vs Ag/AgCl et une limite cathodique de −2,27 V vs Ag/AgCl, conduisant à une fenêtre de stabilité électrochimique de 4,37 V (Tableau 3.6). Cette large fenêtre électrochimique est cohérente avec les valeurs généralement rapportées pour les liquides ioniques à base d'imidazolium contenant l'anion FSI^- (Wang et al., 2016). La bonne stabilité électrochimique de EMI-FSI est généralement attribuée à la forte délocalisation de la charge au sein de l'anion FSI^-, qui réduit sa réactivité électrochimique et limite les réactions de décomposition aux interfaces électrode/électrolyte. L'ajout du mélange de solvants carbonatés DMC/DEC modifie significativement les limites électrochimiques du système. En effet, la limite anodique diminue de +2,10 V à +1,50 V, tandis que la limite cathodique

se déplace vers des potentiels plus négatifs, passant de −2,27 V à −2,50 V. Cette évolution met clairement en évidence l'influence de l'ajout des solvants carbonatés sur les limites de stabilité électrochimique mesurées du système. La diminution de la stabilité anodique observée après ajout de DMC/DEC pourrait être associée à une oxydation plus précoce des molécules de solvants carbonatés. Cette interprétation est cohérente avec les tendances rapportées dans la littérature pour les électrolytes associant des liquides ioniques à des solvants organiques. Chauhan et al. (2026) ont montré que l'ajout d'un solvant organique à un liquide ionique modifie la structure de solvatation des ions et peut déplacer les limites de stabilité électrochimique selon la nature du solvant utilisé. Les auteurs soulignent notamment que les molécules de solvant peuvent devenir les espèces les plus facilement oxydables du système et ainsi contrôler la stabilité anodique globale de l'électrolyte. Dans le cas présent, la forte proportion de DMC et DEC (75 %) pourrait contribuer à ce phénomène et au déplacement de la limite anodique vers des potentiels plus faibles.

Cette évolution peut également être interprétée à partir des travaux de Vo et al. (2019), qui ont montré que l'augmentation des interactions cation–anion ainsi que des interactions ion–dipôle limite le nombre d'espèces électrochimiquement libres susceptibles d'être oxydées. Dans le liquide ionique pur EMI-FSI, les fortes interactions entre EMI^+ et FSI^- contribuent à la stabilité anodique élevée observée. L'ajout des solvants carbonatés modifie cet équilibre en introduisant de nouvelles interactions ion–solvant et en perturbant partiellement l'association ionique initiale. Cette modification de l'environnement ionique pourrait contribuer au déplacement de la limite anodique observé expérimentalement après l'ajout des solvants carbonatés. À l'inverse, le déplacement de la limite cathodique vers des potentiels plus négatifs suggère une amélioration de la stabilité réductrice du système. Cette évolution pourrait être associée à une modification de l'environnement de solvatation des ions EMI^+ et FSI^- en présence des solvants carbonatés, sans que ce mécanisme puisse être établi directement à partir des mesures réalisées. Les interactions ion–solvant pourraient modifier l'environnement local des espèces ioniques et contribuer au déplacement de la limite cathodique observé expérimentalement. Chauhan et al. (2026) ont montré que l'effet d'un solvant sur la fenêtre

de stabilité électrochimique n'est pas nécessairement symétrique et qu'un même solvant peut améliorer une limite de stabilité tout en dégradant l'autre. Les résultats obtenus dans cette étude montrent que l'ajout de DMC/DEC déplace la limite cathodique vers des potentiels plus négatifs, tandis que la limite anodique se déplace vers des potentiels plus faibles. Les fenêtres électrochimiques calculées à partir des limites anodiques et cathodiques sont regroupées dans le Tableau 3.6. Bien que la fenêtre de stabilité électrochimique diminue légèrement de 4,37 V pour EMI-FSI pur à 4,00 V pour le mélange EMI-FSI/DMC/DEC, cette réduction demeure relativement limitée. Il est important de souligner que cette composition correspond également à celle ayant présenté les meilleures propriétés de transport parmi les électrolytes étudiés.

L'augmentation de la conductivité ionique observée pour les formulations hybrides est compatible avec une amélioration du transport des charges. Une diminution de la viscosité est également attendue d'après les tendances rapportées dans la littérature, bien que cette propriété n'ait pas été mesurée directement pour les mélanges EMI-FSI/DMC/DEC dans la présente étude. Des observations similaires ont été rapportées par Vo et al. (2019), qui ont montré que l'ajout contrôlé de solvants carbonatés à un liquide ionique améliore considérablement les propriétés de transport grâce à la modification des interactions ion–ion et ion–solvant ainsi qu'à la réduction de la viscosité du système. Ainsi, les résultats obtenus mettent en évidence un compromis classique observé dans les électrolytes hybrides liquide ionique/solvant organique. L'ajout de DMC/DEC entraîne une légère diminution de la stabilité électrochimique, mais améliore significativement la conductivité ionique pour la formulation retenue. Comme l'ont souligné Vo et al. (2019) et Chauhan et al. (2026) , ce type de compromis constitue une approche pertinente pour le développement d'électrolytes destinés aux dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie.

Parmi les compositions étudiées, la formulation correspondant à une fraction molaire en EMI-FSI de X_{LI} = 0,25 présente un compromis intéressant entre la conductivité ionique et la stabilité électrochimique. Cette composition correspond à 25 % molaire d'EMI-FSI et à 75 % molaire de solvants DMC/DEC. Son intérêt pour une application dans un EDLC devra toutefois être confirmé

par des essais dans une cellule complète. Il convient de souligner que les fenêtres de stabilité électrochimique ont été déterminées à partir d'une seule mesure LSV par formulation. En l'absence de répétitions expérimentales et d'une estimation quantitative des incertitudes, les différences observées, notamment entre les valeurs de 4,37 V et de 4,00 V, doivent être interprétées comme des tendances expérimentales indicatives plutôt que comme des écarts dont la significativité statistique a été démontrée.

Tableau 3.6 : Limite anodique et limite cathodique ainsi que la fenêtre de stabilité électrochimique des électrolytes étudiés mesurées sur une microélectrode en carbone vitreux à 5 $mV \cdot s^{-1}$

Électrolyte	Limite anodique / V	Limite cathodique / V	Fenêtre de stabilité électrochimique / V
EMI-FSI	+2,1	-2,27	4,37
EMI-FSI/DMC/DEC (X_{LI} = 0,25)	+1,5	-2,5	4,00

CHAPITRE 4

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail de maîtrise avait pour objectif de développer et de caractériser des électrolytes à base de liquides ioniques ainsi que des formulations hybrides liquide ionique–solvants carbonatés, en vue de leur utilisation comme électrolytes dans les supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLC). L'étude visait plus particulièrement à établir les relations entre la structure ionique, la composition, la température et les propriétés physicochimiques et électrochimiques des systèmes étudiés, afin d'identifier une formulation présentant un compromis favorable entre transport ionique et stabilité électrochimique. Cette démarche répond à l'une des principales limitations des liquides ioniques : malgré leur stabilité électrochimique intéressante, leurs propriétés de transport peuvent limiter les performances recherchées pour les applications électrochimiques.

Dans un premier temps, quatre liquides ioniques à cation imidazolium partageant le même anion bis(fluorosulfonyl)imide, FSI^-, ont été étudiés : EMI-FSI, MIM_{1O1}-FSI, MIM_{2O1}-FSI et AMIM-FSI. L'utilisation d'un anion commun a permis d'examiner plus spécifiquement l'influence de la structure du cation sur les propriétés des liquides ioniques. Les résultats obtenus mettent en évidence une influence importante de la nature et de la fonctionnalisation des chaînes latérales du cation sur les propriétés volumétriques et de transport. L'analyse des paramètres associés aux modèles de transport montre également que les différences observées ne concernent pas uniquement les valeurs macroscopiques de conductivité et de viscosité, mais peuvent être associées à des différences dans les interactions cation–anion et dans les réarrangements structuraux associés au déplacement des espèces ioniques. Parmi les quatre liquides ioniques étudiés, EMI-FSI présente globalement les propriétés les plus favorables selon les critères évalués dans ce travail. À 293 K, il présente une conductivité ionique de 10,50 $mS \cdot cm^{-1}$ et une viscosité dynamique de 22,10 mPa·s. Son comportement est cohérent avec une mobilité ionique plus importante que celle observée pour les

autres systèmes étudiés. À l'inverse, MIM_{1O1}-FSI se caractérise par une mobilité plus contrainte, associée à une viscosité plus importante et à des paramètres énergétiques de transport plus élevés. Ces observations montrent que les propriétés de transport des liquides ioniques à base de FSI^- varient en fonction de la structure du cation dans la série étudiée.

L'étude électrochimique renforce l'intérêt de l'EMI-FSI, qui présente une fenêtre de stabilité électrochimique de 4,37 V. Les mesures d'impédance et les différentes caractérisations réalisées ont ainsi conduit à retenir EMI-FSI pour la seconde partie de l'étude, consacrée au développement d'électrolytes hybrides. L'objectif était alors de tirer profit de la stabilité du liquide ionique tout en améliorant ses propriétés de transport par l'ajout contrôlé de solvants carbonatés. Des formulations associant EMI-FSI au mélange DMC/DEC ont donc été étudiées en faisant varier la fraction molaire du liquide ionique et la température. Les résultats mettent en évidence un comportement fortement dépendant de la composition. Les propriétés volumétriques montrent notamment que la masse volumique diminue avec l'augmentation de la température et augmente avec la fraction de liquide ionique. Le coefficient de dilatation thermique isobare présente quant à lui une évolution non monotone avec la composition. Ce comportement met en évidence le caractère non idéal des mélanges et pourrait être associé à des modifications des interactions ion–ion et ion–solvant ainsi que de l'organisation locale du milieu avec la composition. L'effet de la formulation est particulièrement marqué sur la conductivité ionique. Contrairement à une évolution simplement proportionnelle à la quantité de liquide ionique, un maximum de conductivité est observé à $X_{LI} = 0{,}25$. À cette composition, la conductivité atteint 23,65 $mS \cdot cm^{-1}$ à 293 K et 40,60 $mS \cdot cm^{-1}$ à 323 K, montrant que l'association d'EMI-FSI avec DMC/DEC permet d'améliorer considérablement le transport ionique par rapport au liquide ionique pur. Ce maximum pourrait résulter d'un compromis entre la concentration en porteurs de charge et leur mobilité dans le milieu, dont l'évolution dépend des interactions entre les ions et les solvants.

L'analyse des énergies d'activation associées à la conduction ionique confirme cette tendance. Parmi les compositions étudiées, la formulation à $X_{LI} = 0{,}25$ présente la barrière

énergétique la plus faible, avec une énergie d'activation de 13,71 kJ·mol^{-1}, contre 21,60 kJ·mol^{-1} pour EMI-FSI pur. Ces résultats montrent que l'introduction d'une proportion contrôlée de solvants carbonatés est associée à une amélioration du transport ionique, tandis que l'augmentation de la fraction de liquide ionique au-delà de X_{LI} = 0,25 s'accompagne globalement d'une augmentation de l'énergie d'activation apparente de conduction. Cette amélioration des propriétés de transport s'accompagne toutefois d'une légère diminution de la stabilité électrochimique. La fenêtre de stabilité électrochimique passe de 4,37 V pour l'EMI-FSI pur à 4,00 V pour la formulation hybride retenue. Cette diminution doit toutefois être interprétée avec prudence, compte tenu de l'absence de répétitions expérimentales et d'une évaluation quantitative des incertitudes de mesure. Ainsi, parmi les compositions étudiées, la formulation contenant 25 % molaire d'EMI-FSI et 75 % de DMC/DEC apparaît comme celle présentant le compromis le plus favorable entre mobilité ionique et stabilité électrochimique.

