

Université de Montréal

**Étude des propriétés de liquides ioniques protiques
en tant qu'électrolytes pour des supercapacités à base de dioxyde de ruthénium**

par

Laurence Mayrand-Provencher

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M. Sc.)
en chimie

Mars, 2010

© Laurence Mayrand-Provencher, 2010

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

**Étude des propriétés de liquides ioniques protiques
en tant qu'électrolytes pour des supercapacités à base de dioxyde de ruthénium**

présenté par :

Laurence Mayrand-Provencher

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Antonella Badia

présidente-rapporteuse

Dominic Rochefort

directeur de recherche

Jean-François Masson

membre du jury

Résumé

Ce mémoire portant sur le développement de liquides ioniques protiques à l'état liquide à température ambiante en tant qu'électrolytes pour des supercapacités faradiques à base de dioxyde de ruthénium est divisé en trois études distinctes. La première permet d'évaluer quelles propriétés de ces sels fondus doivent être optimisées pour cette application en utilisant les données recueillies avec une série de nouveaux liquides ioniques protiques constitués de l'acide trifluoroacétique et différentes bases hétérocycliques azotées. La seconde discute de l'effet d'impuretés colorées sur les propriétés des liquides ioniques ainsi que sur des aspects pratiques devant être pris en considération lors des synthèses. La troisième traite d'importantes relations structure–propriétés pour une série de liquides ioniques protiques ayant des cations du type pyridinium et différents anions. Dans leur ensemble, les travaux présentés devraient permettre une recherche plus efficace de liquides ioniques avec des propriétés désirables en vue d'application comme électrolyte dans le futur.

Mots clés : Liquide ionique protique, Pseudocapacitance, Supercapacité faradique, Dioxyde de ruthénium, Relation structure–propriété.

Abstract

This thesis on the development of room temperature protic ionic liquids as electrolytes in ruthenium-dioxide based faradaic supercapacitors consists of three separate studies. The first one establishes which properties of molten salts need to be optimized for this application by using the data obtained from the analysis of a series of protic ionic liquids composed of trifluoroacetic acid and N-heterocyclic bases. The second study elaborates on the effect of colored impurities on the properties of ionic liquids and also reports practical aspects which need to be accounted for during their synthesis. The third study focuses on important structure–property relationships for a series of protic ionic liquids with pyridinium cations and various anions. Altogether, the results presented in here should allow a more efficient design of ionic liquids with desirable properties for application as electrolytes in the future.

Keywords : Protic ionic liquid, Pseudocapacitance, Faradaic supercapacitor, Ruthenium dioxide, Structure–property relationship.

Table des matières

Résumé	i
Abstract	ii
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	xiv
Liste des abréviations	xv
Remerciements.....	xviii
Chapitre 1 : Introduction.....	1
1.1. Le stockage d'énergie.....	1
1.1.1. Généralités	1
1.1.2. Les supercapacités	3
1.1.2.1. Applications	3
1.1.2.2. Supercapacités de double couche électrique.....	4
1.1.2.3. Supercapacités impliquant la pseudocapacitance	7
1.2. Les liquides ioniques.....	10
1.2.1. Généralités	10
1.2.2. Définition.....	11
1.2.3. Deux types de liquides ioniques	11
1.2.4. Des liquides sur mesure.....	12
1.2.5. Point de fusion	12
1.2.6. Transition vitreuse	14
1.2.7. Viscosité et conductivité ionique.....	15
1.2.7.1. Définitions.....	15
1.2.7.2. Relations avec la structure	16
1.2.7.3. Effet de la température.....	17
1.2.8. Domaine de stabilité électrochimique	18
1.2.9. Point d'ébullition et stabilité thermique	18

1.2.10. Autres applications	19
1.3. Objectifs de l'étude et approche choisie	20
Chapitre 2 : Matériel et méthodes	23
2.1. Détermination de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance électrochimique	23
2.1.1. Introduction.....	23
2.1.2. Description et principes de la méthode.....	24
2.1.3. Montage	31
2.2. Évaluation de la fenêtre de potentiel, de la capacitance et de la charge spécifique par voltampérométrie cyclique	32
2.2.1. Principes généraux.....	32
2.2.2. Quelques applications.....	36
2.2.2.1. Domaine de stabilité électrochimique d'électrolytes.....	36
2.2.2.2. Capacitance spécifique et charge spécifique.....	37
2.3. Détermination de la température de transition vitreuse par calorimétrie différentielle à balayage	41
2.3.1. Principes	41
2.3.2. Conditions expérimentales.....	42
2.4. Détermination de la masse volumique et de la viscosité dynamique	43
2.4.1. Masse volumique.....	43
2.4.2. Viscosité dynamique.....	44
2.5. Évaluation du contenu en eau par le titrage de Karl-Fischer	44
2.5.1. Principes	44
2.5.1. Considérations expérimentales.....	46
Chapitre 3 : Influence de la conductivité et de la viscosité de liquides ioniques protiques utilisés comme électrolytes sur la pseudocapacitance d'électrodes de RuO₂	47
3.1. Avant-propos.....	47
3.2. Article 1 : Influence of the Conductivity and Viscosity of Protic Ionic Liquids Electrolytes on the Pseudocapacitance of RuO ₂ Electrodes.....	48

Abstract.....	49
1. Introduction.....	50
2. Experimental Section.....	52
2.1. Materials.....	52
2.2. Ionic Liquids Synthesis.....	53
2.3. Ionic Conductivity.....	53
2.4. Dynamic Viscosity.....	53
2.5. RuO ₂ Film Electrode Preparation by the Thermal Decomposition Process.....	54
2.6. Specific Capacitance.....	54
2.7. Glass Transition Temperatures.....	55
2.8. Purity.....	55
3. Results and Discussion.....	55
3.1. Physicochemical Properties of the PILs.....	55
3.2. Pseudocapacitive Behavior of RuO ₂ in PILs.....	63
4. Conclusion.....	70
Acknowledgements.....	71
References.....	71
Chapitre 4 : Origine et effet des impuretés dans les liquides ioniques protiques constitués de 2-méthylpyridine et d'acide trifluoroacétique en vue d'applications en électrochimie.....	74
4.1. Avant-propos.....	74
4.2. Article 2 : Origin and Effect of Impurities in Protic Ionic Liquids Based on 2-Methylpyridine and Trifluoroacetic Acid for Applications in Electrochemistry.....	75
Abstract.....	76
1. Introduction.....	77
2. Experimental Section.....	79
2.1. Materials.....	79
2.2. Ionic Liquids Preparation.....	79
2.3. Ionic Conductivity.....	79
2.4. Dynamic Viscosity.....	80
2.5. Electrochemical Measurements.....	80

2.6. Chemical Purity.....	80
2.7. Optical Purity	81
3. Results and Discussion	81
3.1. Origin of Impurities	81
3.2. Synthesis Yields.....	84
3.2. Properties of Purified PILs.....	86
3.2. Properties of Purified PILs.....	93
4. Conclusion	94
Acknowledgements.....	95
References.....	95
Chapitre 5 : Liquides ioniques protiques avec cations du type pyridinium comme électrolytes pour des supercapacités de RuO₂	97
5.1. Avant-propos.....	97
5.2. Article 3 : Pyridinium-Based Protic Ionic Liquids as Electrolytes for RuO ₂ Electrochemical Capacitors.....	98
Abstract.....	99
1. Introduction.....	100
2. Experimental Section.....	102
2.1. Materials.....	102
2.2. Ionic Liquids Synthesis.....	102
2.3. Ionic Conductivity.....	103
2.4. Dynamic Viscosity.....	103
2.5. Preparation of the Thermal RuO ₂ Film Electrode.....	103
2.6. Electrochemical Measurements	104
2.7. Glass Transition Temperature.....	104
2.8. Chemical Purity.....	105
2.9. Optical Purity	105
2.10. Water Content	105
3. Results and Discussion	105
3.1. Physicochemical Properties and Phase Transitions of the PILs	105
3.2. Pseudocapacitive Behavior of RuO ₂ in PILs	115

4. Conclusion	120
Acknowledgements.....	121
References.....	121
Appendix A: Supplementary Data.....	124
Chapitre 6 : Conclusion	126
6.1. Conclusions générales	126
6.2. Travaux futurs	127
Références	129

Liste des figures

Figure 1.1.	Diagramme de Ragone pour diverses catégories de dispositifs de stockage et de conversion d'énergie.	2
Figure 1.2.	Schéma d'une supercapacité à double couche à base de carbone.	5
Figure 1.3.	Structure du cation EMI ⁺	13
Figure 1.4.	Possibilités d'utilisations commerciales futures pour les liquides ioniques.	20
Figure 2.1.	Courant de réponse obtenu pour une perturbation sinusoïdale à une fréquence angulaire ω	25
Figure 2.2.	Vecteurs tournants donnés pour (a) une résistance idéale, (b) une capacité idéale et (c) une résistance ainsi qu'une capacité idéale en série.	27
Figure 2.3.	Diagramme de Nyquist pour une résistance et une capacité idéale en série.	29
Figure 2.4.	Circuit équivalent pour une cellule électrochimique simple comprenant deux électrodes de même nature et où l'impédance de Warburg (un type de résistance au transfert de masse) est négligeable par rapport à R_{CT}	29
Figure 2.5.	Diagramme de Nyquist obtenu à 25.0 °C entre 10^{-1} et 10^5 Hz avec une perturbation de valeur efficace de 10 mV autour du potentiel de circuit ouvert pour une solution aqueuse de KCl 0.117 M. Une cellule de conductivité Orion (modèle 018012) comprenant deux électrodes platinisées a été utilisée avec un potentiostat équipé d'un générateur de fréquences provenant de <i>Princeton Applied Research</i> (modèle PARSTAT 2273). L'encadré correspond à un agrandissement de la section de la courbe obtenue à de hautes fréquences angulaires.	30

- Figure 2.6.** Cellule de conductivité à faible volume du fabricant Orion (modèle 018012) comprenant deux électrodes platinisées.31
- Figure 2.7.** Potentiel appliqué en fonction du temps pour une expérience de voltampérométrie cyclique comprenant n cycles.32
- Figure 2.8.** Voltampérogramme pour un couple redox O/R baignant dans un électrolyte concentré. La flèche à gauche indique la direction du balayage.33
- Figure 2.9.** Voltampérogramme obtenu à 5 mV s^{-1} pour quatre différentes électrodes de carbones nanoporeux avec une électrode auxiliaire constituée d'un disque de graphite et avec le 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate comme électrolyte.34
- Figure 2.10.** Schéma illustrant l'effet d'accumulation du courant pseudocapacitif (i_1 , i_2 et i_3) généré par trois réactions d'oxydation successives sur le courant total obtenu (I).35
- Figure 2.11.** Schéma du montage utilisé pour la détermination de la fenêtre de potentiel des électrolytes étudiés. La cellule électrochimique utilisée était une cellule de verre de faible volume en forme de cœur fabriquée par Cédric Ginart à l'atelier de soufflage de verre de l'Université de Montréal.36
- Figure 2.12.** Voltampérogramme obtenu à 10 mV s^{-1} permettant d'effectuer la détermination graphique de la fenêtre de potentiel de l'électrolyte 2-EtPy:TFA (1:2) avec une électrode de travail de Pt. Les données sont fournies pour le 4^e cycle et l'électrode de quasi-référence utilisée est un fil d'argent (AgQRE).37
- Figure 2.13.** Schéma des montages utilisés pour la détermination de la capacitance spécifique et de la charge spécifique avec une solution aqueuse de H_2SO_4 0.1 M. Les montages qui ont été utilisés pour les mesures avec les liquides ioniques comme électrolytes sont équivalents à ceux

- présentés ici à l'exception près qu'un fil d'argent a été utilisé comme quasi-référence pour éviter toute contamination possible avec de l'eau.39
- Figure 2.14.** Voltampérogramme obtenu à 10 mV s^{-1} pour une électrode de RuO_2 préparée thermiquement avec un dépôt de 2.8 mg cm^{-2} et immergée dans une solution aqueuse de H_2SO_4 0.1 M . Les données fournies sont celles obtenues au 10^{e} cycle.40
- Figure 2.15.** Schéma d'un appareil DSC à flux de chaleur et exemple de thermogramme qu'il permet d'obtenir.42
- Figure 2.16.** Détermination de la T_g à partir du thermogramme DSC obtenu à $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ pour une capsule d'aluminium hermétique contenant le 2-PhPy:TFA (1:2).43
- Figure 2.17.** Schéma représentant la cellule électrochimique d'un titreur de Karl-Fischer coulométrique.45
- Figure 3.1.** Structure of 2-methylpyrazine (a), 3-methylpyrazole (b), 3-methylpyridazine (c), 2-methylpyridine (d) and 4-methylpyrimidine (e).56
- Figure 3.2.** Arrhenius plot for the protic ionic liquids and a KCl 0.01 m aqueous solution. No thermocouple was available for the exact temperature determination in the conductivity cell for the ionic liquids marked with an asterisk. The data for the KCl solution were obtained from the literature and the $E_{a\sigma}$ calculated from these values is 14.7 kJ mol^{-1} . The interval between each measurement was about $5 \text{ }^\circ\text{C}$ and the temperature range used was approximately from -15 to $75 \text{ }^\circ\text{C}$59
- Figure 3.3.** VTF plot obtained for the studied PILs. No thermocouple was available for the exact temperature determination in the conductivity cell for the ionic liquids marked with an asterisk.61

- Figure 3.4.** Walden plot for the different protic ionic liquids obtained from the conductivity and viscosity measured at 27.0 °C. The ideal line, where the liquid can be well represented as an ensemble of independent ions, is given by the line for a KCl aqueous solution.62
- Figure 3.5.** Cyclic voltammogram obtained for the various ILs and the 0.1 M H₂SO₄ aqueous solution. All data are given for the 10th cycle gathered at 10 mV s⁻¹ using a thermally-prepared RuO₂ electrode with a loading of 2.8 mg cm⁻². The potentials are given vs. AgQRE for ILs and vs. Ag/AgCl for the aqueous solution.....66
- Figure 3.6.** Dependency of the protic ionic liquid electrolytes conductivity on the specific capacitance of a RuO₂ electrode.....68
- Figure 3.7.** Specific capacitance as a function of cycling obtained for 3-methylpyridazine:TFA (1:2) and for a H₂SO₄ 0.1 M aqueous solution. The same thermally prepared RuO₂ electrode (geometric area exposed = 1 cm²) with a loading of 1.9 mg cm⁻² was used for all measurements.69
- Figure 4.1.** Comparison of the UV-vis spectra obtained for 2-MePy:TFA (1:2) with different conditions during the addition step. 100 μL of the samples was diluted in 900 μL of ACN.83
- Figure 4.2.** Thermally generated coloration of 2-methylpyridine and TFA. 100 μL of the samples was diluted in 900 μL of ACN. 2-MePy and TFA were heated at 85 °C for 72 h under atmospheric conditions.84
- Figure 4.3.** Comparison of the UV-vis spectra obtained for (a) 2-MePy:TFA (1:1) and (b) 2-MePy:TFA (1:2) after different treatments. The main plots are for 100 μL of PILs diluted in 900 μL of ACN while the insets are given for the pure PILs. Similar spectra were obtained for the upscaled syntheses of the PILs except that no peak at 488 nm was observed for the 1:2 ratio.....88