Dans son ensemble, ce travail montre que l'optimisation d'un électrolyte pour les EDLC ne peut pas être fondée sur une propriété isolée. La conductivité ionique, la viscosité, les propriétés volumétriques et la stabilité électrochimique sont interdépendantes et sont simultanément influencées par la structure des ions, la composition du milieu et la température. Les résultats obtenus mettent ainsi en évidence l'intérêt de l'approche hybride pour réduire certaines limitations de transport des liquides ioniques tout en maintenant une stabilité électrochimique importante. Ils permettent également d'identifier $X_{LI} = 0{,}25$ comme une composition particulièrement intéressante parmi celles examinées dans ce travail, sans toutefois permettre à ce stade de conclure directement sur les performances d'un dispositif EDLC complet.

Dans la continuité de cette étude, une première perspective consisterait donc à évaluer la formulation retenue dans une cellule EDLC complète comportant des électrodes carbonées poreuses. Cette étape permettrait de déterminer la capacité spécifique, la résistance série équivalente, les densités d'énergie et de puissance ainsi que la stabilité au cyclage, afin de vérifier si les propriétés favorables observées à l'échelle de l'électrolyte se traduisent effectivement par une amélioration des

performances du dispositif. Cette validation est particulièrement importante puisque les performances d'un EDLC dépendent non seulement des propriétés intrinsèques de l'électrolyte, mais également de son interaction avec les électrodes et de l'accessibilité des espèces ioniques à la porosité du matériau carboné. Il serait également pertinent d'affiner l'étude de la composition autour de $X_{LI} = 0{,}25$. Les formulations considérées dans ce travail étant relativement espacées en composition, l'étude de fractions molaires intermédiaires autour du maximum observé permettrait d'identifier plus précisément la composition présentant le meilleur compromis entre les propriétés étudiées et de vérifier si un compromis encore plus favorable peut être obtenu. Parallèlement, des caractérisations complémentaires des interactions ion–ion et ion–solvant pourraient contribuer à mieux comprendre l'origine microscopique du comportement non idéal observé, notamment l'évolution non monotone de certaines propriétés avec la composition. La littérature analysée dans ce mémoire souligne d'ailleurs que les interactions entre ions et solvants et les relations composition–structure–propriétés restent des enjeux importants pour les électrolytes hybrides.

Enfin, l'étude pourrait être étendue à d'autres solvants ou associations de carbonates afin d'évaluer l'influence de leur nature sur les propriétés de l'EMI-FSI et de rechercher des formulations capables d'améliorer davantage les propriétés de transport sans compromettre significativement la stabilité électrochimique. L'ensemble de ces perspectives permettrait ainsi de poursuivre la démarche engagée dans ce mémoire, en passant de l'optimisation des propriétés fondamentales de l'électrolyte à sa validation dans un dispositif EDLC complet, tout en approfondissant la compréhension des relations entre structure, composition, transport ionique et comportement électrochimique.

Références bibliographiques

Altun A et Şara ON. 2022. Density, viscosity and excess properties of binary mixtures of ethylene glycol and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. Journal of Molecular Liquids, 358 : 119221.

Anouti M, Caillon-Caravanier M, Le Floch C et Lemordant D. 2008. Alkylammonium-Based Protic Ionic Liquids. II. Ionic Transport and Heat-Transfer Properties: Fragility and Ionicity Rule. The Journal of Physical Chemistry B, 112 : 9412–9416.

Appetecchi GB, Montanino M, Zane D, Carewska M, Alessandrini F et Passerini S. 2009. Effect of the alkyl group on the synthesis and the electrochemical properties of N-alkyl-N-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids. Electrochimica Acta, 54 : 1325–1332.

Armand M, Endres F, MacFarlane DR, Ohno H et Scrosati B. 2009. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. Nature Materials, 8 : 621–629.

Balducci A, Dugas R, Taberna PL, Simon P, Plée D, Mastragostino M et Passerini S. 2007. High temperature carbon–carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte. Journal of Power Sources, 165 : 922–927.

Barrosse-Antle LE, Bond AM, Compton RG, O'Mahony AM, Rogers EI et Silvester DS. 2010. Voltammetry in Room Temperature Ionic Liquids: Comparisons and Contrasts with Conventional Electrochemical Solvents. Chemistry – An Asian Journal, 5 : 202–230.

Béguin F, Presser V, Balducci A et Frackowiak E. 2014. Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. Advanced Materials, 26 : 2219–2251.

Bonhôte P, Dias A-P, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K et Grätzel M. 1996. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. Inorganic Chemistry, 35 : 1168–1178.

Brandt A, Isken P, Lex-Balducci A et Balducci A. 2012. Adiponitrile-based electrochemical double layer capacitor. Journal of Power Sources, 204 : 213–219.

Buzzeo MC, Evans RG et Compton RG. 2004. Non-Haloaluminate Room-Temperature Ionic Liquids in Electrochemistry—A Review. ChemPhysChem, 5 : 1106–1120.

Chauhan R, Sartape R, Mishra R, Thorat A, Shah JK et Singh MR. 2026. Influence of solvents on electrochemical stability window of ionic liquid solutions. Journal of Power Sources, 669 : 239438.

Clare B, Sirwardana A et MacFarlane DR. 2009. Synthesis, Purification and Characterization of Ionic Liquids. Dans : Kirchner B éd. Ionic Liquids. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, p. 1–40.

Clare BR, Bayley PM, Best AS, Forsyth M et MacFarlane DR. 2008. Purification or contamination? The effect of sorbents on ionic liquids. Chemical Communications, 2689.

Comelli F, Ottani S et Francesconi R. 1997. Excess Molar Enthalpies and Excess Molar Volumes of Dimethyl Carbonate + Seven Alkyl Acetates at 298.15 K. Journal of Chemical & Engineering Data, 42 : 1208–1211.

Dahbi M, Ghamouss F, Tran-Van F, Lemordant D et Anouti M. 2012. Ester based electrolyte with lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide salt for electrochemical storage devices: Physicochemical and electrochemical characterization. Electrochimica Acta, 86 : 287–293.

De Vos N, Maton C et Stevens CV. 2014. Electrochemical Stability of Ionic Liquids: General Influences and Degradation Mechanisms. ChemElectroChem, 1 : 1258–1270.

Eftekhari A. 2017. Supercapacitors utilising ionic liquids. Energy Storage Materials, 9 : 47–69.

Fei Z, Kuang D, Zhao D, Klein C, Ang WH, Zakeeruddin SM, Grätzel M et Dyson PJ. 2006. A Supercooled Imidazolium Iodide Ionic Liquid as a Low-Viscosity Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells. Inorganic Chemistry, 45 : 10407–10409.

Feng J, Wang Y, Xu Y, Sun Y, Tang Y et Yan X. 2021. Ion regulation of ionic liquid electrolytes for supercapacitors. Energy & Environmental Science, 14 : 2859–2882.

Frackowiak E et Béguin F. 2001. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. Carbon, 39 : 937–950.

Galiński M, Lewandowski A et Stępniak I. 2006. Ionic liquids as electrolytes. Electrochimica Acta, 51 : 5567–5580.

Geng Y, Chen S, Wang T, Yu D, Peng C, Liu H et Hu Y. 2008. Density, viscosity and electrical conductivity of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + monoethanolamine and + N, N-dimethylethanolamine. Journal of Molecular Liquids, 143 : 100–108.

Ghamouss F, Brugère A et Jacquemin J. 2014. Physicochemical Investigation of Adiponitrile-Based Electrolytes for Electrical Double Layer Capacitor. The Journal of Physical Chemistry C, 118 : 14107–14123.

González A, Goikolea E, Barrena JA et Mysyk R. 2016. Review on supercapacitors: Technologies and materials. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 58 : 1189–1206.

Greaves TL et Drummond CJ. 2008. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. Chemical Reviews, 108 : 206–237.

Hachicha R. 2019. Formulation d'électrolytes verts à base de liquides ioniques. Application dans les supercondensateurs électrochimiques. Thèse de doctorat, Université de Montpellier, Montpellier, France.

Handy ST et Okello M. 2005. The 2-Position of Imidazolium Ionic Liquids: Substitution and Exchange. The Journal of Organic Chemistry, 70 : 1915–1918.

Howlett PC, Izgorodina EI, Forsyth M et MacFarlane DR. 2006. Electrochemistry at Negative Potentials in Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquids. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 220 : 1483–1498.

Huang H-C, Yen Y-C, Chang J-C, Su C-W, Chang P-Y, Sun I-W, Hsieh C-T, Lee Y-L et Teng H. 2016. An ether bridge between cations to extend the applicability of ionic liquids in electric double layer capacitors. Journal of Materials Chemistry A, 4 : 19160–19169.

Jacquemin J, Husson P, Padua AAH et Majer V. 2006. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. Green Chem, 8 : 172–180.

Jänes A, Eskusson J, Thomberg T, Romann T et Lust E. 2016. Ionic liquid-1,2-dimethoxyethane mixture as electrolyte for high power density supercapacitors. Journal of Energy Chemistry, 25 : 609–614.

Jin Y, Fang S, Zhang Z, Zhang J, Yang L et Hirano S. 2013. C-2 Functionalized Trialkylimidazolium Ionic Liquids with Alkoxymethyl Group: Synthesis, Characterization, and Properties. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52 : 7297–7306.

Koėl′ MN. 2009. Ionic liquids in chemical analysis. CRC Press, Boca Raton, 414 p.

Krause A et Balducci A. 2011. High voltage electrochemical double layer capacitor containing mixtures of ionic liquids and organic carbonate as electrolytes. Electrochemistry Communications, 13 : 814–817.

Kumar A, Singh T, Gardas RL et Coutinho JAP. 2008. Non-ideal behaviour of a room temperature ionic liquid in an alkoxyethanol or poly ethers at T= (298.15 to 318.15) K. The Journal of Chemical Thermodynamics, 40 : 32–39.

Lazzari M, Soavi F et Mastragostino M. 2008. High voltage, asymmetric EDLCs based on xerogel carbon and hydrophobic IL electrolytes. Journal of Power Sources, 178 : 490–496.

Lee JH, Ryu J-B, Lee AS, Na W, Yoon H-S, Kim W-J et Koo CM. 2016. High-voltage ionic liquid electrolytes based on ether functionalized pyrrolidinium for electric double-layer capacitors. Electrochimica Acta, 222 : 1847–1852.

Lethesh KC, Bahaa A, Abdullah M, Bamgbopa MO et Susantyoko RA. 2022. Temperature-Dependent Electrochemical Stability Window of Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and Bis(fluorosulfonyl)imide Anion Based Ionic Liquids. Frontiers in Chemistry, 10 : 859304.

Lin R, Huang P, Ségalini J, Largeot C, Taberna PL, Chmiola J, Gogotsi Y et Simon P. 2009. Solvent effect on the ion adsorption from ionic liquid electrolyte into sub-nanometer carbon pores. Electrochimica Acta, 54 : 7025–7032.