- Figure 4.4.** ^1H NMR spectra obtained for (a) the heated 2-MePy:TFA (1:2) and (b) the residue of its distillation. A 300 MHz apparatus was used and the samples were diluted in CDCl_3 89
- Figure 4.5.** Density as a function of the mole fraction of TFA in different mixtures obtained immediately after the addition step. Densities are given with their confidence interval (95%) except for pure 2-MePy and TFA, for which the values were obtained from the supplier. The yields during the additive process obtained for the 2:1 and 1:3 base:acid ratio were respectively of 98.0% and 97.7%. The yields for the 1:1 and 1:2 ratios are given for the non-heated, upscaled PILs in Table IV.1. 90
- Figure 4.6.** Cyclic voltammogram obtained at 50 mV s^{-1} (a) on Pt and (b) on GC for 2-methylpyridine:TFA (1:1) before and after its distillation. The curves present the 4th scan although the electrochemical behavior was identical in all scans. 92
- Figure 5.1.** Structure of the bases and acids used given with their corresponding abbreviation (Py = pyridine, TFA = trifluoroacetic acid, Tf = trifluoromethanesulfonic acid, Fm = formic acid). 106
- Figure 5.2.** Walden plot for the studied PILs obtained from the conductivity and viscosity measured at $27.0 \text{ }^\circ\text{C}$. The ideal line is given by a 1 M KCl aqueous solution in which the behavior of independent ions is followed. The “+” and “×” represents respectively PILs of the 1:1 and 1:2 base:acid ratios. 110
- Figure 5.3.** Arrhenius plots for the PILs and a KCl 0.01 m aqueous solution. The data for the KCl solution were obtained from the literature.³⁴ Measurements were done at an interval of $5 \text{ }^\circ\text{C}$ from 17 to $82 \text{ }^\circ\text{C}$. The R^2 's obtained for the fittings ranged from 0.9881 to 0.9970. 111

- Figure 5.4.** VTF plots obtained for the studied PILs. The R^2 's obtained for the fittings were greater or equal than 0.9994 in all cases..... 113
- Figure 5.5.** (a) Effect of the anion used and (b) effect of the cation's alkyl chain length on the cyclic voltammograms obtained for various PILs. All data are given for the 20th cycle gathered at 10 mV s^{-1} using the same thermally prepared RuO_2 electrode with a loading of 1.2 mg cm^{-2} (geometric area = 1 cm^2)..... 116
- Figure 5.6.** Capacitance as a function of sweep rate obtained on the RuO_2 thermal electrode for H_2SO_4 0.1 M and for PILs having cations of substituents with different alkyl chain length. The C_s were calculated from the negative current section of the voltammograms from 0.6 to 0.2 V (3rd scan). The small variations in the C_s obtained at 10 mV s^{-1} in comparison to those reported in Table V.1 are attributed to the different data acquisition conditions..... 120
- Figure 5.S1.** Nyquist plot obtained at 27.0 °C for 2-MePy:TFA (1:2) by scanning from 10^{-1} to 10^5 Hz around open circuit potential and with a perturbation amplitude of 10.0 mV rms. 124
- Figure 5.S2.** Scanning electron microscopy images of the thermally-prepared RuO_2 electrode obtained using a JEOL scanning microscope (model JSM-840A). 125

Liste des tableaux

Tableau I.1.	Exemples d'applications futures et actuelles des supercapacités.....	4
Tableau I.2.	Points de fusion d'une série de liquides ioniques avec le cation EMI ⁺	14
Tableau I.3.	Viscosités dynamiques et conductivités spécifiques obtenues avec des cations comprenant un substituant constitué de chaînes alkyles de différentes longueurs.....	17
Table III.1.	Physicochemical properties of the studied ionic liquids.....	57
Table IV.1.	Physicochemical properties of the studied ionic liquids under different preparative conditions.....	85
Table V.1.	Physicochemical properties of the studied liquids and electrochemical data obtained by CV while using them as electrolytes with a thermally prepared RuO ₂ electrode.....	107
Table V.2.	Water content, glass transition temperature, electrochemical stability, and miscellaneous data for the studied PILs.....	108

Liste des abréviations

* Les abréviations utilisées dans une seule langue sont définies pour cette langue uniquement tandis que celles utilisées en français et en anglais sont définies dans cet ordre respectif et séparées par une barre oblique. Par souci d'alléger la lecture, les mêmes abréviations sont généralement utilisées en anglais et en français.

ΔE : Plage de potentiels utilisée pour l'intégration

ΔpK_a : Difference in pK_a between the constituents

ΔT : Différence de température

Φ : Déphasage

η : Viscosité dynamique / Dynamic viscosity

Λ : Conductivité équivalente / Equivalent conductivity

ν : Viscosité cinématique / Kinematic viscosity

ρ : Masse volumique / Density

σ : Conductivité spécifique / Specific conductivity

ω : Fréquence angulaire

A : Aire

ACN : Acetonitrile

AgQRE : Électrode de quasi-référence d'argent / Ag wire quasi-reference electrode

AIL : Liquide ionique aprotique / Aprotic ionic liquid

ASTM : American Society for Testing and Materials

ATR : Attenuated total reflectance

BAS : Bioanalytical Systems

BMI-BF₄ : 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

BMIM-PF₆ : 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate

C : Capacitance

C_{DL} : Capacitance de double couche

CI : Confidence interval

cP : Centipoise

C_p : Capacité calorifique
 C_s : Capacitance spécifique / Specific capacitance
CV : Voltampérométrie cyclique / Cyclic voltammetry
DSC : Calorimétrie différentielle à balayage
 $E_{a\eta}$: Énergie d'activation de la viscosité
 $E_{a\sigma}$: Énergie d'activation de la conductivité / Activation energy for the conductivity
EC : Supercapacité / Electrochemical capacitor
EDLC : Supercapacité de double couche électrique
EMI⁺ : 1-Éthyl-3-méthylimidazolium
EMI-BF₄ : 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
ESI-TOF-MS : Electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry
ESR : Résistance équivalente en série
2-EtPy : 2-Éthylpyridine / 2-Ethylpyridine
3-EtPy : 3-Ethylpyridine
4-EtPy : 4-Ethylpyridine
EV : Véhicule électrique / Electrical vehicle
Fm : Acide formique / Formic acid
GC : Glassy carbon
GES : Gaz à effet de serre
IL : Liquide ionique / Ionic liquid
 K_{Cell} : Constante de cellule
2-MePy : 2-Methylpyridine
3-MePy : 3-Methylpyridine
4-MePy : 4-Methylpyridine
NHE : Électrode normal d'hydrogène / Normal hydrogen electrode
NMR : Résonance magnétique nucléaire / Nuclear magnetic resonance
P : Puissance maximale
2-PentylPy : 2-Pentylpyridine
2-PhPy : 2-Phenylpyridine
PIL : Liquide ionique protique / Protic ionic liquid

PMI-BF₄ : 1-Pentyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

Py : Pyridine

Q : Charge

Q_s : Charge spécifique / Specific charge

R² : Coefficient de détermination / Coefficient of determination

R_{CT} : Résistance de polarisation due au transfert de charge

rms : Root mean square

R_s : Résistance de la solution / Solution resistance

RT : Room temperature

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

T₀ : Température de transition vitreuse idéale / Ideal glass transition temperature

Tf : Acide trifluorométhanesulfonique / Trifluoromethanesulfonic acid

T_g : Température de transition vitreuse / Glass transition temperature

TFA : Acide trifluoroacétique / Trifluoroacetic acid

U : Domaine de potentiel d'utilisation

v : Vitesse de balayage / Sweeping rate

V_e : Volume équivalent / Equivalent volume

VTF : Vogel-Tamman-Fulcher

W : Énergie maximale stockée

X_C : Réactance capacitive

Z : Impédance

Z_{Im} : Portion imaginaire de l'impédance / Imaginary part of the impedance

Z_{Re} : Portion réelle de l'impédance / Real part of the impedance

Remerciements

Je voudrais d'abord remercier mon directeur de recherche, le Pr. Dominic Rochefort, pour avoir permis mon épanouissement sur le plan professionnel et pour ses avis précieux donnés tout au long de ma maîtrise. Je le remercie également pour les multiples opportunités qu'il m'a offertes de participer à des conférences qui ont grandement contribué à ma formation.

J'aimerais aussi remercier l'ensemble du groupe Rochefort pour son soutien, mais aussi plus spécifiquement à Mathieu Hébert, doctorant et collègue exemplaire dont les conseils m'ont été d'une grande utilité à plusieurs reprises. De plus, je tiens à remercier Sixian Lin et Déborah Lazzerini pour s'être intéressés à mon projet et pour leurs contributions significatives à son avancement par le biais des travaux réalisés lors de leurs stages d'été.

Je remercie également le personnel de soutien du département de chimie de l'Université de Montréal pour leur support dans que se soit par le prêt de matériel, les conseils donnés, les formations offertes, les analyses effectuées ou la conception de matériel. Je tiens aussi à remercier le Pr. Waldron et le Pr. MacNeil ainsi que leurs groupes de recherche pour l'aide qu'ils m'ont offerts.

Je voudrais aussi remercier le Fonds de recherche sur la nature et les technologies (FQRNT) et la Faculté des études supérieures et postdoctorales (FESP) de l'Université de Montréal pour leur soutien financier respectivement par l'entremise d'une bourse de maîtrise en recherche (B1) et d'une bourse Sony. Je tiens également à remercier le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) pour ses subventions à la recherche.

Finalement, j'aimerais exprimer ma reconnaissance envers ma famille ainsi que mes amis pour m'avoir encouragé et soutenu sur l'ensemble de mon parcours.

Chapitre 1 : Introduction

1.1. Le stockage d'énergie

1.1.1. Généralités

À l'échelle mondiale, une somme d'efforts considérables est consacrée à la limitation des émissions en gaz à effet de serre (GES). La présence grandissante de ces gaz dans l'atmosphère est un problème d'importance puisqu'ils contribuent à l'échauffement de la Terre en absorbant les radiations thermiques qui en proviennent, empêchant ainsi leur réémission dans l'espace. Dans ce contexte, le développement de technologies qui peuvent être alimentées avec des sources d'énergie renouvelable est d'un grand intérêt.

Un des secteurs de l'économie dont une réduction des émissions de GES aurait l'un des impacts des plus marqués est celui du transport, qui est responsable d'une part importante des GES provenant de l'activité humaine. Le remplacement progressif de la cohorte de véhicules présentement en circulation par des véhicules hybrides ainsi que des véhicules électriques (EVs) semble donc être une option viable pour atteindre des cibles de réduction d'émissions importantes. De surcroît, un usage plus répandu de ces véhicules favoriserait une réduction de la dépendance mondiale envers les énergies fossiles, qui sont reconnues comme étant disponibles en quantité limitée et dont les réserves s'amenuisent.

Au Canada, le remplacement par des EVs des véhicules équipés de moteurs à combustion interne, qui représentent la grande majorité des véhicules utilisés, pourrait permettre une réduction substantielle d'approximativement 85 % des émissions leur étant attribuées.¹ Cette diminution pourrait être de l'ordre de 98 % au Québec, en Colombie-Britannique et au Manitoba, où l'énergie disponible est en majorité hydro-électrique, et environ de 45 % en Alberta, où la production d'électricité est principalement basée sur la combustion du charbon. Pour les autres provinces canadiennes, la diminution obtenue serait comprise quelque part entre ces deux valeurs. Ainsi, même pour les régions dont l'électricité provient de sources très

polluantes, une diminution appréciable des GES émis pourrait être obtenue avec un usage accru de véhicules électriques.

Toutefois, pouvoir produire des EVs avec des performances équivalentes aux véhicules à combustion (autonomie, vitesse maximale, accélération, etc.) tout en les vendant avec une marge de profit raisonnable et à des prix compétitifs représente un défi important, et ce, principalement au niveau de la conception de la batterie utilisée. Une limitation des batteries est d'ailleurs illustrée à la Figure 1.1, où les puissances spécifiques (la puissance par masse du dispositif) dans la région leur correspondant sont modestes en comparaison de celles avec un moteur à combustion interne. Compter uniquement sur la puissance d'une batterie peut donc s'avérer problématique lorsqu'une grande quantité d'énergie doit être fournie dans un court laps de temps (p. ex. lors de l'accélération rapide d'un véhicule) et que de tels traitements, imposés à une batterie, peuvent même provoquer sa dégradation.

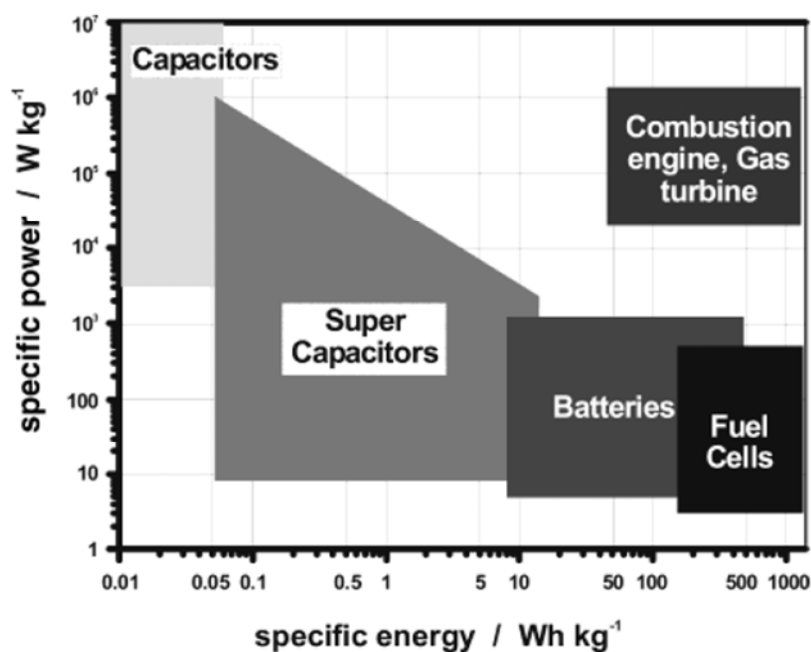


Figure 1.1. Diagramme de Ragone pour diverses catégories de dispositifs de stockage et de conversion d'énergie.²

L'usage d'une pile à combustible (*fuel cell*) comme source d'énergie est également une alternative qui est envisagée au moteur à combustion interne utilisant

des énergies fossiles. Tout comme une batterie, une pile à combustible est une cellule électrochimique dans laquelle de l'énergie chimique est convertie en énergie électrique par des réactions redox ayant lieu à l'anode et à la cathode.² Toutefois, les piles à combustible ne peuvent pas être rechargées : les réactifs qu'elles utilisent doivent être renouvelés constamment par apport externe. Des réactifs couramment utilisés pour des piles à combustible sont l'oxygène et l'hydrogène, qui réagissent en libérant de l'énergie et en donnant de l'eau pour seul produit, ce qui est avantageux du point de vue environnemental si l'hydrogène provient d'une source non polluante. Par ailleurs, tout comme les batteries, les piles à combustible peuvent avoir une grande énergie spécifique, mais elles présentent également le même désavantage : leur puissance spécifique est modeste (Figure 1.1).