Lin R, Taberna P-L, Fantini S, Presser V, Pérez CR, Malbosc F, Rupesinghe NL, Teo KBK, Gogotsi Y et Simon P. 2011. Capacitive Energy Storage from −50 to 100 °C Using an Ionic Liquid Electrolyte. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2 : 2396–2401.

Lu J, Yan F et Texter J. 2009. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. Progress in Polymer Science, 34 : 431–448.

MacFarlane DR, Forsyth M, Izgorodina EI, Abbott AP, Annat G et Fraser K. 2009. On the concept of ionicity in ionic liquids. Physical Chemistry Chemical Physics, 11 : 4962.

MacFarlane DR, Tachikawa N, Forsyth M, Pringle JM, Howlett PC, Elliott GD, Davis JH, Watanabe M, Simon P et Angell CA. 2014. Energy applications of ionic liquids. Energy Environ Sci, 7 : 232–250.

Martins VL, Rennie AJR, Torresi RM et Hall PJ. 2017. Ionic liquids containing tricyanomethanide anions: physicochemical characterisation and performance as electrochemical double-layer capacitor electrolytes. Physical Chemistry Chemical Physics, 19 : 16867–16874.

Maton C, De Vos N et Stevens CV. 2013. Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools. Chemical Society Reviews, 42 : 5963.

Matsumoto H, Sakaebe H et Tatsumi K. 2005. Preparation of room temperature ionic liquids based on aliphatic onium cations and asymmetric amide anions and their electrochemical properties as a lithium battery electrolyte. Journal of Power Sources, 146 : 45–50.

Matsumoto H, Sakaebe H, Tatsumi K, Kikuta M, Ishiko E et Kono M. 2006. Fast cycling of Li/LiCoO2 cell with low-viscosity ionic liquids based on bis(fluorosulfonyl)imide [FSI]−. Journal of Power Sources, 160 : 1308–1313.

McEwen AB, McDevitt SF et Koch VR. 1997. Nonaqueous Electrolytes for Electrochemical Capacitors: Imidazolium Cations and Inorganic Fluorides with Organic Carbonates. Journal of The Electrochemical Society, 144 : L84–L86.

Montanino M, Carewska M, Alessandrini F, Passerini S et Appetecchi GB. 2011. The role of the cation aliphatic side chain length in piperidinium bis(trifluoromethansulfonyl)imide ionic liquids. Electrochimica Acta, 57 : 153–159.

Mou L, Chai Y, Yang G, Xia Q, Liu Q, Zheng Q et Zhang Q. 2019. Density and viscosity of four binary mixtures of [C2mmim][NTf2]/[C4mmim][NTf2] + dimethyl carbonate/diethyl carbonate. The Journal of Chemical Thermodynamics, 130 : 183–191.

Mousavi MPS, Wilson BE, Kashefolgheta S, Anderson EL, He S, Bühlmann P et Stein A. 2016. Ionic Liquids as Electrolytes for Electrochemical Double-Layer Capacitors: Structures that Optimize Specific Energy. ACS Applied Materials & Interfaces, 8 : 3396–3406.

Nazet A, Sokolov S, Sonnleitner T, Makino T, Kanakubo M et Buchner R. 2015. Densities, Viscosities, and Conductivities of the Imidazolium Ionic Liquids [Emim][Ac], [Emim][FAP], [Bmim][BETI], [Bmim][FSI], [Hmim][TFSI], and [Omim][TFSI]. Journal of Chemical & Engineering Data, 60 : 2400–2411.

Neale AR, Murphy S, Goodrich P, Schütter C, Hardacre C, Passerini S, Balducci A et Jacquemin J. 2016. An ether-functionalised cyclic sulfonium based ionic liquid as an electrolyte for electrochemical double layer capacitors. Journal of Power Sources, 326 : 549–559.

Noack K, Schulz PS, Paape N, Kiefer J, Wasserscheid P et Leipertz A. 2010. The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study. Physical Chemistry Chemical Physics, 12 : 14153.

Ohno H. 2005. Electrochemical Aspects of Ionic Liquids. Wiley.

O'Mahony AM, Silvester DS, Aldous L, Hardacre C et Compton RG. 2008. Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids. Journal of Chemical & Engineering Data, 53 : 2884–2891.

Pak AJ et Hwang GS. 2016. Molecular Insights into the Complex Relationship between Capacitance and Pore Morphology in Nanoporous Carbon-based Supercapacitors. ACS Applied Materials & Interfaces, 8 : 34659–34667.

Palm R, Kurig H, Tõnurist K, Jänes A et Lust E. 2013. Influence of Different Organic Solvent Additives on 1-ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Electrolyte Based Electrical Double Layer Capacitors. Journal of The Electrochemical Society, 160 : A1741–A1745.

Pameté E, Gorska B et Béguin F. 2020. Binary mixtures of ionic liquids based on EMIm cation and fluorinated anions: physico-chemical characterization in view of their application as low-temperature electrolytes. Journal of Molecular Liquids, 298 : 111959.

Pandian S, Hariharan KS, Adiga SP et Kolake SM. 2020. Evaluation of Electrochemical Stability and Li-ion Interactions in Ether Functionalized Pyrrolidinium and Phospholanium Ionic Liquids. Journal of The Electrochemical Society, 167 : 070550.

Patel DD et Lee J. 2012. Applications of ionic liquids. The Chemical Record, 12 : 329–355.

Plechkova NV et Seddon KR. 2008. Applications of ionic liquids in the chemical industry. Chem Soc Rev, 37 : 123–150.

Poonam, Sharma K, Arora A et Tripathi SK. 2019. Review of supercapacitors: Materials and devices. Journal of Energy Storage, 21 : 801–825.

Radai Z, Kiss NZ et Keglevich G. 2018. An Overview of the Applications of Ionic Liquids as Catalysts and Additives in Organic Chemical Reactions. Current Organic Chemistry, 22 : 533–556.

Raj JJ, Magaret S, Pranesh M, Lethesh KC, Devi WC et Mutalib MIA. 2019. Dual functionalized imidazolium ionic liquids as a green solvent for extractive desulfurization of fuel oil: Toxicology and mechanistic studies. Journal of Cleaner Production, 213 : 989–998.

Randström S, Appetecchi GB, Lagergren C, Moreno A et Passerini S. 2007. The influence of air and its components on the cathodic stability of N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. Electrochimica Acta, 53 : 1837–1842.

Randström S, Montanino M, Appetecchi GB, Lagergren C, Moreno A et Passerini S. 2008. Effect of water and oxygen traces on the cathodic stability of N-alkyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. Electrochimica Acta, 53 : 6397–6401.

Rennie AJR, Sanchez-Ramirez N, Torresi RM et Hall PJ. 2013. Ether-Bond-Containing Ionic Liquids as Supercapacitor Electrolytes. The Journal of Physical Chemistry Letters, 4 : 2970–2974.

Rennie AJR, Martins VL, Torresi RM et Hall PJ. 2015. Ionic Liquids Containing Sulfonium Cations as Electrolytes for Electrochemical Double Layer Capacitors. The Journal of Physical Chemistry C, 119 : 23865–23874.

Sabagh S, Izadyar M et Housaindokht MR. 2025. Molecular-level understanding of Lithium ion mobility in imidazolium and Pyrrolidinium-based ionic liquids with [FSI]− and [TFSI]− anions. Journal of Molecular Liquids, 438 : 128719.

Santos D, Santos M, Franceschi E, Dariva C, Barison A et Mattedi S. 2016. Experimental Density of Ionic Liquids and Thermodynamic Modeling with Group Contribution Equation of State Based on the Lattice Fluid Theory. Journal of Chemical & Engineering Data, 61 : 348–353.

Sato T, Masuda G et Takagi K. 2004. Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications. Electrochimica Acta, 49 : 3603–3611.

Schreiner C, Zugmann S, Hartl R et Gores HJ. 2010. Fractional Walden Rule for Ionic Liquids: Examples from Recent Measurements and a Critique of the So-Called Ideal KCl Line for the Walden Plot. Journal of Chemical & Engineering Data, 55 : 1784–1788.

Seddon KR, Stark A et Torres M-J. 2000. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. Pure and Applied Chemistry, 72 : 2275–2287.

Seoane RG, Corderí S, Gómez E, Calvar N, González EJ, Macedo EA et Domínguez Á. 2012. Temperature Dependence and Structural Influence on the Thermophysical Properties of Eleven Commercial Ionic Liquids. Industrial & Engineering Chemistry Research, 51 : 2492–2504.

Shi M, Kou S et Yan X. 2014. Engineering the Electrochemical Capacitive Properties of Graphene Sheets in Ionic-Liquid Electrolytes by Correct Selection of Anions. ChemSusChem, 7 : 3053–3062.

Simon P et Gogotsi Y. 2008. Materials for electrochemical capacitors. Nature Materials, 7 : 845–854.

Stefan-van Staden R-I. 2010. Enantioanalysis of S-deprenyl using enantioselective, potentiometric membrane electrodes based on C60 derivatives. Electrochimica Acta, 55 : 1772–1777.

Stoppa A, Zech O, Kunz W et Buchner R. 2010. The Conductivity of Imidazolium-Based Ionic Liquids from (−35 to 195) °C. A. Variation of Cation's Alkyl Chain. Journal of Chemical & Engineering Data, 55 : 1768–1773.

Taberna PL, Simon P et Fauvarque JF. 2003. Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors. Journal of The Electrochemical Society, 150 : A292.

Tan YB et Lee J-M. 2013. Graphene for supercapacitor applications. Journal of Materials Chemistry A, 1 : 14814.

Tian Y, Wang X et Wang J. 2008. Densities and Viscosities of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + Molecular Solvent Binary Mixtures. Journal of Chemical & Engineering Data, 53 : 2056–2059.

Tokuda H, Hayamizu K, Ishii K, Susan MdABH et Watanabe M. 2004. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species. The Journal of Physical Chemistry B, 108 : 16593–16600.

Tokuda H, Hayamizu K, Ishii K, Susan MdABH et Watanabe M. 2005. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. The Journal of Physical Chemistry B, 109 : 6103–6110.

Tsai W-Y, Lin R, Murali S, Li Zhang L, McDonough JK, Ruoff RS, Taberna P-L, Gogotsi Y et Simon P. 2013. Outstanding performance of activated graphene based supercapacitors in ionic liquid electrolyte from −50 to 80 °C. Nano Energy, 2 : 403–411.

Tsuzuki S, Tokuda H, Hayamizu K et Watanabe M. 2005. Magnitude and Directionality of Interaction in Ion Pairs of Ionic Liquids: Relationship with Ionic Conductivity. The Journal of Physical Chemistry B, 109 : 16474–16481.

Tyunina E, Afanas'ev V et Chekunova M. 2012. Viscosity and Density of Solutions of Tetraethylammonium Tetrafluoroborate in Propylene Carbonate at Different Temperatures. Journal of Solution Chemistry, 41 : 307–317.

Ue M, Ida K et Mori S. 1994. Electrochemical Properties of Organic Liquid Electrolytes Based on Quaternary Onium Salts for Electrical Double-Layer Capacitors. Journal of The Electrochemical Society, 141 : 2989–2996.

Van Aken KL, Beidaghi M et Gogotsi Y. 2015. Formulation of Ionic-Liquid Electrolyte To Expand the Voltage Window of Supercapacitors. Angewandte Chemie International Edition, 54 : 4806–4809.