1.1.2. Les supercapacités

1.1.2.1. Applications

Une stratégie pour pallier à cette limitation des batteries et des piles à combustible serait de les combiner à une source d'énergie secondaire permettant de fournir une grande puissance, comme les supercapacités. Ces dernières pourraient donc compléter avantageusement le dispositif primaire utilisé en venant libérer rapidement et sur demande une grande quantité d'énergie, permettant ainsi aux véhicules électriques et ceux basés sur des piles à combustible d'offrir des performances compétitives à ceux dotés d'un moteur à combustion interne. Un autre attrait relié à l'utilisation des supercapacités provient du fait qu'elles peuvent être rechargées avec l'énergie libérée lors du freinage du véhicule, ce qui permet ainsi de réaliser d'importantes économies en énergie, notamment en milieu urbain où il faut freiner fréquemment.

Cette application de grande échelle justifie donc en partie l'intérêt majeur qui est porté au développement de supercapacités. Il y a toutefois de multiples autres applications qui peuvent tirer profit de ces dispositifs de stockage d'énergie à haute puissance et d'énergie spécifique plus grande que les condensateurs conventionnels. En effet, les supercapacités peuvent être utilisées comme une composante

électronique dans divers domaines et des exemples de ces applications sont présentés au Tableau I.1.

Tableau I.1. Exemples d'applications futures et actuelles des supercapacités (inspiré de la littérature³).

Domaine	Application
Technologie	Mémoire de soutien, ordinateurs, appareils de télécommunication
Transport	Aide au démarrage à froid, freins à régénération d'énergie
Militaire	Fusils électriques, missiles
Industriel	Robotique
Santé	Défibrillateurs

Tout comme les batteries et les piles à combustible, les supercapacités comprennent deux électrodes en contact avec un électrolyte. Différents processus de stockage d'énergie peuvent toutefois y être impliqués et ceux-ci seront maintenant décrits.

1.1.2.2. Supercapacités de double couche électrique

Une première catégorie de supercapacités regroupe celles dont le stockage d'énergie repose sur la double couche électrique créée en surface des électrodes, et qui implique conséquemment un processus de stockage d'énergie de nature purement électrostatique (non faradique). Cette caractéristique confère aux supercapacités de double couche électrique (EDLC) une excellente réversibilité pour les cycles charge–décharge, ce qui permet ainsi d'effectuer une très grande quantité de cycles sans pour autant altérer les performances du dispositif.

Les supercapacités de double couche comprennent des électrodes d'une grande aire électroactive, ce qui permet d'obtenir un phénomène de double couche électrique d'une importance appréciable. De plus, pour éviter que des réactions redox nuisibles puissent survenir, ces électrodes se doivent d'être presque idéalement polarisables sur le domaine de potentiel d'utilisation, c'est-à-dire qu'elles ne doivent pratiquement pas permettre de transfert de charge à l'interface électrode–électrolyte.⁴

Un matériau particulièrement adapté à la conception de telles électrodes est le carbone. Ce dernier possède une bonne conductivité électronique, en plus d'être peu coûteux et d'être disponible avec une grande aire de surface sous plusieurs formes (carbone activé, etc.). Aussi, la réversibilité du processus charge-décharge des électrodes de carbone est excellente et les techniques de production de celles-ci sont bien établies.⁵ De plus, le carbone est peu réactif électrochimiquement, ce qui lui confère un domaine de potentiel de polarisabilité idéale important.³

Un schéma de supercapacité de double couche comprenant des électrodes de carbone est illustré dans le haut de la Figure 1.2. Dans la Figure 1.2, les deux couches de matériau actif des électrodes sont distancées par un séparateur (typiquement une membrane polymérique) qui empêche tout contact direct entre celles-ci, mais laisse circuler les ions de l'électrolyte de façon à ce qu'ils puissent assurer la conductivité ionique du système. La circulation du courant entre le matériau actif des électrodes et le circuit externe est permise par une composante nommée « collecteur de courant », qui consiste typiquement en une feuille ou une grille d'un métal conducteur.

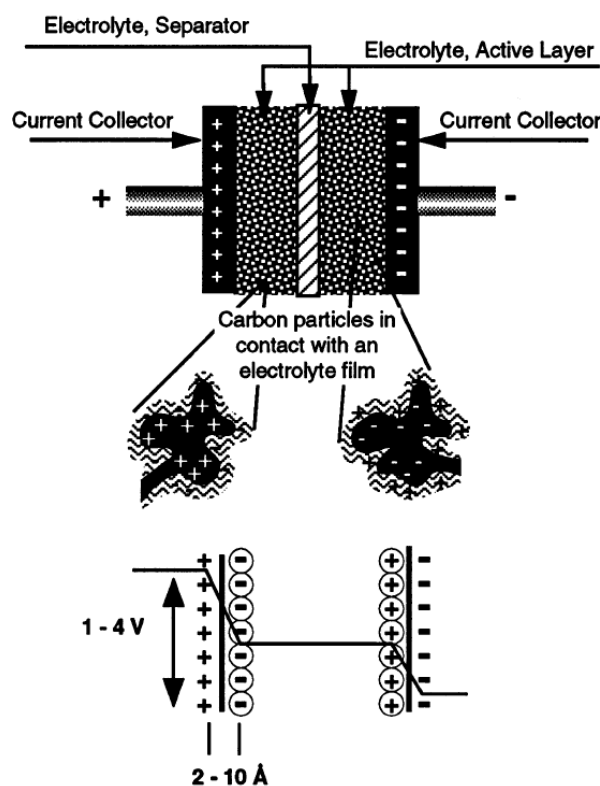


Figure 1.2. Schéma d'une supercapacité à double couche à base de carbone.⁵

La supercapacité du haut de la Figure 1.2 est également représentée de façon schématique à l'état chargé au bas de celle-ci. Lors de la charge du dispositif, une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes, ce qui résulte en la création d'une déficience en électrons sur l'une et en une accumulation d'électrons sur l'autre. Pour compenser l'excès de charges de ces électrodes, les ions de l'électrolyte se réorganisent autour de celles-ci, les anions s'accumulant en périphérie de l'électrode avec un surplus de charges positives et les cations s'accumulant autour de celle avec un excès de charges négatives, ce qui donne lieu à la formation d'une double couche électrique pour chacune des électrodes. Or, une courte distance demeure toujours entre les ions et la surface d'une électrode, ce qui résulte expérimentalement en un comportement capacitif identique à ce qui est obtenu pour deux feuilles de métal séparées par un diélectrique (un isolant électrique polarisable sous l'effet d'un champ électrique), soit les composantes formant un condensateur conventionnel.

Par ailleurs, une façon d'évaluer l'aptitude d'une supercapacité à stocker des charges est de calculer la capacitance qu'elle permet d'obtenir. La capacitance de double couche (C_{DL}) d'une électrode planaire baignant dans un électrolyte peut être décrite par l'éq. 1.1 où A est son aire à l'interface électrode–électrolyte, où ε est la permittivité de l'électrolyte et où d est la distance entre la couche d'ions et la surface de l'électrode.⁶

$$C_{DL} = \frac{A\varepsilon}{d} \quad [1.1]$$

Les capacitances de double couche électrique aux deux électrodes d'une supercapacité s'additionnent comme celles de condensateurs conventionnels en série et la capacitance totale (C) d'un tel dispositif est donc calculée tel qu'il l'est montré à l'éq. 1.2. Il faut préciser ici que l'éq. 1.2 est donnée pour des électrodes de même nature et de même capacitance, comme c'est le cas pour des supercapacités dites symétriques.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{DL}} + \frac{1}{C_{DL}} \Rightarrow C = \frac{1}{2} C_{DL} \quad [1.2]$$

Or, il est courant de rapporter les valeurs de capacitance sous forme de capacitance spécifique (C_s), qui est définie ici comme étant la capacitance par masse de matériau actif. Ainsi, la masse de carbone des deux électrodes doit être considérée, ce qui fait que la capacitance spécifique totale d'une supercapacité de double couche (cellule complète) est d'un facteur quatre plus petite que celle d'une seule de ses électrodes (demi-cellule). Typiquement, pour des électrodes de carbone activé, des valeurs de C_s allant de 100 à 200 F g⁻¹ avec des électrolytes aqueux et entre 50 et 150 F g⁻¹ pour des électrolytes organiques sont obtenues.⁶ Ce sont toutefois les électrolytes organiques qui sont le plus utilisés pour des supercapacités à double couche⁶ puisqu'ils permettent de stocker plus d'énergie en vertu de leur grand domaine de stabilité électrochimique qui est typiquement de plusieurs volts (par rapport à environ 1 V pour les électrolytes aqueux). En effet, tel qu'il est possible de le voir à l'éq. 1.3,⁵ l'énergie maximale stockée (W) par une supercapacité est proportionnelle au carré de son domaine de potentiel d'utilisation (U), ce qui indique avec évidence l'intérêt d'utiliser des électrolytes avec une large fenêtre de potentiel.

$$W = \frac{1}{2}CU^2 \quad [1.3]$$

La puissance maximale (P) que permet de fournir une supercapacité est aussi dépendante de son domaine de potentiel d'utilisation, mais la résistance équivalente en série du système (ESR) a également une influence déterminante sur la puissance obtenue tel que le montre l'éq. 1.4.⁵ Toutefois, les électrolytes organiques étant généralement moins conducteurs, leur utilisation résulte en une plus grande ESR que pour les électrolytes aqueux, ce qui mitige l'effet de leur large fenêtre de potentiel sur la puissance obtenue.

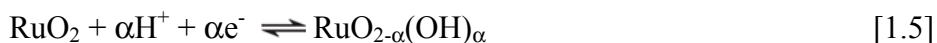
$$P = \frac{U^2}{4ESR} \quad [1.4]$$

1.1.2.3. Supercapacités impliquant la pseudocapacitance

Un autre type de mécanisme de stockage d'énergie pouvant être impliqué dans les supercapacités est la pseudocapacitance. Le préfixe « pseudo » de ce terme

indique que ce n'est pas une capacitance prise au sens habituel, tel qu'obtenu pour un condensateur ou une supercapacité de double couche : la pseudocapacitance est un processus d'origine faradique (plutôt qu'électrostatique) et elle implique le transfert de charges au travers de la double couche électrique. En ce sens, les supercapacités basées sur l'utilisation de la pseudocapacitance sont similaires aux batteries. Cependant, pour des raisons thermodynamiques (dont les explications approfondies de ce en quoi elles consistent sortent du cadre de ce mémoire), elles présentent des propriétés électriques s'apparentant davantage à celles de supercapacités de double couche et de condensateurs.³

Un comportement pseudocapacitif peut provenir de phénomènes d'électrosorption,³ de réactions redox en solution (p. ex. avec $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$)³ ou encore de réactions redox impliquant le matériau d'une électrode, comme c'est le cas avec des oxydes métalliques conducteurs (p. ex. RuO_2 , IrO_2 , MnO_2 , Co_3O_4) ou des polymères conducteurs (p. ex. polyanniline, polythiophène, polypyrrole) dans un milieu électrolytique approprié. À titre d'exemple, l'éq. 1.5⁷ illustre les réactions redox impliquées dans le processus de charge et de décharge d'une électrode de RuO_2 . Tel que l'indique l'éq. 1.5, des protons contenus dans l'électrolyte viennent réagir électrochimiquement avec le matériau en surface de l'électrode, donnant ainsi lieu à des changements d'état d'oxydation successifs dans le matériau.



La présence de protons dans l'électrolyte est un critère nécessaire pour qu'un comportement pseudocapacitif appréciable soit obtenu avec la plupart des matériaux (dont le RuO_2), ce qui fait que les électrolytes organiques aprotiques ne peuvent pas être utilisés dans ces supercapacités faradiques. Ainsi, ce sont généralement des électrolytes aqueux de nature acide qui sont utilisés.

Il a été démontré expérimentalement que plusieurs des systèmes à base d'oxydes métalliques et de polymères conducteurs peuvent permettre d'obtenir des capacitances beaucoup plus grandes que celles des supercapacités de double couche, tout en ayant une réversibilité de charge-décharge pratiquement aussi bonne. Ce type de matériau a donc fait l'objet d'une quantité considérable de recherches et l'un d'entre

eux s'est avéré être exceptionnel : le RuO_2 . Ce dernier permet d'obtenir des capacitances spécifiques jusqu'à de l'ordre de 1000 F g^{-1} (en cellule complète) avec des solutions aqueuses de H_2SO_4 comme électrolyte,⁸ ce qui est de cinq à dix fois plus important que pour les supercapacités de double couche typiques avec un électrolyte aqueux.

De plus, les supercapacités à base de RuO_2 sont généralement caractérisées par une bonne plage de stabilité électrochimique, une longue durée de vie ainsi qu'une excellente réversibilité du processus de charge-décharge. La cinétique de ce processus est également très rapide,² ce qui permet des vitesses de charge et de décharge importantes.

Un désavantage du RuO_2 est son coût élevé, qui limite ses champs d'applications. Une façon de réduire la quantité nécessaire de cet oxyde pour atteindre une performance donnée est de préparer des électrodes constituées de films minces de RuO_2 en surface d'un substrat afin de maximiser la portion du matériau impliquée dans le stockage de charges. Or, même cette alternative est encore trop coûteuse pour une commercialisation à grande échelle.