Vila J, Varela LM et Cabeza O. 2007. Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electrical conductivity in nine imidazolium based ionic liquids. Electrochimica Acta, 52 : 7413–7417.

Vo TD, Nguyen HV, Nguyen QD, Phung Q, Tran VM et Le PLM. 2019. Carbonate Solvents and Ionic Liquid Mixtures as an Electrolyte to Improve Cell Safety in Sodium-Ion Batteries. Journal of Chemistry, 2019 : 1–10.

Wang G, Fang S, Liu Y, Luo D, Yang L et Hirano S. 2016. Physicochemical properties of functionalized 1,3-dialkylimidazolium ionic liquids based on the bis(fluorosulfonyl)imide anion. RSC Advances, 6 : 66650–66657.

Wang J, Gu W, Chen X, Yang M, Chen J, Zhao M et Liu Q-S. 2023. Electrical conductivity and refractive index of binary ionic liquid mixtures with diethyl carbonate, dimethyl carbonate and propylene carbonate. Journal of Molecular Liquids, 378 : 121598.

Wang X, Mehandzhiyski AY, Arstad B, Van Aken KL, Mathis TS, Gallegos A, Tian Z, Ren D, Sheridan E, Grimes BA, Jiang D, Wu J, Gogotsi Y et Chen D. 2017. Selective Charging Behavior in an Ionic Mixture Electrolyte-Supercapacitor System for Higher Energy and Power. Journal of the American Chemical Society, 139 : 18681–18687.

Wasserscheid P et Welton T. 2002. Ionic Liquids in Synthesis. Wiley.

Wilkes JS et Zaworotko MJ. 1992. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 965.

Wisniak J, Cortez G, Peralta RD, Infante R, Elizalde LE, Amaro TA, García O et Soto H. 2008. Density, excess volume, and excess coefficient of thermal expansion of the binary systems of dimethyl carbonate with butyl methacrylate, allyl methacrylate, styrene, and vinyl acetate at T= (293.15, 303.15, and 313.15) K. The Journal of Chemical Thermodynamics, 40 : 1671–1683.

Wolff C, Jeong S, Paillard E, Balducci A et Passerini S. 2015. High power, solvent-free electrochemical double layer capacitors based on pyrrolidinium dicyanamide ionic liquids. Journal of Power Sources, 293 : 65–70.

Wong SI, Lin H, Sunarso J, Wong BT et Jia B. 2020. Optimization of ionic-liquid based electrolyte concentration for high-energy density graphene supercapacitors. Applied Materials Today, 18 : 100522.

Wu T-Y, Su S-G, Wang HP, Lin Y-C, Gung S-T, Lin M-W et Sun I-W. 2011. Electrochemical studies and self diffusion coefficients in cyclic ammonium based ionic liquids with allyl substituents. Electrochimica Acta, 56 : 3209–3218.

Xiao L. 2002. Electrochemistry of 1-Butyl-3-Methyl-1H-Imidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid. ECS Proceedings Volumes, 2002–19 : 910–922.

Xu K. 2004. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. Chemical Reviews, 104 : 4303–4418.

Yu G, Zhao D, Wen L, Yang S et Chen X. 2012. Viscosity of ionic liquids: Database, observation, and quantitative structure-property relationship analysis. AIChE Journal, 58 : 2885–2899.

Zang X, Shen C, Sanghadasa M et Lin L. 2019. High-Voltage Supercapacitors Based on Aqueous Electrolytes. ChemElectroChem, 6 : 976–988.

Zarrougui R, Dhahbi M et Lemordant D. 2010. Effect of Temperature and Composition on the Transport and Thermodynamic Properties of Binary Mixtures of Ionic Liquid N-Butyl-N-methylpyrrolidinium bis(Trifluoromethanesulfonyl)imide and Propylene Carbonate. Journal of Solution Chemistry, 39 : 921–942.

Zarrougui R, Dhahbi M et Lemordan D. 2014a. Electrochemical behaviour of iodine redox couples in aprotic and protic RTILs: 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and ethylammonium nitrate. Journal of Electroanalytical Chemistry, 717–718 : 189–195.

Zarrougui R, Raouafi N et Lemordant D. 2014b. New Series of Green Cyclic Ammonium-Based Room Temperature Ionic Liquids with Alkylphosphite-Containing Anion: Synthesis and Physicochemical Characterization. Journal of Chemical & Engineering Data, 59 : 1193–1201.

Zarrougui R, Hachicha R, Rjab R et Ghodbane O. 2018a. 1-Allyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids employed as suitable electrolytes for high energy density supercapacitors based on graphene nanosheets electrodes. Journal of Molecular Liquids, 249 : 795–804.

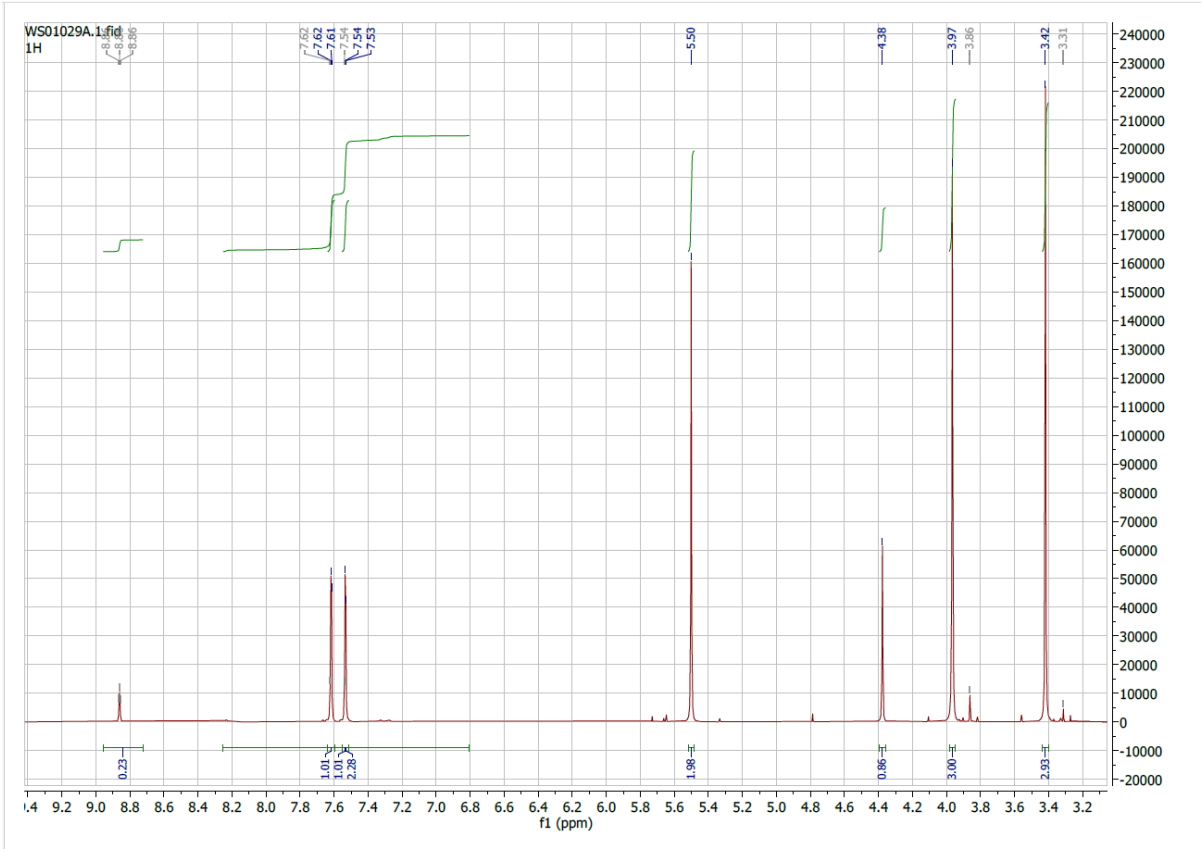
Zarrougui R, Hachicha R, Rjab R, Messaoudi S et Ghodbane O. 2018b. Physicochemical characterizations of novel dicyanamide-based ionic liquids applied as electrolytes for supercapacitors. RSC Advances, 8 : 31213–31223.

Zhong C, Deng Y, Hu W, Qiao J, Zhang L et Zhang J. 2015. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. Chemical Society Reviews, 44 : 7484–7539.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Spectres RMN ¹H des liquides ioniques

1. MIM_{1O1}-FSI



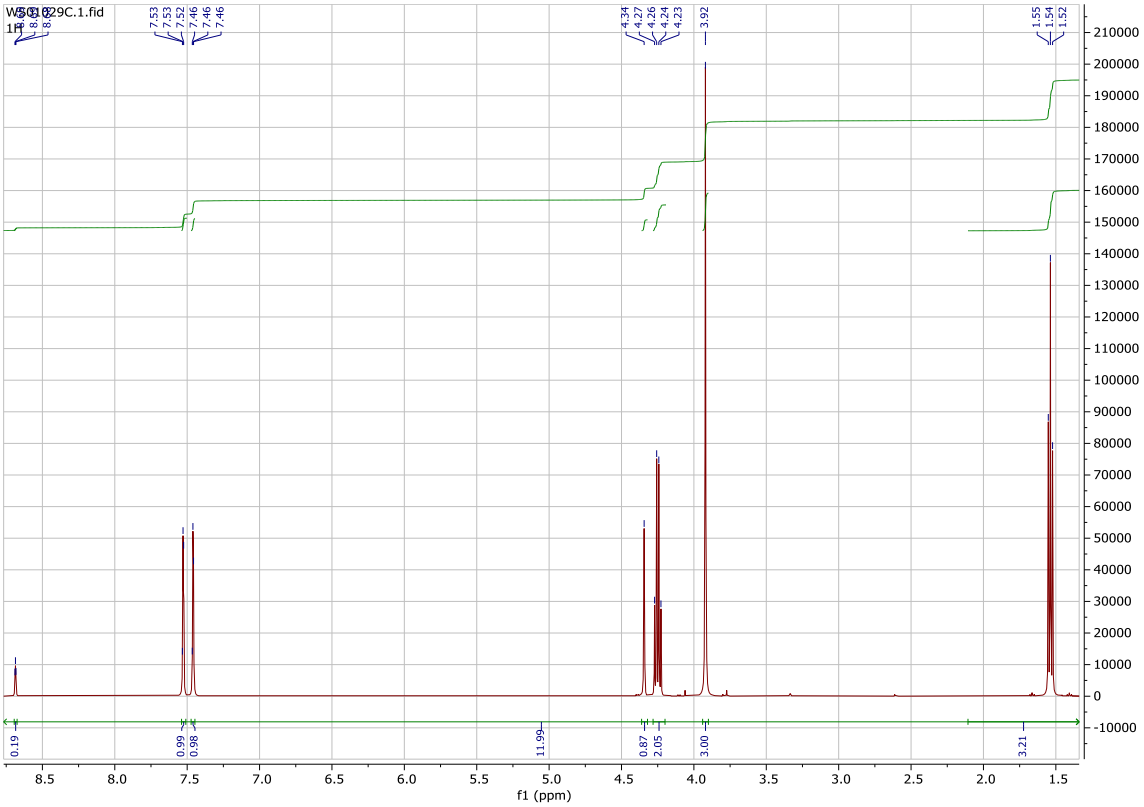
RMN ¹H (CD_3OD, TMS, 25 °C) : δ = 3,42 (s, 3H, OCH_3) ; 3,97 (s, 3H, N–CH_3) ; 5,50 (s, 2H, CH_2–α) ; 7,62 (d, 1H, C5/H-5) ; 7,53 (d, 1H, C4/H-4) ; 8,84 (s, 1H, C2/H-2).