Des options moins onéreuses, telles que l'utilisation du MnO_2 , sont éventuellement envisageables, mais les capacitances obtenues avec ce matériau sont, jusqu'à présent, significativement moins grandes.⁹ L'utilisation de polymères conducteurs est une autre façon abordable de préparer des électrodes de supercapacités : les capacitances spécifiques obtenues avec ces derniers peuvent s'apparenter à celles du RuO_2 . Toutefois, vu leur nature organique, ces polymères présentent une stabilité électrochimique limitée, ce qui restreint sévèrement la durée de vie des supercapacités qu'ils permettent de former.³

Ainsi, peu d'applications ont été trouvées jusqu'à présent pour les supercapacités faradiques en dehors du domaine militaire, où le coût du RuO_2 ne constitue pas une entrave d'importance. Dans l'attente d'obtenir un matériau de performance similaire et à moindres coûts, des électrodes de RuO_2 peuvent être utilisées pour évaluer la performance comparative d'autres constituants des supercapacités. En effet, la stabilité chimique et physique exceptionnelle de certaines électrodes de RuO_2 (p. ex. celles préparées thermiquement qui sont discutées aux

Chapitres 3 et 5) leur confère un grand intérêt pour être utilisées dans le processus d'optimisation d'autres paramètres.

Une avenue intéressante pour mener à la fabrication de supercapacités faradiques plus performantes serait de développer des électrolytes avec de meilleures propriétés que ceux aqueux présentement utilisés. La section qui suit élabore en ce sens.

1.2. Les liquides ioniques

1.2.1. Généralités

En 1914, Paul Walden synthétisait du nitrate d'éthylammonium ($C_2H_5NH_3-NO_3$), ce qui est généralement reconnu comme étant le premier liquide ionique liquide à température pièce à avoir été préparé.¹⁰ Ce n'est toutefois que beaucoup plus tard, dans les années 40, qu'une étude majeure dédiée aux liquides ioniques fut effectuée.¹⁰ Ces sels fondus basés sur le chlorure d'aluminium et des halogénures de pyridinium présentaient toutefois le désavantage important d'être instable à l'air ambiant; ils réagissaient avec l'eau qu'il contient, ce qui limitait leurs applications. Le développement de liquides ioniques stables en conditions ambiantes, plusieurs dizaines d'années plus tard, a contribué à l'essor des recherches que le domaine connaît présentement : ces liquides suscitent maintenant un grand intérêt pour de futures applications dans de multiples sphères de la chimie en plus d'en avoir déjà trouvé de nombreuses autres (discutées dans la Section 1.2.10).

Parmi ces applications, une qui se démarque par son importance est leur utilisation en tant qu'électrolyte pour des dispositifs de stockage d'énergie, autant pour des batteries et des piles à combustible que pour des supercapacités. Des supercapacités de double couche utilisant des liquides ioniques ont déjà été commercialisées, mais ce n'est que récemment que ces derniers ont été considérés pour remplacer les électrolytes aqueux présentement utilisés dans les supercapacités faradiques.¹¹ Le développement de liquides ioniques en tant qu'application dans ces dispositifs est d'un intérêt majeur puisque certains d'entre eux peuvent contenir des

protons, une condition nécessaire pour obtenir de la pseudocapacitance sur des matériaux comme le RuO_2 , et qu'ils pourraient éventuellement permettre de contourner les importantes limitations inhérentes aux électrolytes aqueux, soit leurs petits domaines de températures d'utilisation (~ 100 °C) et de stabilité électrochimique (~ 1 V).

1.2.2. Définition

La définition la plus communément utilisée pour liquide ionique (IL) est « sel à l'état liquide pour une température de moins de 100 °C », ¹² la limite de 100 °C ayant été fixée par convention, mais aussi pour des raisons pratiques. En effet, par rapport aux sels conventionnels qui ont des points de fusion élevés (p. ex. 801 °C pour NaCl), les aspects pratiques reliés à l'utilisation et la manipulation des liquides ioniques sont assez différents pour qu'ils se méritent d'être distingués. ¹³

D'autres définitions précisant les propriétés qu'une substance doit posséder pour être considérée comme un liquide ionique ont également été formulées au travers des années. Des critères retrouvés fréquemment chez ces dernières sont que les liquides ioniques doivent avoir une haute ionicité, une faible pression de vapeur, une large plage de stabilité électrochimique ainsi qu'une haute stabilité thermique. Cependant, l'usage de ces définitions basées sur les propriétés ne s'est pas imposé avec le temps, probablement puisqu'il existe de nombreux sels fondus ne possédant ces caractéristiques qu'en partie seulement, mais pour lesquels il a été jugé tout de même pratique de les considérer comme des liquides ioniques.

1.2.3. Deux types de liquides ioniques

Il existe deux grandes catégories de liquides ioniques : ceux obtenus par le transfert du proton d'un acide de Brønsted à une base de Brønsted, qui sont nommés liquides ioniques protiques (PILs), et tous les autres, qui sont nommés liquides ioniques aprotiques (AILs). Une différence fondamentale entre ces deux sortes de sels fondus est que, dans le cas des liquides ioniques protiques, il existe un équilibre (éq.

1.6) entre les espèces neutres (l'acide HA et la base B) et ioniques (l'anion A⁻ et le cation BH⁺) dû au caractère réversible de la réaction du transfert de proton.



Ainsi, dépendamment de la différence de basicité entre l'acide et la base utilisée, une certaine portion du liquide ionique ainsi formé sera constituée d'espèces neutres. Ceci contraste avec les liquides ioniques aprotiques, où le groupement greffé pour former le cation lors de la synthèse (p. ex. méthyle, éthyle) ne peut être libéré après coup sans qu'une grande quantité d'énergie ne soit fournie.

En ce qui concerne les propriétés, cette différence se reflète à plusieurs niveaux et les informations à ce sujet seront fournies tout au long de la Section 1.2.

1.2.4. Des liquides sur mesure

Dépendamment de la nature de l'anion et du cation composant un sel fondu, un large éventail de propriétés est obtenu. Le choix de ces ions peut donc permettre d'exercer un contrôle important sur ces propriétés, ce qui contribue à rendre les liquides ioniques d'un grand intérêt. Ainsi, ces sels fondus peuvent être conçus sur mesure pour venir combler les besoins spécifiques d'applications spécialisées.

De façon à favoriser une recherche efficace de liquides ioniques avec les propriétés désirées, une quantité considérable d'études ont été dédiées à la compréhension de relations structure–propriétés pour ces systèmes. Ces importantes relations existant pour plusieurs de leurs propriétés d'intérêt seront maintenant discutées et des liens entre ces différentes propriétés seront établis.

1.2.5. Point de fusion

Un des facteurs clés expliquant le faible point de fusion des liquides ioniques (protiques et aprotiques), malgré qu'ils soient composés presque entièrement d'ions, est le fait que leurs constituants sont généralement asymétriques. Cette asymétrie exerce un effet défavorable sur l'empaquetage des ions, rendant ainsi plus difficile

l'obtention de structures cristallines hautement ordonnées et de grandes énergies de réseau, ce qui résulte en un plus faible point de fusion.¹⁴

La distribution des charges sur les ions est un autre facteur ayant un impact déterminant sur le point de fusion, des charges localisées favorisant généralement la formation de cristaux avec un plus grand point de fusion. Ainsi, il peut être avantageux d'utiliser des ions où il y a délocalisation de charges, comme avec des noyaux aromatiques, par exemple. Aussi, des ions d'une taille plus importante où les charges sont délocalisées sur une plus grande région auront tendance à donner des liquides ioniques avec des points de fusion plus faibles.¹³

La structure du cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMI^+), qui est illustrée à la Figure 1.3, présente ces caractéristiques : elle est à la fois asymétrique, de nature aromatique et d'une taille suffisante. Ainsi, les liquides ioniques avec des cations de la famille des imidazoliums sont parmi ceux qui ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leurs faibles points de fusion, mais également de par leurs bonnes propriétés en général. Celles-ci sont intéressantes notamment en ce qui concerne les grandes conductivités ioniques et les larges plages de potentiels de stabilité électrochimique d'obtenues, qui sont des propriétés d'un grand intérêt pour des applications en tant qu'électrolyte.¹⁵

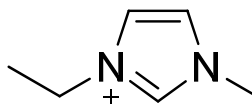


Figure 1.3. Structure du cation EMI^+ .

Les points de fusion de quelques exemples de liquides ioniques obtenus en combinant EMI^+ à différents anions sont présentés dans le Tableau I.2. Tel qu'il est possible d'y remarquer, les anions halogénures, qui sont symétriques et d'une taille relativement faible, résultent en des points de fusion élevés. L'anion BF_4^- , d'une taille plus importante, donne un point de fusion nettement moindre, malgré sa symétrie.¹³ Les anions CF_3SO_3^- et CF_3CO_2^- , qui bénéficient d'une bonne répartition de leurs charges, qui sont d'une taille suffisante et qui présentent peu d'éléments de symétrie, résultent en l'obtention de points de fusion encore moindre.

Tableau I.2. Points de fusion d'une série de liquides ioniques avec le cation EMI⁺.¹³

Liquide ionique	Point de fusion (°C)
EMI-Cl	89
EMI-Br	79
EMI-I	79
EMI-BF ₄	~15
EMI-CF ₃ SO ₃	-9
EMI-CF ₃ CO ₂	-14

Avoir un point de fusion en dessous de la température ambiante facilite grandement la manipulation des liquides ioniques en plus d'être avantageux en termes d'applications en permettant leur utilisation à de plus basses températures. Le choix des constituants des liquides ioniques protiques et aprotiques est donc effectué en prenant en considération l'importance de minimiser leur point de fusion.

1.2.6. Transition vitreuse

Lors d'un refroidissement rapide, les liquides ioniques avec des points de fusion suffisamment bas ne parviendront pas à cristalliser et vont finir par atteindre un état vitreux,¹⁴ soit un état amorphe où la mobilité de leurs espèces est presque nulle. Cette transition vers l'état vitreux est nommée « transition vitreuse » et peut être observée sur une vaste gamme de températures selon les interactions intermoléculaires au sein d'un liquide.¹⁶

Le paramètre utilisé pour quantifier la transition vitreuse est la température de transition vitreuse (T_g). Il existe différentes façons de déterminer celle-ci; la T_g peut être définie comme étant au début, au milieu ou à la fin de la transition vitreuse.¹⁶ Il n'y a toutefois pas de définition standard et il est donc commun, lorsqu'une T_g doit être rapportée, de prendre l'une de ces définitions en prenant bien soin de préciser laquelle a été choisie.

La température de transition vitreuse est un paramètre dynamique qui dépend de la vitesse à laquelle la substance a été refroidie; il est donc nécessaire de mentionner dans quelles conditions elle a été mesurée, la façon la plus utilisée étant

sans doute par calorimétrie différentielle à balayage en chauffant à 10 °C min^{-1} suite à un refroidissement préalable au même taux de chauffe (détails à la Section 2.3).

Un aspect intéressant de la température de transition vitreuse est qu'elle permet d'évaluer l'énergie de cohésion d'un liquide ionique. En effet, de petites valeurs de T_g peuvent être associées à de faibles interactions coulombiques et de van der Waals,¹⁷ ce qui résulte généralement en des propriétés avantageuses, notamment en ce qui concerne les plus petites viscosités obtenues.

1.2.7. Viscosité et conductivité ionique

1.2.7.1. Définitions

La viscosité d'un fluide est une forme de résistance à l'écoulement qui dépend directement des interactions entre les molécules composant ce liquide, de fortes interactions intermoléculaires résultant en une moins grande mobilité pour ces molécules, et donc en une plus grande viscosité.

Étant donné que les liquides ioniques sont composés presque exclusivement d'ions, il existe d'importantes interactions au sein de ceux-ci, ce qui résulte en des viscosités dynamiques (η) élevées, soit typiquement entre 30 et 50 cP à 25.0 °C ($1\text{ cP} = 1\text{ mPa s}$),¹³ mais des viscosités de plusieurs centaines de centipoises étant également fréquemment obtenues (certains liquides ioniques protiques d'ionicités plus faibles peuvent toutefois avoir des viscosités moindres). Ces valeurs sont nettement supérieures à celles de l'eau ($\eta = 0.89\text{ cP}$ à 25.0 °C ¹³) et des électrolytes aqueux, ce qui est d'ailleurs l'une des raisons expliquant pourquoi les liquides ioniques ont habituellement des conductivités ioniques inférieures (souvent entre 0.1 et 18.0 mS cm^{-1} à 25.0 °C ,¹³ par rapport à des valeurs comme 108.6 mS cm^{-1} à 25.0 °C pour une solution aqueuse de KCl 1.0 m ¹⁸).

La conductivité ionique, c'est l'aptitude d'un milieu électrolytique à laisser passer le courant électrique, de grandes valeurs de conductivités étant associées à une bonne conduction. Quand une différence de potentiel est imposée entre deux électrodes baignant dans un électrolyte, un champ électrique est créé et le transport du courant en résultant est alors assuré par le déplacement des ions. Or, pour un

électrolyte, de grandes valeurs de viscosités sont généralement associées à de faibles conductivités ioniques, un liquide plus visqueux ayant une moins grande mobilité ionique. La conductivité ionique est un paramètre d'une grande importance en terme d'applications pour un électrolyte, notamment puisqu'elle est inversement reliée à la résistance équivalente en série du système, qui a un effet négatif sur la puissance maximale pouvant être délivrée (voir éq. 1.4). Le choix des constituants lors de la préparation d'un liquide ionique protique ou aprotique destiné à être utilisé comme électrolyte est donc généralement effectué en minimisant sa viscosité, de façon à maximiser sa conductivité.

1.2.7.2. Relations avec la structure

Différents éléments structurels des ions composant un liquide ionique peuvent affecter la viscosité finale obtenue. L'asymétrie des constituants et la délocalisation de charge, qui sont des critères d'importance pour obtenir un petit point de fusion (tel qu'il l'a été discuté précédemment à la Section 1.2.5), sont aussi d'une grande pertinence pour parvenir à avoir une faible viscosité vu que, dans les deux cas, cette réduction est obtenue en minimisant l'importance des interactions intermoléculaires.

Un élément structurel facilement contrôlable influençant la viscosité obtenue est la nature des substituants rattachés aux ions utilisés. À titre d'exemple, le Tableau I.4 montre les viscosités dynamiques et les conductivités spécifiques (σ) des liquides ioniques 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate, 1-propyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate et 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate (respectivement EMI-BF₄, PMI-BF₄ et BMI-BF₄). Ces liquides ioniques ont des ions de la même structure à l'exception du substituant en position 1 de leurs cations, qui est une chaîne alkyle de différentes longueurs selon les cas. L'effet de la longueur de cette chaîne ressort clairement au Tableau I.4 où une chaîne alkyle plus longue résulte en une viscosité plus grande ainsi qu'en une plus petite conductivité spécifique. Ainsi, les interactions de van der Waals additionnelles dues aux substituants plus longs ont un effet néfaste sur ces propriétés en vue d'applications en tant qu'électrolyte.