2. MIM_{2O1}-FSI



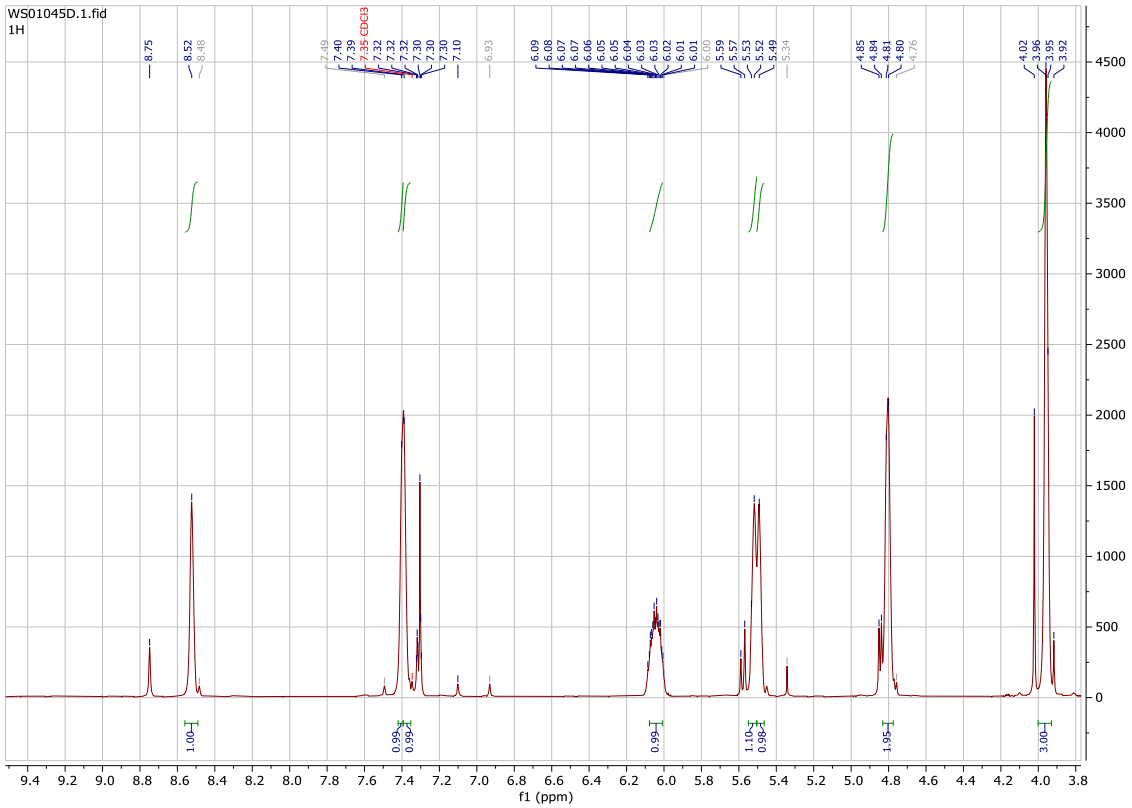
RMN ^1H (CD_3OD, TMS, 25 °C) : δ = 3,37 (s, 3H, OCH_3) ; 3,93 (s, 3H, N–CH_3) ; 4,36 (t, 2H, CH_2–α) ; 3,76 (t, 2H, CH_2–β) ; 7,46 (d, 1H, C5/H-5) ; 7,52 (d, 1H, C4/H-4) ; 8,70 (s, 1H, C2/H-2).

3. EMI-FSI

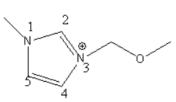
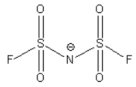
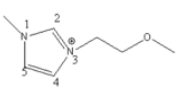
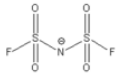
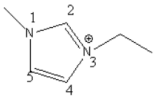
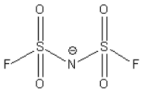
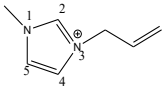
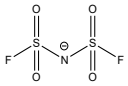


RMN ^{1}H (CD_3OD, TMS, 25 °C) : δ = 3,93 (s, 3H, N–CH_3) ; 4,27 (q, 2H, CH_2–α) ; 1,54 (t, 2H, CH_3–CH_2) ; 7,46 (d, 1H, C5/H-5) ; 7,52 à 7,53 (d, 1H, C4/H-4) ; 8,68 à 8,69 (s, 1H, C2/H-2).

4. AMIM-FSI

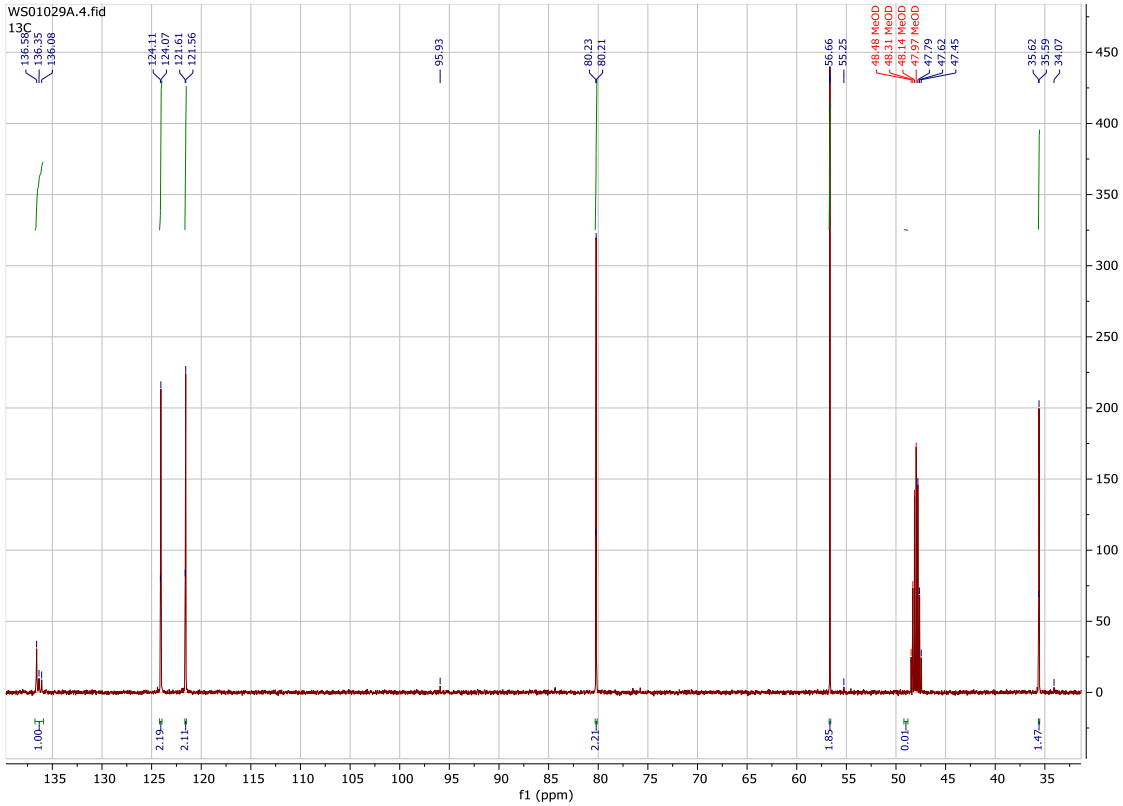


RMN ^{1}H ($CDCl_3$, TMS, 25 °C) : δ = 3,96 (s, 3H, N–CH_3) ; 4,80 (d, 2H, CH_2–α) ; 6,00 (m, 1H, CH vinylique) ; 5,52 (dd, 1H, =CH_2 (cis)) ; 5,49 (dd, 1H, =CH_2 (trans)) ; 7,39 (d, 1H, C5/H-5) ; 7,40 (d, 1H, C4/H-4) ; 8,52 (s, 1H, C2/H-2).

Spectre RMN		Déplacement chimique du proton (ppm)									
LI	**Position**	**N_1-CH_3**	**C_2/H-2**	**CH_2-α(N_3^+-CH_2)**	**C_4/H-4**	**C_5/H-5**	**O-CH_3**	**CH_2-O(β au N^+)**	**CH_3 de l'éthyle**	**CH vinylique de l'allyle**	**CH_2=CH**
		3,97	8,84	5,50	7,62	7,53	3,42	NA	NA	NA	NA
		3,93	8,70	4,36	7,52	7,46	3,37	3,76	NA	NA	NA
		3,92	8,69	4,27	7,52	7,46	NA	NA	1.64	NA	NA
		3,96	8,52	4,80	7,40	7,39	NA	NA	NA	6	**Cis**=5,52 **Trans**=5,49

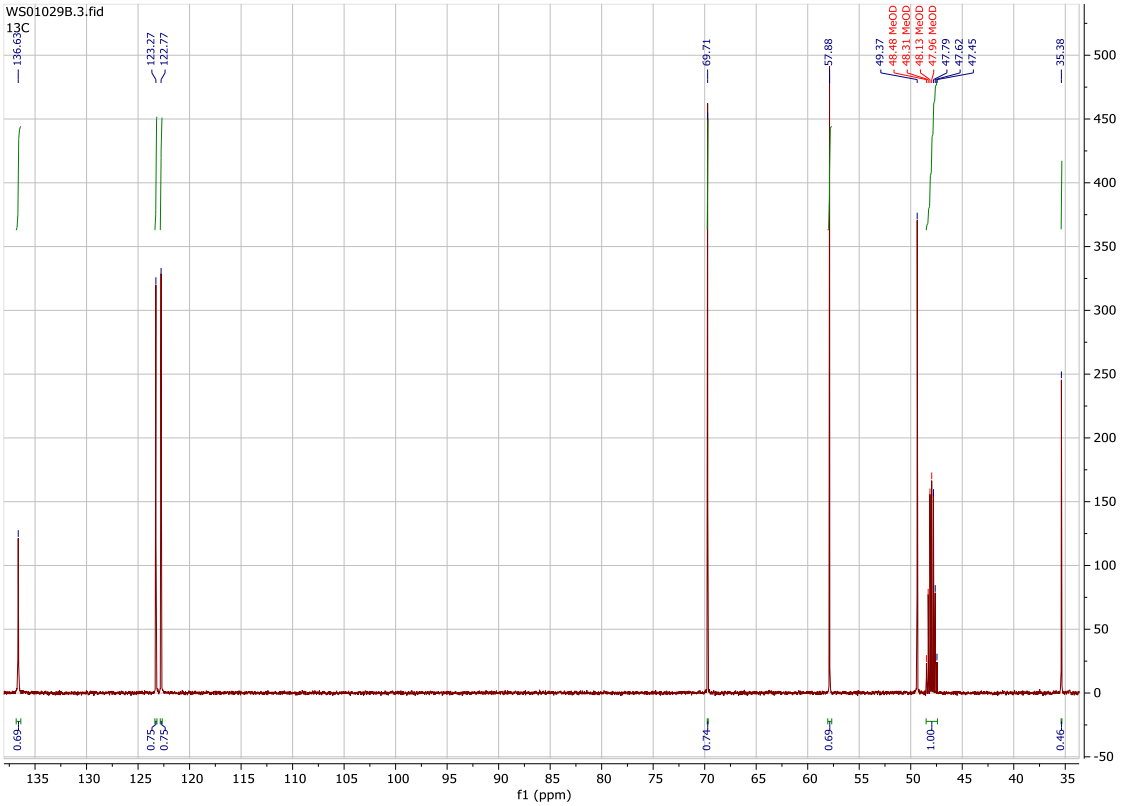
ANNEXE 2 : Spectres RMN ^{13}C des liquides ioniques