Tableau I.3. Viscosités dynamiques et conductivités spécifiques obtenues avec des cations comprenant un substituant constitué de chaînes alkyles de différentes longueurs.¹³

Liquide ionique	η (25 °C) (cP)	σ (25 °C) (mS cm ⁻¹)
EMI–BF ₄	25.7	14
PMI–BF ₄	103	5.9
BMI–BF ₄	180	3.5

1.2.7.3. Effet de la température

En général, les liquides ioniques ont une bonne stabilité thermique et un point d'ébullition élevé (voir la Section 1.2.9) ce qui fait qu'ils peuvent être chauffés à de hautes températures de façon à diminuer leur viscosité et d'augmenter leur conductivité. Il est donc commun d'étudier comment se comportent leur viscosité et leur conductivité en fonction de la température.

Pour des températures élevées, la viscosité dynamique et la conductivité ionique suivent des dépendances du type Arrhenius avec la température (T); celles-ci sont présentées aux éq. 1.7 et 1.8 (respectivement), où η_0 et σ_0 sont des facteurs préexponentiels, où $E_{a\eta}$ est l'énergie d'activation de la viscosité, où $E_{a\sigma}$ est l'énergie d'activation de la conductivité et où R est la constante des gaz parfaits.

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_{a\eta}}{RT}\right) \quad [1.7]$$

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_{a\sigma}}{RT}\right) \quad [1.8]$$

À de plus basses températures, les fortes interactions au sein des liquides ioniques résultent en une déviation par rapport à ces équations d'Arrhenius. Or, il est observé expérimentalement que l'équation de Vogel–Tamman–Fulcher (VTF) permet de mieux décrire le comportement ainsi obtenu; il est donc commun de faire usage de

cette équation semi-empirique en plus des équations d'Arrhenius, qui elles sont plus facilement interprétables graphiquement (voir les Chapitres 3 et 5).

1.2.8. Domaine de stabilité électrochimique

Les liquides ioniques aprotiques sont typiquement caractérisés par un domaine de stabilité électrochimique entre 2 et 5 V,¹³ ce qui est nettement plus grand que pour les électrolytes aqueux dont la fenêtre de potentiel est limitée cathodiquement par la réduction des protons en H₂ (à 0.00 V vs l'électrode normale d'hydrogène (NHE)) et anodiquement par l'oxydation de l'eau (à 1.23 V vs NHE). Certains liquides ioniques, comme le BMI-BF₄, peuvent même être utilisés sur une fenêtre de potentiel aussi large que 6 V pour des conditions appropriées (avec une électrode de travail de tungstène).¹³

Toutefois, les liquides ioniques protiques présentent généralement des fenêtres de potentiel d'utilisation plus restreintes vu qu'ils contiennent des protons et que, tout comme les électrolytes aqueux, leur domaine de stabilité électrochimique est donc limité cathodiquement par la réaction de réduction des protons.

1.2.9. Point d'ébullition et stabilité thermique

Vu leur nature ionique et des fortes interactions intermoléculaires qui en résultent, les liquides ioniques sont typiquement caractérisés par une faible pression de vapeur et des points d'ébullition élevés, ce qui permet leur utilisation à haute température. Le point d'ébullition de plusieurs d'entre eux est d'ailleurs si élevé qu'il ne peut même pas être mesuré à pression ambiante : les constituants de ces liquides ioniques se décomposent thermiquement avant d'entrer en ébullition. Ceci est le cas pour la plupart des liquides ioniques aprotiques, mais également pour certains liquides ioniques protiques.

La température de décomposition des liquides ioniques protiques est typiquement comprise entre 120 et 360 °C.¹⁹ Leur point d'ébullition s'étend également sur un domaine similaire, de faibles points d'ébullition étant caractéristiques des

liquides ioniques protiques avec une faible différence de basicité entre leurs constituants et comprenant donc une portion non négligeable d'espèces neutres.

1.2.10. Autres applications

Tel que démontré tout au long de cette section, les liquides ioniques sont d'un grand intérêt comme application en tant qu'électrolyte pour des dispositifs de stockage d'énergie. En effet, pour un choix judicieux d'anion et de cation, ils peuvent avoir un large domaine de stabilité électrochimique et être chauffés à de hautes températures, ce qui compense alors pour leur modeste conductivité et leur grande viscosité à température pièce.

Néanmoins, les liquides ioniques peuvent être utilisés à bon escient pour de nombreuses autres applications, notamment en tant que solvants (hydrophobes ou hydrophiles, selon les constituants choisis). Ils constituent effectivement un type de milieu unique en son genre et aux propriétés ajustables qui peut être utilisé avantageusement pour des applications telles que la catalyse de réactions organiques,²⁰ pour faire des extractions et des séparations de composés en chimie analytique²¹ et comme solvant en spectroscopie.²² Les liquides ioniques sont d'ailleurs souvent qualifiés de « solvants verts » vu que, contrairement aux solvants organiques qui sont généralement volatils, leur faible pression de vapeur fait qu'ils ne se retrouvent pratiquement pas dans l'atmosphère. Il faut toutefois souligner que peu d'auteurs mentionnent la toxicité de leurs composés et cette appellation ne devrait pas être utilisée sans avoir fait les vérifications qui s'imposent en ce sens. Par ailleurs, les liquides ioniques peuvent souvent être réutilisés ou recyclés, ce qui est intéressant tant du point de vue environnemental qu'économique.

La Figure 1.4 montre quelques applications commerciales qui sont considérées plausibles pour les liquides ioniques dans le futur. La Figure 1.4 illustre bien le large éventail de possibilités qu'ils offrent et leur grand intérêt industriel, justifiant ainsi l'importance de recherches sur le sujet.

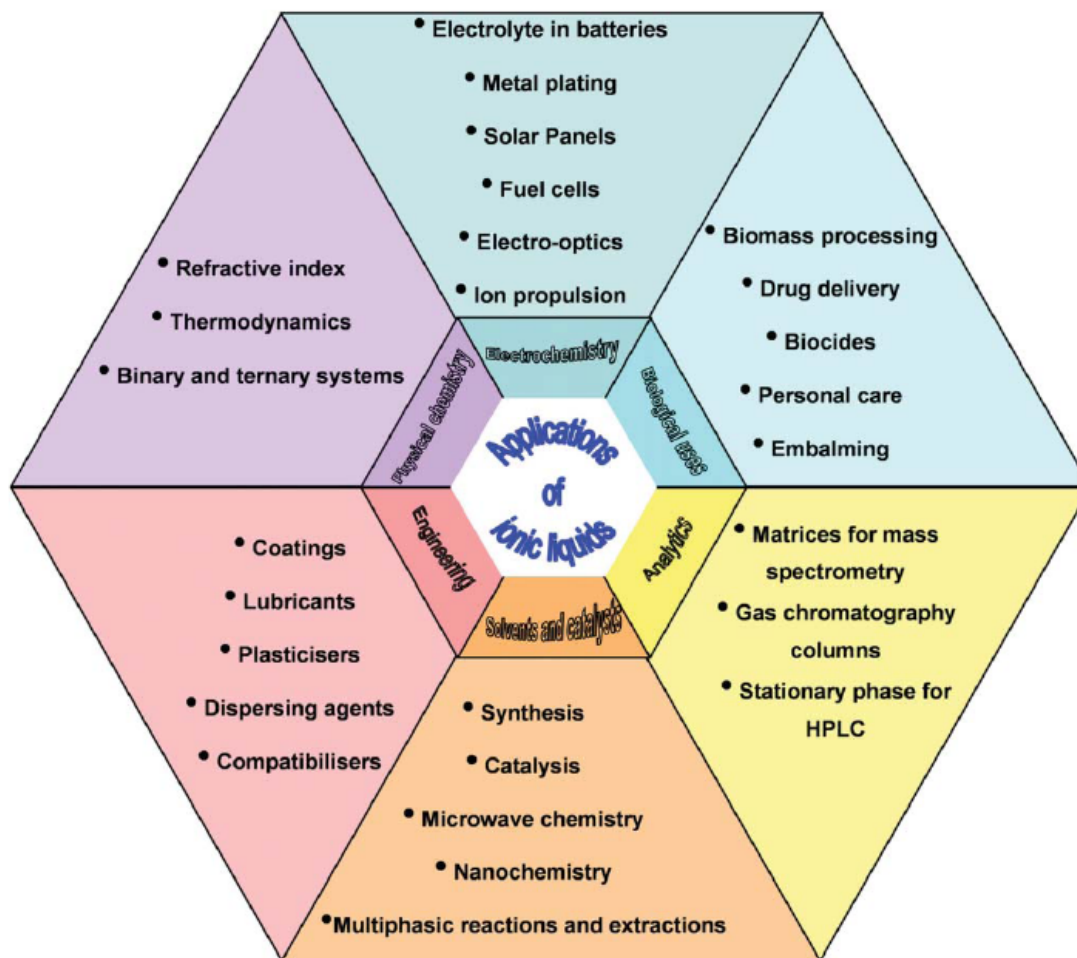


Figure 1.4. Possibilités d'utilisations commerciales futures pour les liquides ioniques.²³

1.3. Objectifs de l'étude et approche choisie

Tel que discuté précédemment, une façon d'obtenir des supercapacités faradiques plus performantes serait de développer des électrolytes mieux adaptés que ceux de nature aqueuse présentement utilisés. La conception d'un liquide ionique protique avec des propriétés soigneusement optimisées pour cette application constitue une option intéressante pour y parvenir. Cette approche a été proposée par Rochefort et al. en 2006,¹¹ qui ont montré pour la première fois qu'il était possible d'obtenir de la pseudocapacitance pour une électrode de RuO₂ baignant dans un liquide ionique protique composé de 2-méthylpyridine et d'acide trifluoroacétique

(TFA). Les travaux réalisés dans cette présente étude poursuivent dans cette voie et sont divisés en trois principaux volets, chacun ayant fait l'objet d'une publication chacune et qui consistent en trois chapitres distincts de la discussion.

Premièrement, une étude portant sur de nouveaux liquides ioniques protiques constitués de bases hétérocycliques azotées de différents pK_a et de TFA a été effectuée afin d'évaluer l'effet de leurs principales propriétés sur la capacitance obtenue avec une électrode de RuO_2 . Ces travaux permettent d'évaluer quelles de leurs propriétés se doivent d'être optimisées en vue d'application pour des supercapacités faradiques. Dans ce chapitre, le mécanisme selon lequel la conductivité à lieu dans les liquides ioniques étudiés est élucidé et des preuves que la pseudocapacitance est impliquée dans le processus de stockage d'énergie de ces systèmes sont fournies.

Deuxièmement, une étude utilisant des liquides ioniques protiques obtenus en mélangeant de la 2-méthylpyridine avec de l'acide trifluoroacétique dans différentes proportions et dans différentes conditions de préparation a été réalisée pour évaluer si les impuretés colorées contenues au sein des liquides ioniques de ce type peuvent avoir un effet sur les propriétés d'intérêt en vue d'application comme électrolyte. Les travaux présentés dans ce chapitre permettent de mettre en évidence l'importance de réaliser des synthèses de liquides ioniques protiques à haut rendement et démontrent également que les impuretés colorées n'affectent pas les propriétés d'intérêt pour les liquides ioniques étudiés. Deux méthodes simples permettant d'évaluer l'effet des impuretés colorées dans un liquide ionique y sont également proposées.

Finalement, une série de nouveaux liquides ioniques protiques avec différents acides et avec des bases dérivées de la pyridine ont été synthétisés dans différentes proportions et leurs propriétés d'intérêt, incluant la capacitance qu'ils permettent d'obtenir avec une électrode de RuO_2 , ont été déterminées. Les bases ont été choisies de façon à avoir un substituant (méthyle, éthyle, pentyle ou phényle) à différentes positions (2-, 3- et 4-) pour permettre d'évaluer l'effet de ces paramètres sur les propriétés obtenues. Ainsi, d'importantes relations structure–propriétés ont été déterminées et ces relations devraient permettre une recherche plus efficace de liquides ioniques avec des propriétés désirables dans le futur.

Dans leur ensemble, les travaux présentés ici permettent de faire une contribution significative à l'avancement des connaissances, autant dans le domaine des supercapacités faradiques que celui des liquides ioniques, et permettent de mieux orienter les travaux futurs dans le domaine.

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

Ce chapitre discute de notions propres à la spectroscopie d'impédance électrochimique, à la voltampérométrie cyclique et à la calorimétrie différentielle à balayage. Les méthodes de détermination de propriétés d'importance (masse volumique, viscosité dynamique et contenu en eau) pour des liquides ioniques protiques en vue d'applications comme électrolytes pour des supercapacités sont également présentées. Par souci d'éviter toute répétition inutile, certains aspects du projet dont la méthode de synthèse des liquides ioniques étudiés ainsi que la méthode de préparation des électrodes de RuO₂ thermiques n'ont pas été réécrits dans cette section (les informations à ce sujet se trouvent de façon détaillée au sein des parties expérimentales des articles de la discussion).

2.1. Détermination de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance électrochimique

2.1.1. Introduction

C'est les travaux de Nernst, en 1894, qui marquèrent les débuts de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en tant que technique de caractérisation de systèmes physiques.²⁴ Peu après, le concept de circuit électrique équivalent pour des systèmes électrolytiques était élaboré; Warburg introduisait la notion de circuit équivalent en comparant des solutions à un circuit composé de résistances et de capacités qui dépendent de la fréquence du potentiel appliqué.²⁴ Cette avancée importante a contribué à faire de la SIE une technique de choix pour déterminer l'importance relative de ces composantes. Dans la section suivante, les notions nécessaires pour déterminer la résistance de systèmes électrolytiques élémentaires et pour calculer leur conductivité ionique à partir de celle-ci sont discutées.

2.1.2. Description et principes de la méthode

En SIE, un potentiostat équipé d'un générateur de fréquences est typiquement utilisé pour imposer une tension sinusoïdale entre deux électrodes polarisables qui sont en contact avec un électrolyte contenu dans une cellule électrochimique. Cette tension est utilisée pour perturber le système initialement à l'équilibre et l'analyse du déphasage entre la tension et le courant de réponse obtenu est réalisée. La prise des mesures s'effectue sur une certaine gamme de fréquences, d'où sa dénomination de méthode spectroscopique.