1. MIM_{1O1}-FSI



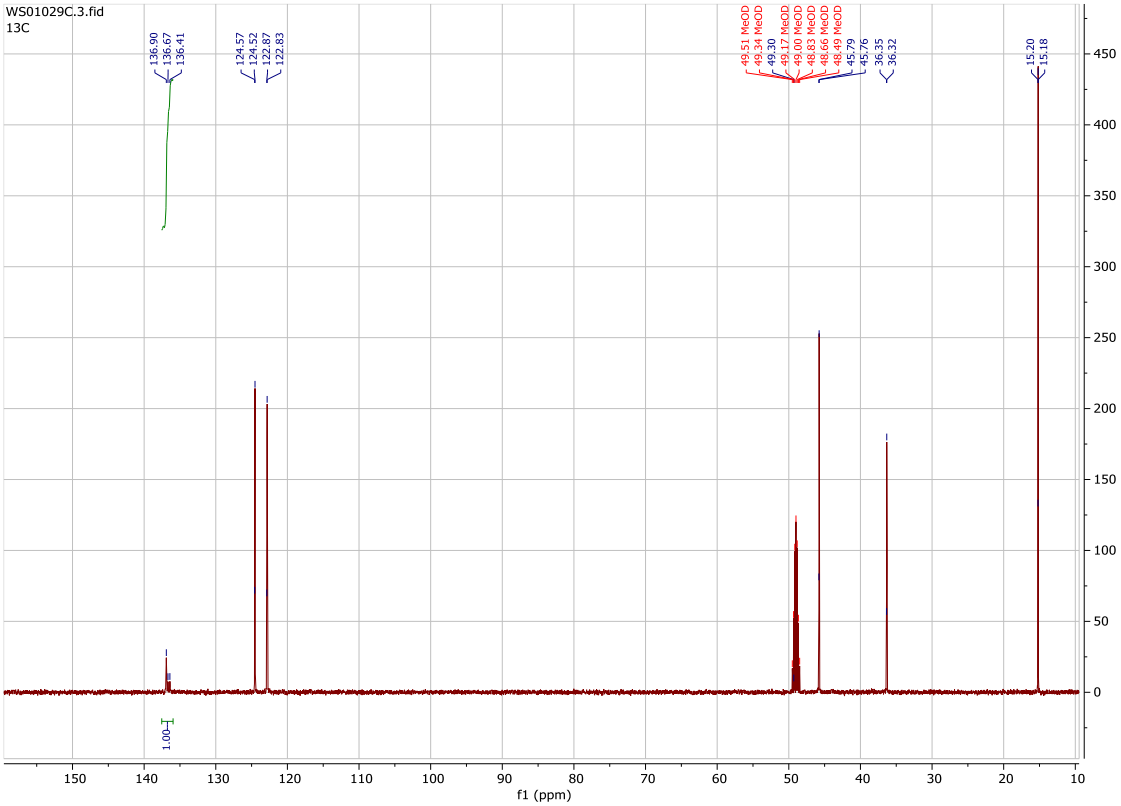
RMN ^{13}C : δ = 136,6 (C_2–CH) ; 124,1 (C_4–CH) ; 121,6 (C_5–CH) ; 47,8 (CH_2–N_3^+) ; 56,7 (O–CH_3) ; 35,6 (N_1–CH_3).

2. MIM_{2O1}-FSI



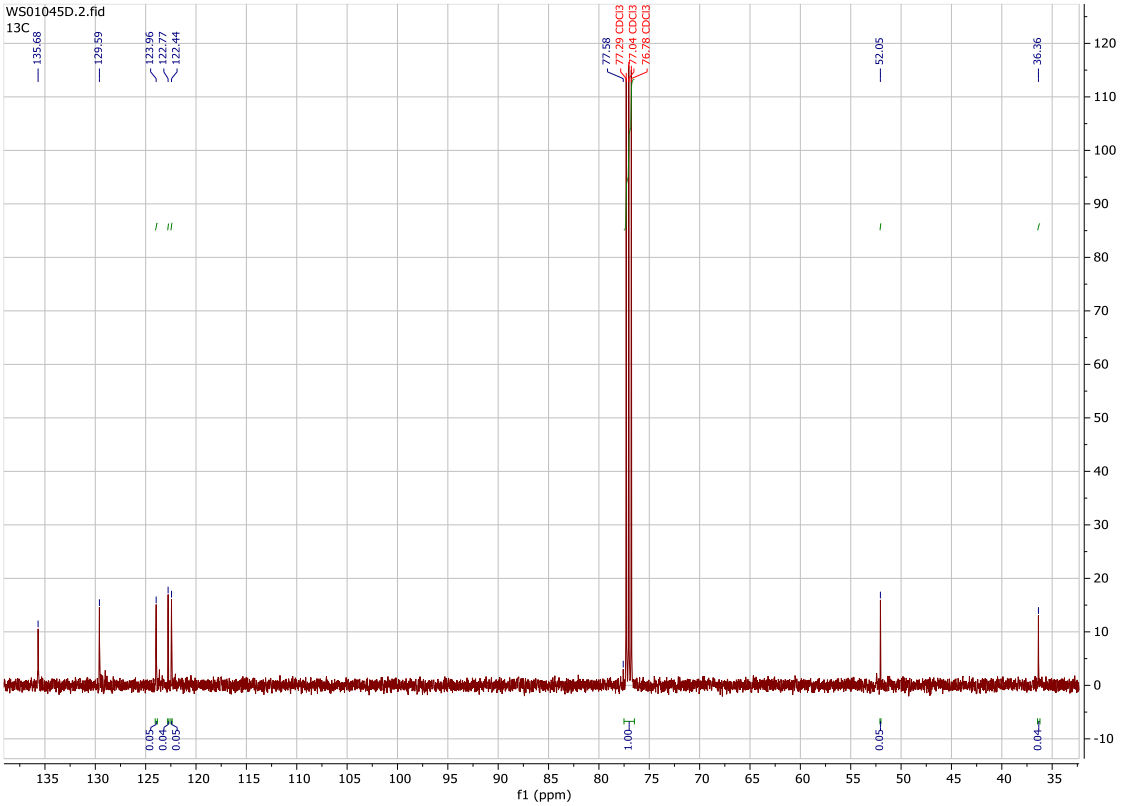
RMN ^{13}C : δ = 136,6 (C_2–CH) ; 123,3 (C_4–CH) ; 122,8 (C_5–CH) ; 49,4 (CH_2–N_3^+) ; 57,9 (O–CH_3) ; 35,4 (N_1–CH_3) ; 69,7 (O–CH_2).

3. EMI-FSI

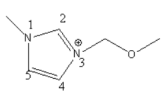
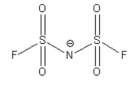
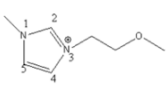
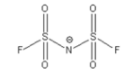
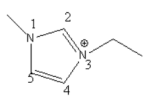
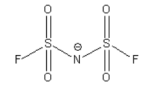
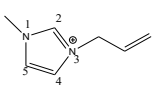
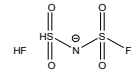


RMN ^{13}C : δ = 136,9 (C_2–CH) ; 124,5 (C_4–CH) ; 122,8 (C_5–CH) ; 45,8 (CH_2–N_3^+) ; 36,3 (N_1–CH_3) ; 15,2 (CH_3–CH_2).

4. AMIM-FSI

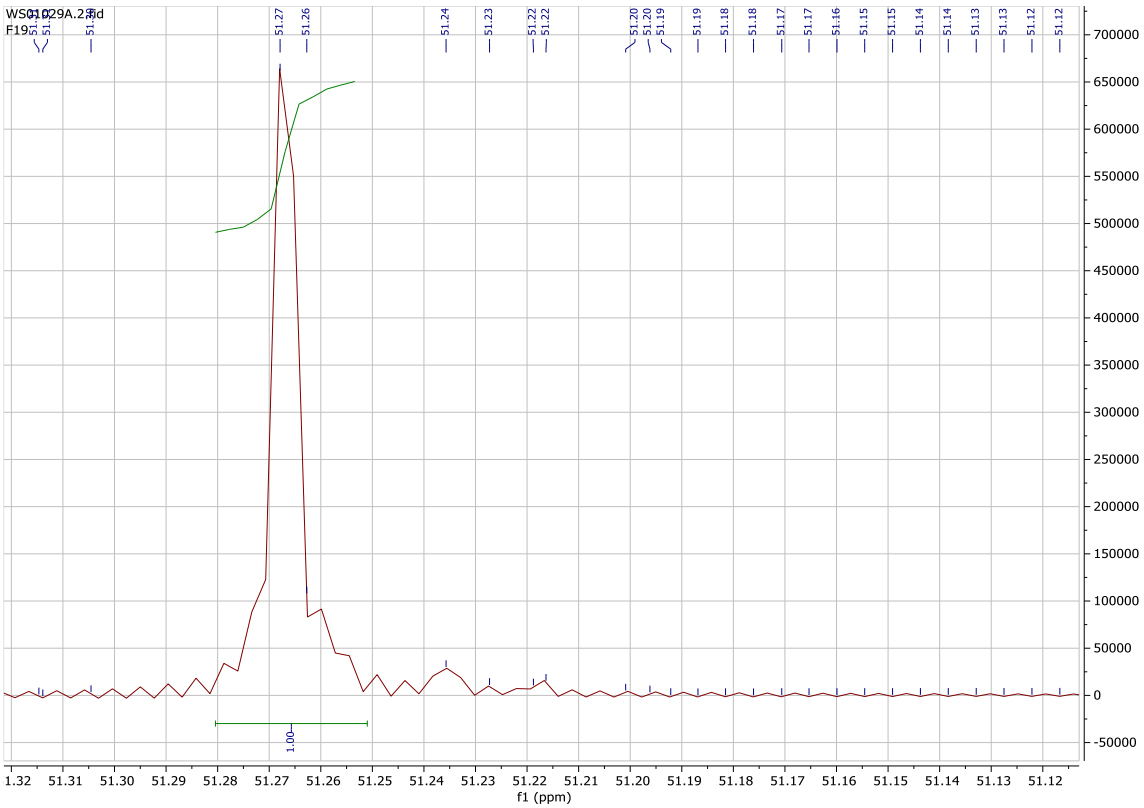


RMN ^{13}C : δ = 135,68 (C_2–CH) ; 123,96 (C_4–CH) ; 122,77 (C_5–CH) ; 52,05 (CH_2–N_3^+) ; 36,36 (N_1–CH_3) ; 129,59 (CH vinylique de l'allyle) ; 122,44 (=CH_2 terminal de l'allyle).

Spectre RMN		Déplacement chimique du Carbone 13 (ppm)									
LI Position		**C_2(CH)**	**C_4(CH)**	**C_5(CH)**	**N_1-CH_3**	**N_3^+-CH_2-**	**O-CH_3**	**O-CH_2**	**CH_3-CH_2**	**CH Vinylique de l'allyle**	**$=CH_2$(terminal de l'allyle)**
		136,6	124,1	121,6	35,6	47,8	56,7	NA	NA	NA	NA
		136,6	123,3	122,8	35,4	49,4	57,9	69,7	NA	NA	NA
		136,9	124,5	122,8	36,3	45,8	NA	NA	15,2	NA	NA
		135,68	123,96	122,77	36,36	52,05	NA	NA	NA	129,59	122,44

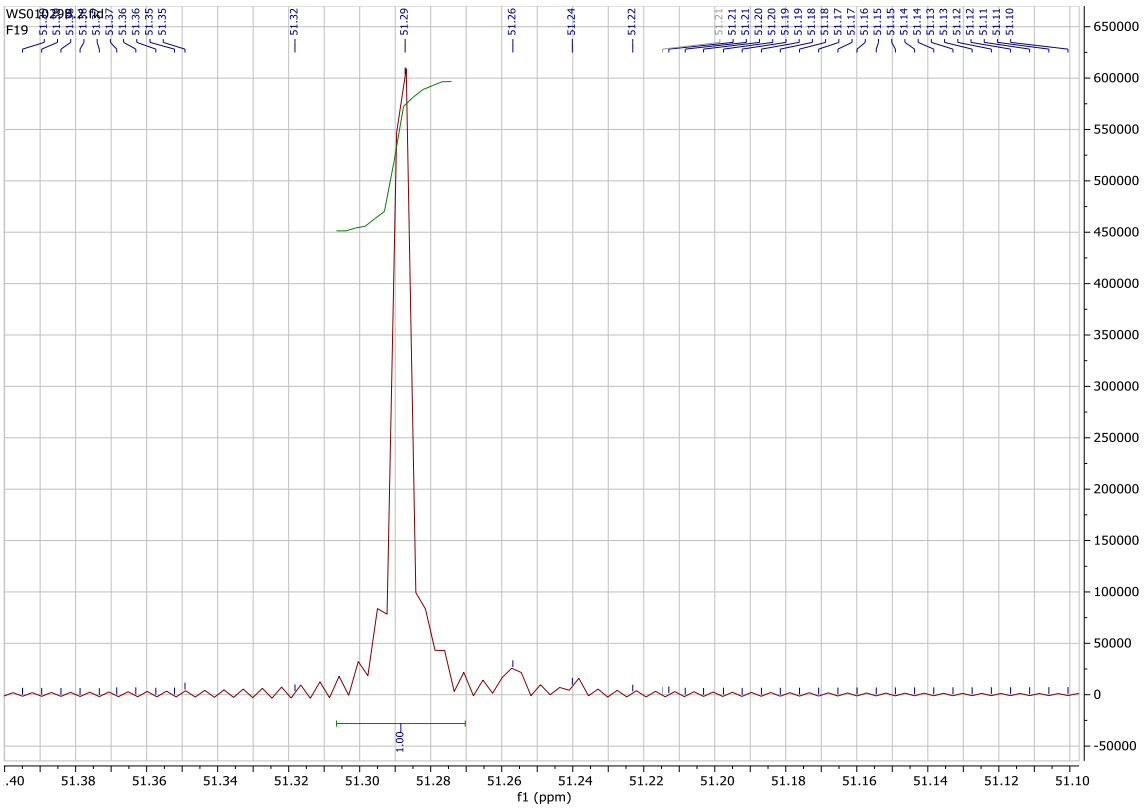
ANNEXE 3 : Spectres RMN ^{19}F des liquides ioniques

1. MIM_{1O1}-FSI



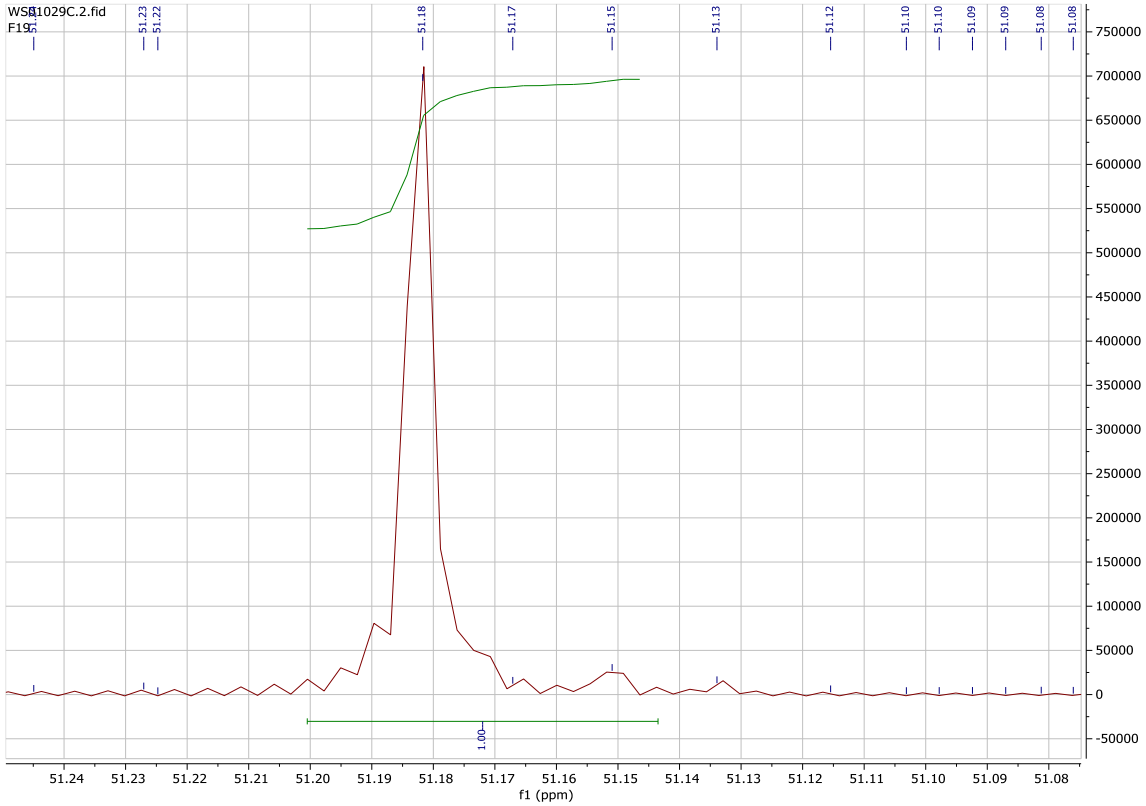
RMN ^{19}F (CD_3OD) : δ = 51,27 ppm (s, 2F, F).

2. MIM_{2O1}-FSI



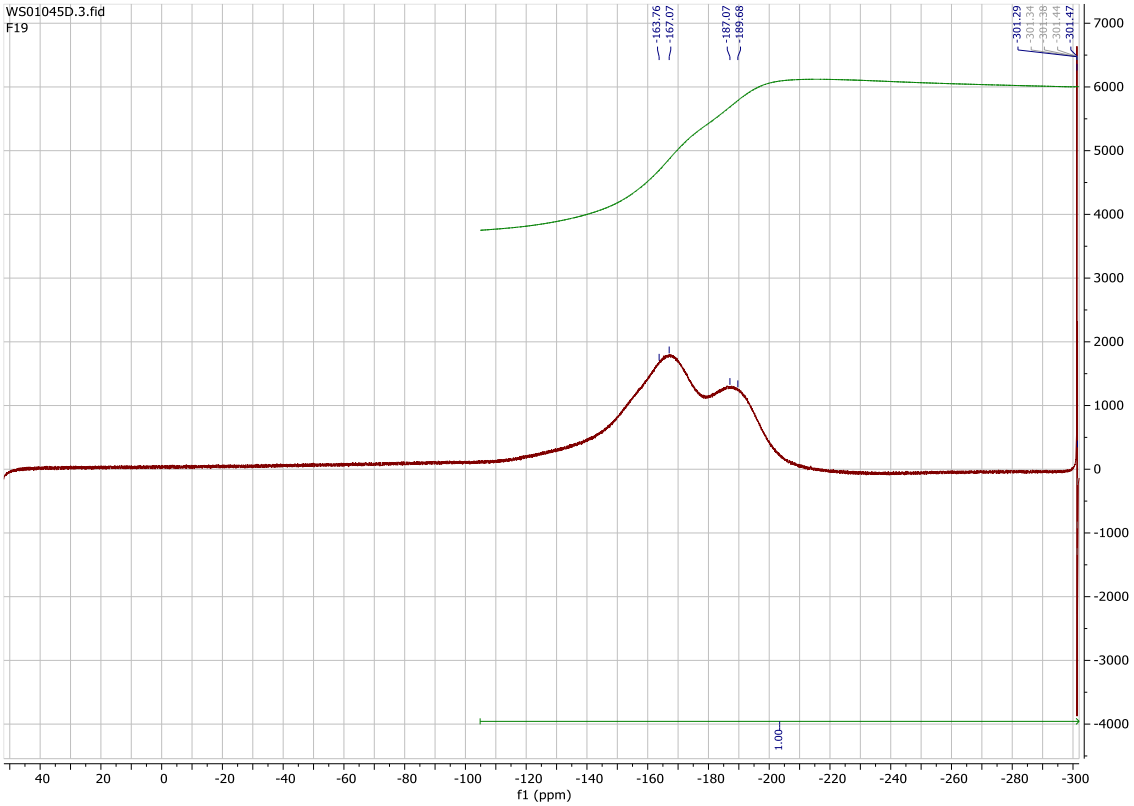
RMN ^{19}F (CD_3OD) : δ = 51,29 ppm (s, 2F, F).

3. EMI-FSI

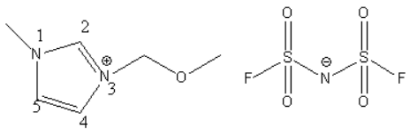
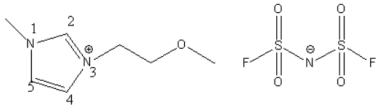
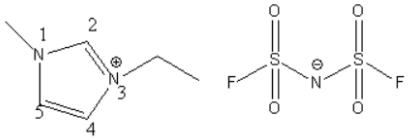
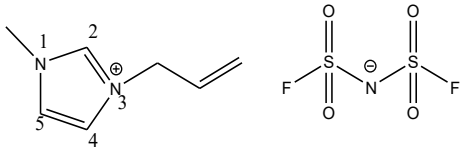


RMN ^{19}F (CD_3OD) : δ = 51,18 ppm (s, 2F, F).

4. AMIM-FSI



RMN ^{19}F ($CDCl_3$) : δ = −167,1 ppm (s, 1F, F) ; −187,1 ppm (s, 1F, F).