Le potentiel de perturbation est appliqué autour du potentiel d'équilibre du système et, en considérant que cette perturbation est purement sinusoïdale, elle peut être décrite par l'éq. 2.1 où E_0 est son amplitude et où ω est sa fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f$, f étant la fréquence).

$$E(t) = E_0 \sin \omega t \quad [2.1]$$

La tension $E(t)$ doit être de faible amplitude de façon à ce que la réponse entre celle-ci et le courant soit linéaire.⁴ Dans un tel cas, l'excitation avec un potentiel d'une fréquence angulaire ω donne uniquement un courant d'une fréquence angulaire ω , ce qui permet d'importantes simplifications au niveau du traitement des données. Ainsi, le courant obtenu peut être décrit par l'éq. 2.2, où I_0 est son amplitude et où Φ représente le déphasage entre les fonctions de courant et de potentiel.

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t - \Phi) \quad [2.2]$$

Ce déphasage est observé pour la plupart des systèmes et la Figure 2.1 illustre l'effet de celui-ci.

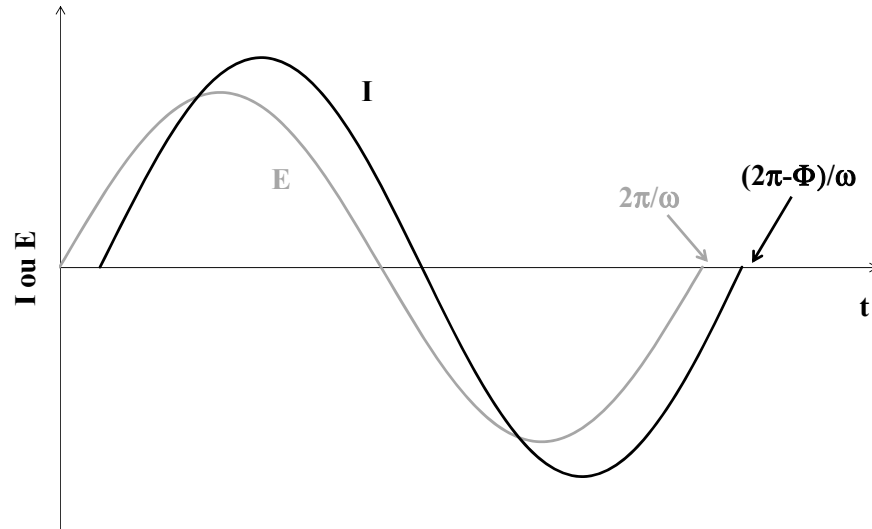


Figure 2.1. Courant de réponse obtenu pour une perturbation sinusoïdale à une fréquence angulaire ω .

Avant d'élaborer davantage en ce sens, il est utile de discuter du cas de systèmes simples. Pour une résistance pure (R), la loi d'Ohm ($E = RI$) s'applique et le courant est donc décrit par l'éq. 2.3. Aucun déphasage n'est donné dans cette équation, car c'est une résistance idéale qui est considérée ici.

$$I(t) = \frac{E_0}{R} \sin \omega t \quad [2.3]$$

Le cas d'une capacité pure est décrit par l'éq. 2.4 où Q est la charge accumulée et où C est la capacitance.

$$Q(t) = CE(t) \Rightarrow \frac{dQ}{dt} = C \frac{dE}{dt} \quad [2.4]$$

L'éq. 2.4 peut être combinée à l'éq. 2.1 pour obtenir la relation entre le potentiel et le courant pour une capacité, tel qu'il l'est indiqué à l'éq. 2.5 où X_C est nommée « réactance capacitive » ($X_C = 1/\omega C$).

$$I(t) = C \frac{d(E_0 \sin \omega t)}{dt} = \omega C E_0 \cos(\omega t) = \frac{E_0}{X_C} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad [2.5]$$

En considérant la réactance capacitive, l'éq. 2.5 est de la même forme que celle d'une résistance, mais avec un déphasage qui correspond à une avance de $\pi/2$ pour le courant par rapport au potentiel. La réactance capacitive a ainsi les mêmes unités qu'une résistance tel que le montre l'éq. 2.6.

$$\left[\frac{1}{s^{-1} \cdot F} \right] = \left[\frac{s}{(A \cdot s \cdot V^{-1})} \right] = \left[\frac{V}{A} \right] = [\Omega] \quad [2.6]$$

Toutefois, contrairement à une résistance idéale, la réactance capacitive dépend de la fréquence utilisée. Ceci est un facteur clé qui explique la puissance de la SIE et de son balayage de fréquences pour séparer les contributions des composantes résistives et capacitives d'un circuit équivalent correspondant à un système donné (explications à venir).

Les fonctions sinusoïdales telles que celles présentées ici peuvent être représentées comme des vecteurs tournants, ou *phasors* en anglais. Pour une capacité pure, le courant correspond à un vecteur tournant en avance de $\pi/2$ par rapport à son potentiel tandis que, pour une résistance pure, les vecteurs tournants de ces deux composantes sont en phase. L'éq. 2.7 décrit la relation entre le potentiel et le courant pour une résistance pure en utilisant la notation de vecteur tournant (soit respectivement \dot{E} et \dot{I}).

$$I(t) = \frac{E_0}{R} \sin \omega t = \frac{E(t)}{R} \Rightarrow \dot{E} = R\dot{I} \quad [2.7]$$

La Figure 2.2 montre le diagramme de ces vecteurs tournants pour différents circuits équivalents, le cas d'une résistance idéale étant représenté à la Figure 2.2a.

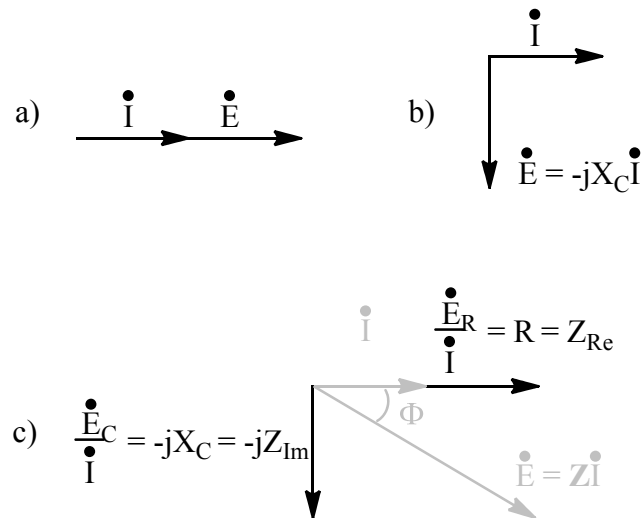


Figure 2.2. Vecteurs tournants donnés pour (a) une résistance idéale, (b) une capacité idéale et (c) une résistance ainsi qu'une capacité idéale en série. Inspiré de la littérature.⁴

Pour les capacités, le déphasage entre leurs vecteurs tournant fait qu'ils doivent être représentés dans un plan; ils ne sont pas alignés sur un même axe. Dans un tel cas, une stratégie pour simplifier le traitement mathématique est d'utiliser un système de notation complexe. Ainsi, les vecteurs tournant sur l'axe des ordonnées sont multipliés par le nombre imaginaire j , soit $\sqrt{-1}$, pour tenir compte du déphasage. L'éq. 2.8 est donc obtenue pour les capacités.

$$I(t) = \frac{E_0}{X_C} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \Rightarrow E(t) = -jX_C I(t) \Rightarrow \dot{E} = -jX_C \dot{I} \quad [2.8]$$

À partir de cette équation, le diagramme des vecteurs tournant pour une capacité idéale peut être obtenu et il est présenté à la Figure 2.2b. Par ailleurs, l'éq. 2.7 et 2.8 peuvent être regroupées dans une même équation (eq. 2.9) en introduisant le concept d'impédance (Z) qui permet de généraliser les contributions résistives de ces deux systèmes.

$$\dot{E} = Z\dot{I} \quad [2.9]$$

Ainsi, dépendamment des systèmes étudiés, l'impédance peut comprendre à la fois une portion réelle (Z_{Re}) et une portion imaginaire (Z_{Im}). Le vecteur \mathbf{Z} peut alors être défini comme il l'est présenté à l'éq. 2.10.

$$\mathbf{Z} = Z_{Re} - jZ_{Im} \quad [2.10]$$

Graphiquement, un système auquel un potentiel \dot{E} est appliqué et qui comprend une résistance et une capacité en série peut être représenté comme à la Figure 2.2c où \dot{E}_C correspond à la diminution de potentiel due à la capacité et \dot{E}_R correspond à la diminution de potentiel due à la résistance ($\dot{E} = \dot{E}_C + \dot{E}_R$).

Or, l'impédance étant un vecteur, sa norme (sa longueur) peut être définie comme il l'est présenté à l'éq. 2.11.

$$|\mathbf{Z}| = \sqrt{Z_{Re}^2 + (-jZ_{Im})^2} = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad [2.11]$$

Aussi, en considérant la Figure 2.2c, le déphasage entre le potentiel et le courant pour un système comprenant une composante réelle et imaginaire de l'impédance peut être exprimé selon l'éq. 2.12 :

$$\Phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z_{Im}}{Z_{Re}}\right) \quad [2.12]$$

Ainsi, à partir de la norme de l'impédance et du déphasage qui sont mesurés expérimentalement, il est possible de trouver les valeurs correspondant à Z_{Im} et Z_{Re} (par exemple avec $Z_{Re} = |\mathbf{Z}| \cos\Phi$). À partir de ces composantes de l'impédance et en faisant varier la fréquence du potentiel appliqué, un graphique de Nyquist peut être tracé. Ce type de graphique donne des informations utiles pour permettre de déterminer le circuit équivalent du système analysé. En effet, les réponses différentes obtenues pour les composantes d'un système en fonction de la fréquence permettent de déterminer leur importance relative. Un exemple de diagramme de Nyquist pour une résistance et une capacité idéale, placées en série, est fourni à la Figure 2.3. La Figure 2.3 montre que la composante réelle est indépendante de la fréquence ($Z_{Re} =$

R), alors que la composante imaginaire diminue lorsque la fréquence augmente ($Z_{Im} = 1/\omega C$; plus ω augmente, plus Z_{Im} diminue).

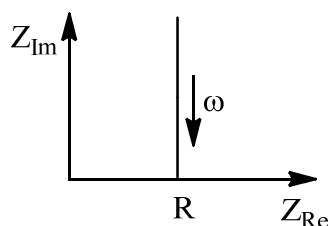


Figure 2.3. Diagramme de Nyquist pour une résistance et une capacité idéale en série.

Un système composé d'électrodes baignant dans un électrolyte donné peut être représenté par un circuit équivalent composé d'un ensemble de résistances et de capacités en série et en parallèle. Le cas d'une cellule électrochimique simple est représenté à la Figure 2.4 où C_{DL} représente la contribution capacitive de la double couche électrique, où R_{CT} est la résistance de polarisation due au transfert de charge à l'interface électrodes/électrolyte et où R_S est la résistance de l'électrolyte.

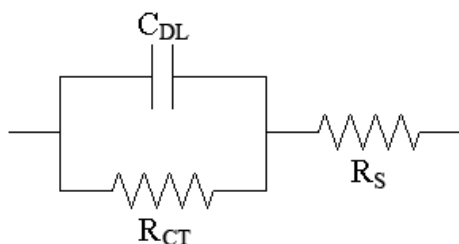


Figure 2.4. Circuit équivalent pour une cellule électrochimique simple comprenant deux électrodes de même nature et où l'impédance de Warburg (un type de résistance au transfert de masse) est négligeable par rapport à R_{CT} .⁴

Pour un tel système, l'impédance de C_{DL} obtenue à de très hautes fréquences tend vers zéro, ce qui fait que l'impédance totale de C_{DL} , en parallèle avec R_{CT} , devient négligeable par rapport à l'impédance de R_S . R_S peut donc être obtenue à de hautes fréquences au point où $Z_{Im} = 0$ à partir de la valeur de Z_{Re} correspondante.

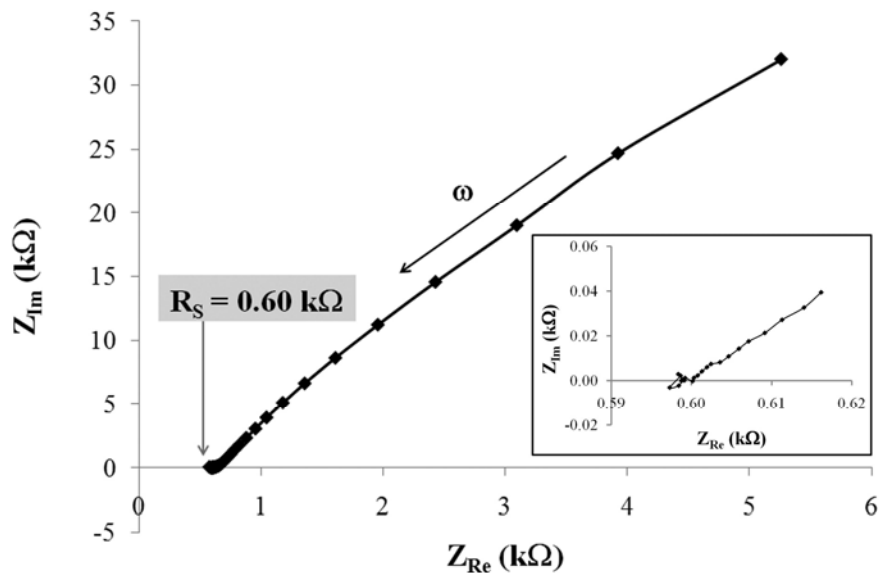


Figure 2.5. Diagramme de Nyquist obtenu à 25.0 °C entre 10^{-1} et 10^5 Hz avec une perturbation de valeur efficace de 10 mV autour du potentiel de circuit ouvert pour une solution aqueuse de KCl 0.117 M. Une cellule de conductivité Orion (modèle 018012) comprenant deux électrodes platinisées a été utilisée avec un potentiostat équipé d'un générateur de fréquences provenant de *Princeton Applied Research* (modèle PARSTAT 2273). L'encadré correspond à un agrandissement de la section de la courbe obtenue à de hautes fréquences angulaires.