Spectre RMN		Déplacements chimiques en RMN ^{19}F (ppm)
LI	**Position**	F19
		51,27
		51,29
		51,18
		-187,1 -167,1

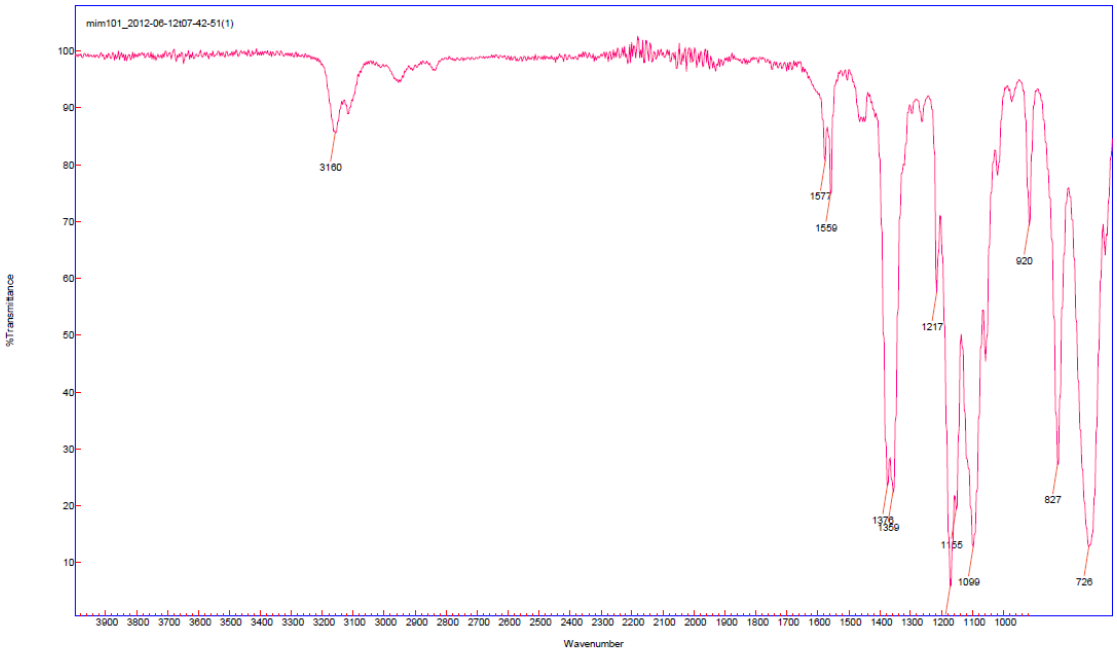
Remarque :

Le spectre RMN ^{19}F de l'AMIM-FSI, enregistré dans le $CDCl_3$, présente deux signaux principaux à $\delta = -167{,}1$ et $-187{,}1$ ppm. Contrairement aux autres liquides ioniques étudiés, dont les spectres ont été enregistrés dans le CD_3OD, l'AMIM-FSI a été analysé dans un solvant moins polaire. Cette différence de milieu pourrait influencer les interactions ioniques et l'environnement chimique des espèces fluorées en solution. Toutefois, les données RMN ^{19}F disponibles ne permettent pas d'attribuer définitivement les deux signaux à des conformères ou à des paires d'ions distinctes.

ANNEXE 4 : Spectres FTIR des liquides ioniques

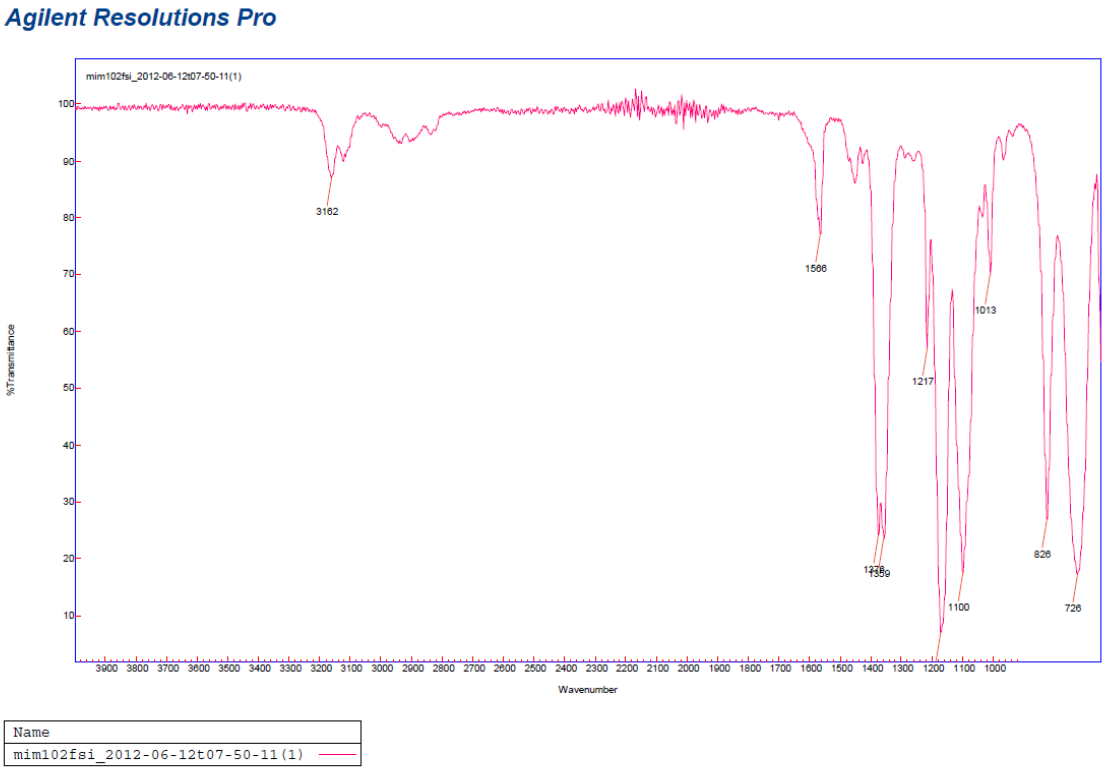
1. MIM_{101}-FSI

Agilent Resolutions Pro

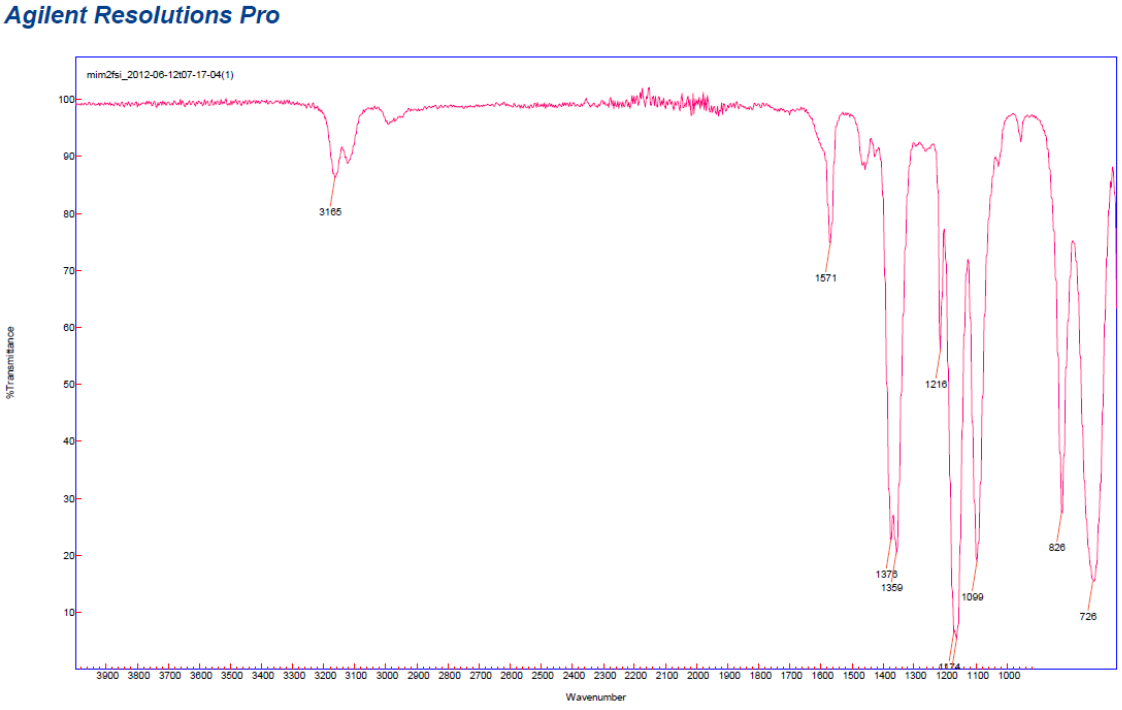


Name
mim101_2012-06-12t07-42-51(1)

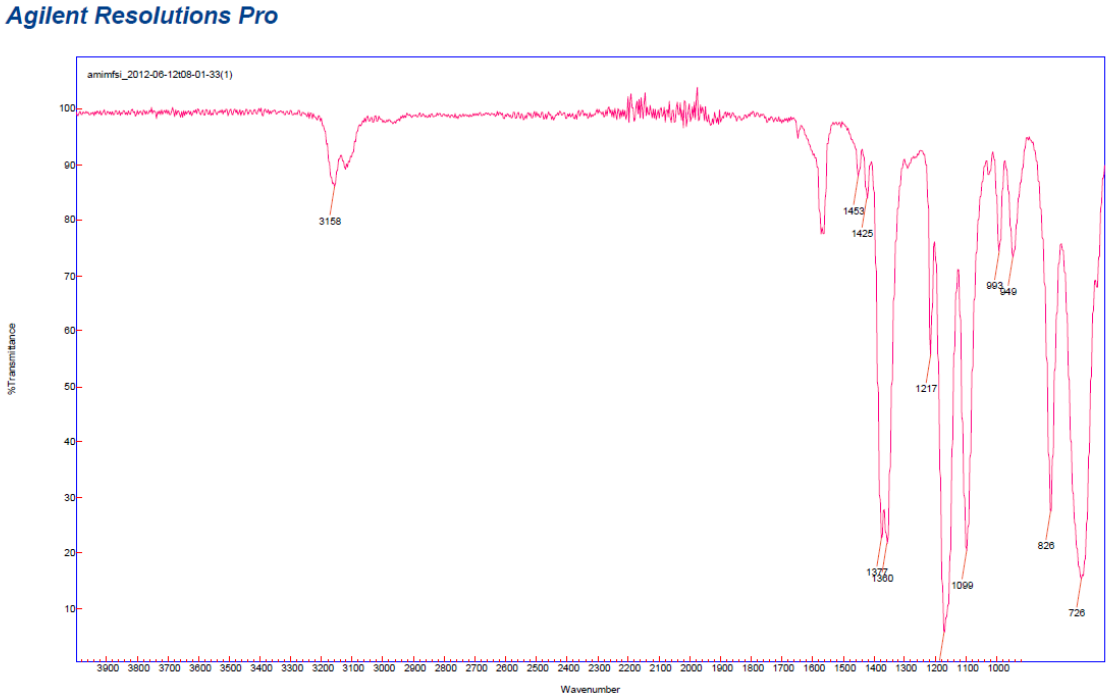
2. MIM_{2O1}-FSI


Agilent Resolutions Pro
mim102fsi_2012-06-12t07-50-11(1)
%Transmittance
Wavenumber
3162
1566
1359
1217
1100
1013
826
726
Name
mim102fsi_2012-06-12t07-50-11(1)

3. EMI-FSI


Agilent Resolutions Pro
mim2fsi_2012-06-12t07-17-04(1)
%Transmittance
Wavenumber
3165
1571
1378
1359
1216
1174
1099
826
726
Name
mim2fsi_2012-06-12t07-17-04(1)

4. AMIM-FSI


Agilent Resolutions Pro
amimfsi_2012-06-12t08-01-33(1)
%Transmittance
Wavenumber
3158
1453
1425
1377
1360
1217
1099
993
949
826
726
Name
amimfsi_2012-06-12t08-01-33(1)