Un exemple de détermination graphique de R_S avec cette méthode est donné à la Figure 2.5 pour une solution de KCl 0.117 M. Cette solution possède une conductivité spécifique (σ) connue de 15.00 mS cm^{-1} ce qui fait qu'elle peut être utilisée pour déterminer la constante de la cellule de conductivité (K_{Cell}). K_{Cell} dépend de l'aire, de la géométrie et de la distance entre les électrodes contenues dans la cellule et elle est obtenue comme il l'est indiqué à l'éq. 2.13.

$$K_{\text{Cell}} = \sigma \times R_{S, \text{KCl}} \quad [2.13]$$

Une fois K_{Cell} connue, il est possible de déterminer la conductivité spécifique pour d'autres électrolytes en utilisant le même procédé de détermination graphique et l'éq. 2.14.

$$\sigma = \frac{K_{Cell}}{R_{S, \text{électrolyte}}} \quad [2.14]$$

2.1.3. Montage

La conductivité d'un électrolyte étant très dépendante de sa température, la cellule de conductivité utilisée doit être thermostatée à une certaine température pour pouvoir effectuer des comparaisons adéquates entre divers électrolytes. De façon à bien contrôler la température au sein de cette cellule, un thermocouple indiquant la température au dixième de degré Celsius près est placé en contact direct avec l'électrolyte qu'elle contient. Cette cellule est présentée à la Figure 2.6 et certaines précisions concernant le montage utilisé pour déterminer la conductivité des électrolytes étudiés y sont indiquées.

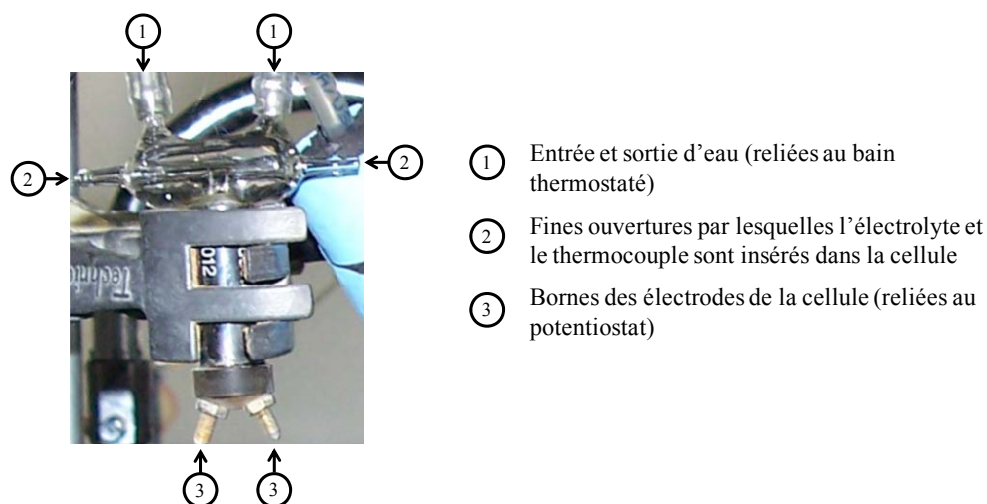


Figure 2.6. Cellule de conductivité à faible volume du fabricant Orion (modèle 018012) comprenant deux électrodes platinisées.

2.2. Évaluation de la fenêtre de potentiel, de la capacitance et de la charge spécifique par voltampérométrie cyclique

2.2.1. Principes généraux

La voltampérométrie cyclique (CV) est une technique d'électroanalyse potentiodynamique d'usage répandu avec laquelle le système étudié est perturbé de son état initial en appliquant une différence de potentiel (E). Celle-ci est faite varier linéairement en fonction du temps (t) à une certaine vitesse de balayage (v) jusqu'à ce qu'un potentiel établi préalablement soit atteint (Figure 2.7). La direction du balayage de potentiel est ensuite inversée et maintenue ainsi jusqu'à ce qu'une autre borne de potentiel prédéterminée soit atteinte (typiquement le potentiel de départ). Le balayage se poursuit ensuite entre ces deux bornes de potentiel pour un certain nombre de cycles, choisi selon les besoins.

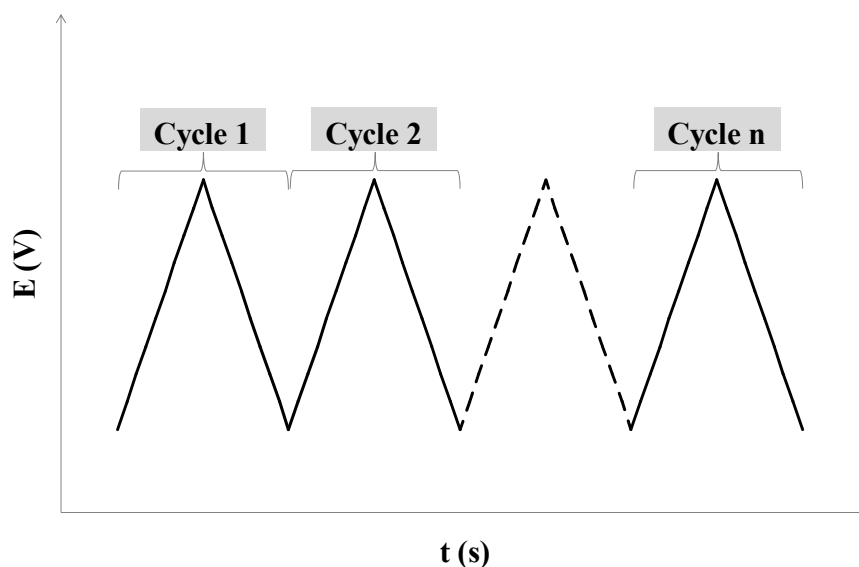


Figure 2.7. Potentiel appliqué en fonction du temps pour une expérience de voltampérométrie cyclique comprenant n cycles.

En CV, la différence de potentiel est imposée entre une électrode de travail, où les réactions d'intérêt ont lieu, et une électrode de référence, qui est conçue de façon à avoir une composition pratiquement constante et qui donne un potentiel fixe.

Les phénomènes faradiques et non faradiques observables sur la plage de potentiel balayée donnent lieu à un flux de courant entre l'électrode de travail et une autre électrode dite auxiliaire, dont la fonction est de permettre à ce courant de circuler librement afin d'éviter qu'il ne vienne perturber le potentiel donné par l'électrode de référence. Le courant est mesuré et il est ensuite présenté sous la forme pratique à interpréter de voltampérogrammes, soit des courbes illustrant le courant en fonction de la différence de potentiel.

Un schéma de voltampérogramme typique pour un système réversible comprenant un couple redox O/R est présenté à la Figure 2.8.

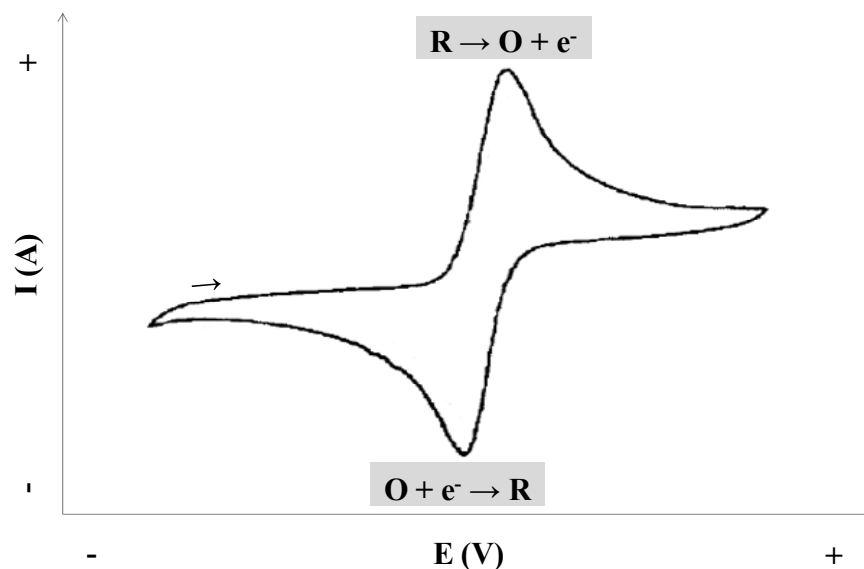


Figure 2.8. Voltampérogramme pour un couple redox O/R baignant dans un électrolyte concentré. La flèche à gauche indique la direction du balayage.

Les différentes régions de la courbe présentée dans la Figure 2.8 sont une manifestation des multiples facteurs qui affectent le courant généré en fonction du potentiel appliqué. Lors du balayage vers des potentiels anodiques, du courant faradique est produit lorsqu'une différence de potentiel suffisante est appliquée pour que l'oxydation de R en O puisse avoir lieu. Le courant faradique continue ensuite de croître jusqu'à ce qu'un maximum soit atteint; à ce stade, même si des potentiels plus

oxydants sont appliqués, le courant généré par l'oxydation n'augmente plus vu qu'il est limité par la vitesse que l'espèce R prend pour diffuser jusqu'à la surface de l'électrode. L'épuisement progressif de R à proximité de cette surface résulte finalement en une diminution du courant obtenu, ce qui vient compléter le pic d'oxydation visible dans le voltampérogramme. Des phénomènes comparables donnent lieu au pic de réduction lors du balayage vers des potentiels cathodiques par la suite.

Dans un système où le courant est de nature non faradique comme pour les supercapacités de double couche, l'accumulation de charges à l'interface électrode-électrolyte donne lieu à une augmentation progressive du courant mesuré (pas de pics) et donc à des voltampérogrammes d'une forme s'apparentant à un rectangle (voir la Figure 2.9).

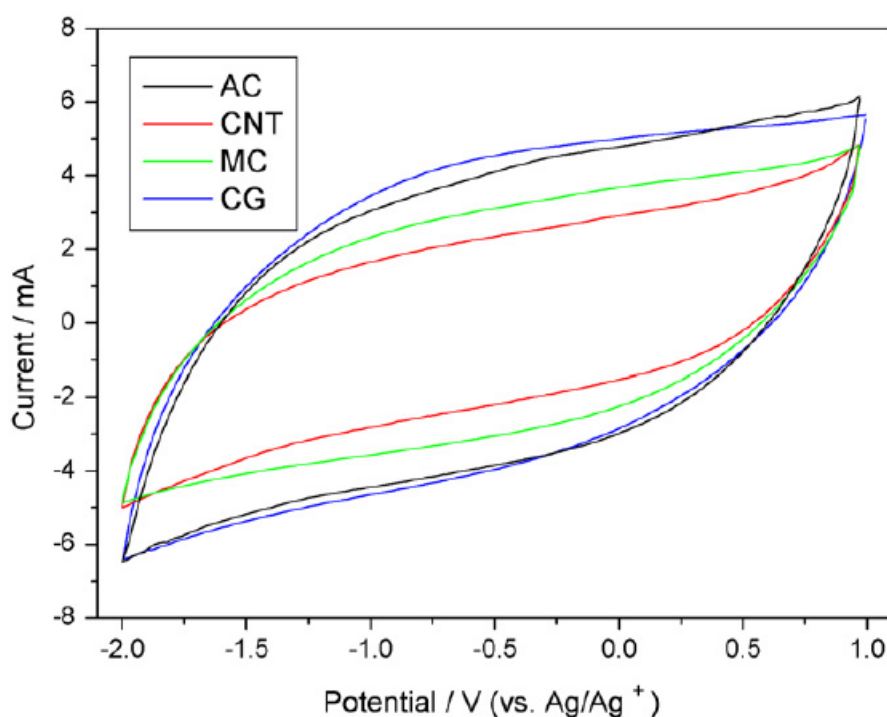


Figure 2.9. Voltampérogramme obtenu à 5 mV s^{-1} pour quatre différentes électrodes de carbones nanoporeux avec une électrode auxiliaire constituée d'un disque de graphite et avec le 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate comme électrolyte.²⁵

Pour les supercapacités faradiques, les réactions redox impliquées dans le processus de stockage de charge pseudocapacitif résultent en l'obtention d'un voltampérogramme dont la forme rectangulaire rappelle celle des supercapacités de double couche, mais qui contient toutefois des pics de courant (voir la Figure 2.14 pour un exemple). La présence de ces pics indique que le courant total obtenu est dû à l'effet cumulatif du courant généré par plusieurs réactions redox et ceci explique d'ailleurs pourquoi le courant total est relativement constant sur une large plage de potentiels (voir la Figure 2.10).³

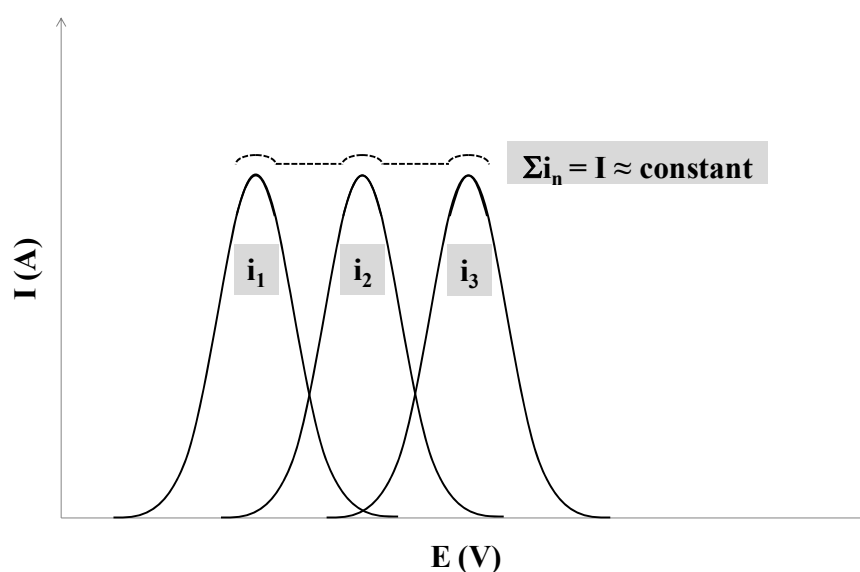


Figure 2.10. Schéma illustrant l'effet d'accumulation du courant pseudocapacitif (i_1 , i_2 et i_3) généré par trois réactions d'oxydation successives sur le courant total obtenu (I). Inspiré de la littérature.³

Des exemples de résultats pouvant être obtenus par voltampérométrie cyclique seront maintenant discutés.

2.2.2. Quelques applications

2.2.2.1. Domaine de stabilité électrochimique d'électrolytes

Le domaine de stabilité électrochimique de milieux électrolytiques peut être évalué par voltampérométrie cyclique. Le montage à trois électrodes qui a été utilisé pour ces fins dans le cadre de ce projet est d'ailleurs schématisé à la Figure 2.11.

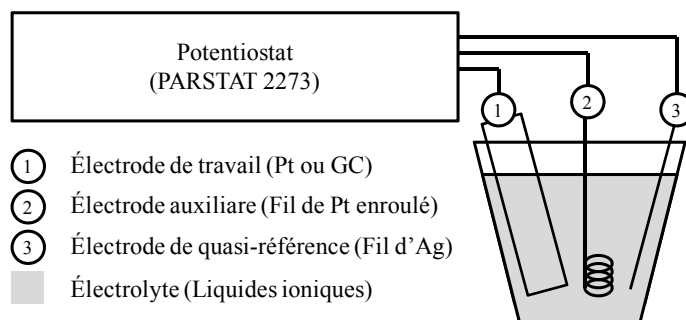


Figure 2.11. Schéma du montage utilisé pour la détermination de la fenêtre de potentiel des électrolytes étudiés. La cellule électrochimique utilisée était une cellule de verre de faible volume en forme de cœur fabriquée par Cédric Ginart à l'atelier de soufflage de verre de l'Université de Montréal.

Pour déterminer la fenêtre de potentiel d'un électrolyte donné, un balayage vers des potentiels anodiques est d'abord effectué jusqu'à ce qu'une augmentation marquée du courant anodique soit obtenue. Ce pic de courant correspond à l'oxydation de l'une des espèces contenues dans l'électrolyte et constitue donc la limite de stabilité oxydative de celui-ci. Ensuite, les potentiels sont balayés cathodiquement jusqu'à ce qu'une augmentation (cathodique) de courant marquée soit observée (réduction d'un constituant de l'électrolyte). Le domaine de potentiels compris entre ces deux pics de courant correspondra à la plage sur laquelle l'électrolyte peut être utilisé. La Figure 2.12 montre un voltampérogramme ainsi obtenu et fournit un exemple de détermination graphique pour la fenêtre de potentiel.

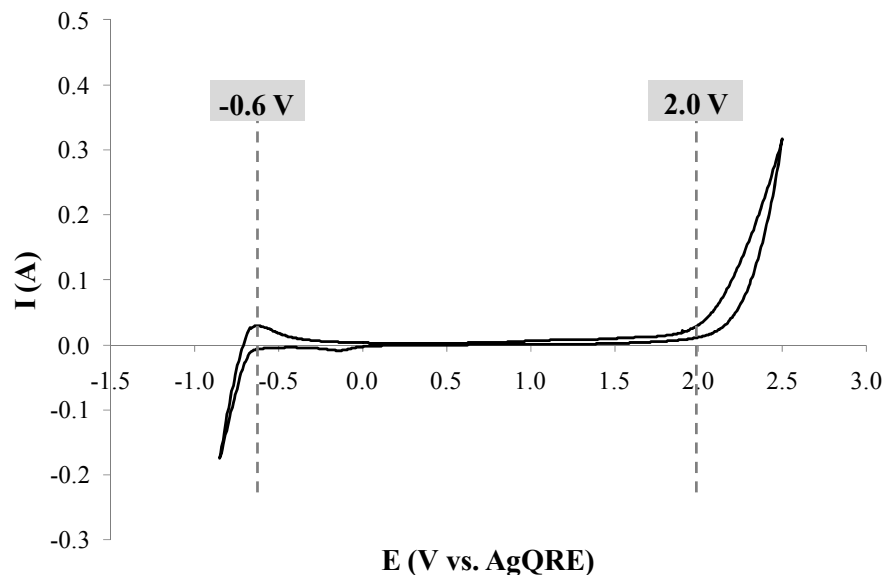


Figure 2.12. Voltampérométrie obtenue à 10 mV s^{-1} permettant d'effectuer la détermination graphique de la fenêtre de potentiel de l'électrolyte 2-EtPy:TFA (1:2) avec une électrode de travail de Pt. Les données sont fournies pour le 4^e cycle et l'électrode de quasi-référence utilisée est un fil d'argent (AgQRE).

Le domaine de stabilité électrochimique varie toutefois d'une électrode de travail à l'autre vu que le matériau de l'électrode utilisée peut influencer la catalyse des réactions donnant lieu aux pics de courant. Cet aspect sera abordé plus en détail au Chapitre 4.

2.2.2.2. Capacitance spécifique et charge spécifique

La capacitance spécifique et la charge spécifique (Q_s) d'une électrode baignant dans un électrolyte donné peuvent être évaluées par CV. La Figure 2.13 illustre les montages utilisés au cours du projet pour ces fins. Dans le montage du dessus, la cellule électrochimique est une cellule à faible volume en téflon qui a été préparée à l'atelier mécanique de l'Université de Montréal par Jean-François Myre. Celle-ci expose un disque de 2 cm^2 d'aire de l'électrode de travail (qui est le fond de la cellule) à l'électrolyte qu'elle contient tout en nécessitant seulement $\sim 1 \text{ mL}$ d'électrolyte pour recouvrir toutes les électrodes. Cette aire exposée s'est révélée

appropriée pour obtenir des courants d'une ampleur suffisante pour être bien détectés dans les conditions étudiées et la faible consommation d'électrolyte de cette cellule est avantageuse vu leur coût parfois élevé (comme c'est souvent le cas pour des liquides ioniques). C'est ce montage qui a été utilisé pour déterminer les capacités spécifiques du Chapitre 3.

Des travaux ultérieurs ont révélé qu'une meilleure uniformité du dépôt de RuO_2 sur le substrat ainsi qu'une meilleure reproductibilité pour les capacités était obtenue pour des électrodes de RuO_2 préparée thermiquement dont le dépôt est étalé sur une aire plus restreinte. Avec celles-ci, la solution de RuCl_3 utilisée lors de leur préparation se trouve à être mieux répartie sur la surface du substrat. Conséquemment, un montage adapté à ces électrodes plus minces a été utilisé par la suite dans le Chapitre 5. Ce montage est illustré dans le bas de la Figure 2.13 et la cellule électrochimique qui est représentée est celle en forme de cœur qui fut discutée précédemment.

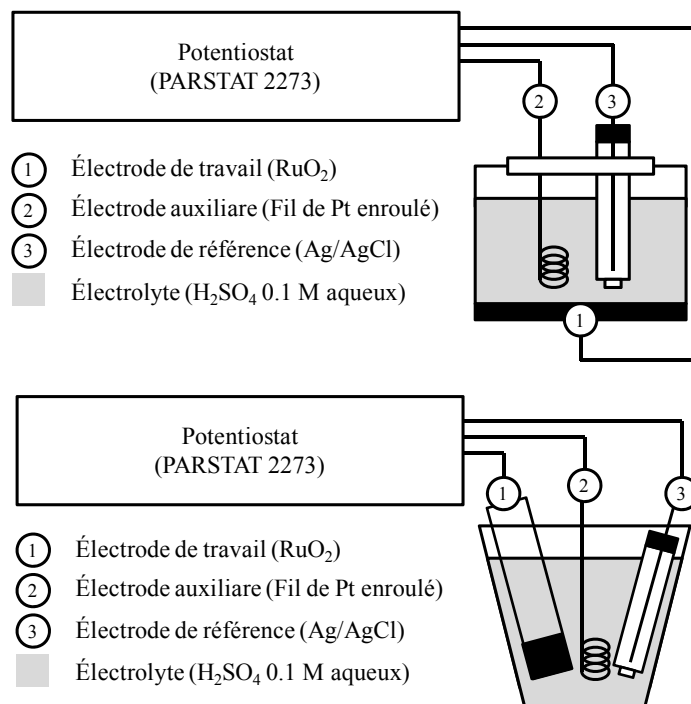


Figure 2.13. Schéma des montages utilisés pour la détermination de la capacitance spécifique et de la charge spécifique avec une solution aqueuse de H_2SO_4 0.1 M. Les montages qui ont été utilisés pour les mesures avec les liquides ioniques comme électrolytes sont équivalents à ceux présentés ici à l'exception près qu'un fil d'argent a été utilisé comme quasi-référence pour éviter toute contamination possible avec de l'eau.

Un résultat typique obtenu pour une électrode de RuO_2 préparée thermiquement et baignant dans une solution aqueuse de H_2SO_4 0.1 M est illustré à la Figure 2.14. Le voltampérogramme de la Figure 2.14 comprend les pics de courant caractéristiques des réactions redox qui sont associées à un processus de stockage de charge pseudocapacitif, ce qui résulte en l'obtention d'une courbe à l'allure distincte de celles des supercapacités de double couche (voir la Figure 2.9).

C_s et Q_s peuvent être déterminés à partir d'un tel voltampérogramme en intégrant l'aire sous une région de la courbe qui est représentative du processus de stockage de charge (p. ex. la région hachurée de la Figure 2.14; détails aux Chapitres 3 et 5) et en utilisant les éq. 2.15 et 2.16, où A est l'aire de la région sous la courbe

intégrée, où m est la masse du dépôt, où v est la vitesse de balayage et où ΔE est la plage de potentiel utilisée pour l'intégration.

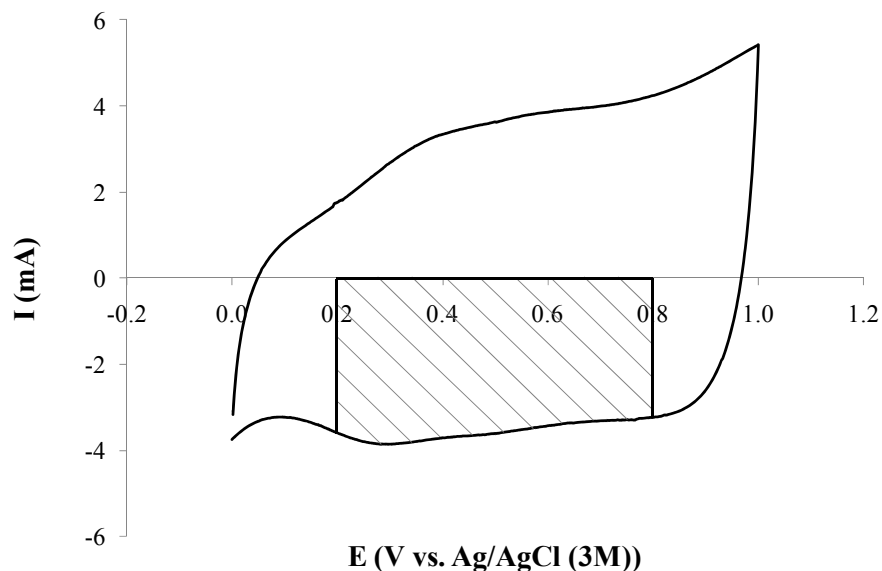


Figure 2.14. Voltampérogramme obtenu à 10 mV s^{-1} pour une électrode de RuO_2 préparée thermiquement avec un dépôt de 2.8 mg cm^{-2} et immergée dans une solution aqueuse de H_2SO_4 0.1 M . Les données fournies sont celles obtenues au 10^{e} cycle.

$$C_s = \frac{A}{m \times v \times \Delta E} \quad [2.15]$$

$$Q_s = \frac{A}{m \times v} \quad [2.16]$$

Contrairement à la SIE qui nécessite de se fixer à un seul potentiel et dont l'interprétation des résultats peut s'avérer d'une grande complexité, l'utilisation de la voltampérométrie cyclique permet de déterminer C_s en étudiant une large plage de potentiel en toute simplicité, justifiant ainsi le choix de cette technique.

2.3. Détermination de la température de transition vitreuse par calorimétrie différentielle à balayage

2.3.1. Principes

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique avec laquelle la chaleur d'une capsule contenant un échantillon est mesurée par rapport à celle d'une capsule de référence tout en effectuant un balayage de température à un certain taux de chauffe. La différence de capacités calorifiques (C_p) entre ces deux capsules, soit la différence d'énergie qu'il faut leur fournir pour augmenter leur température de 1 °C, est ce qui permet l'étude d'événements thermiques, tels que des transitions de phase.

En DSC, le principe de la mesure dépend du type d'appareil utilisé. Dans un appareil dit par « flux de chaleur », l'échantillon et la référence sont placés dans une seule fournaise et c'est la différence de température (ΔT) qui se crée entre ces capsules à cause de leur C_p différente qui est mesurée. Cette différence de température est mesurée avec des thermocouples placés directement sous les capsules et c'est elle qui est par la suite convertie en flux de chaleur.

La Figure 2.15 illustre le schéma d'un appareil à flux de chaleur et offre un exemple de graphique qu'il permet d'obtenir. Les axes des ordonnées qui y sont représentés indiquent dans quelle direction par rapport à la ligne de base se retrouveront les phénomènes exothermiques (p. ex. une cristallisation) et endothermiques (p. ex. une fusion).

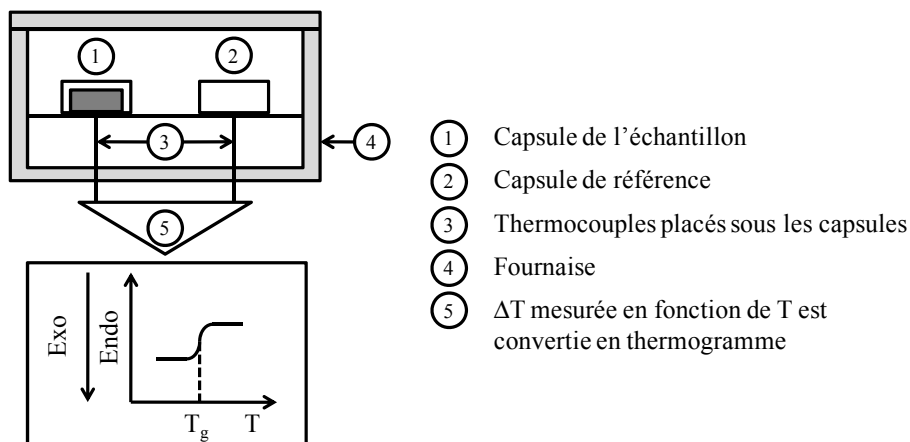


Figure 2.15. Schéma d'un appareil DSC à flux de chaleur et exemple de thermogramme qu'il permet d'obtenir (adapté de la littérature²⁶).

2.3.2. Conditions expérimentales

Les analyses DSC ont été effectuées sous atmosphère inerte de façon à avoir une atmosphère facilement reproductible pour les capsules lors des expériences. Aussi, des capsules hermétiques (en aluminium) ont été utilisées pour contenir les échantillons (qui sont liquides à température pièce) de façon adéquate. Pour les analyses à basse température, le refroidissement de l'appareil a été effectué avec de l'azote liquide. Préalablement à la chauffe, les échantillons ont tous été refroidis à 10 °C min^{-1} de façon à leur imposer la même histoire thermique. Le taux de chauffe utilisé par la suite est de 10 °C min^{-1} , une valeur typiquement utilisée dans la littérature et qui permet donc de faciliter les comparaisons.

Pour la détermination de la température de transition vitreuse, la valeur correspondant à la moitié de la transition vitreuse a été utilisée. La Figure 2.16 montre un exemple de détermination d'une T_g pour un thermogramme obtenu expérimentalement.

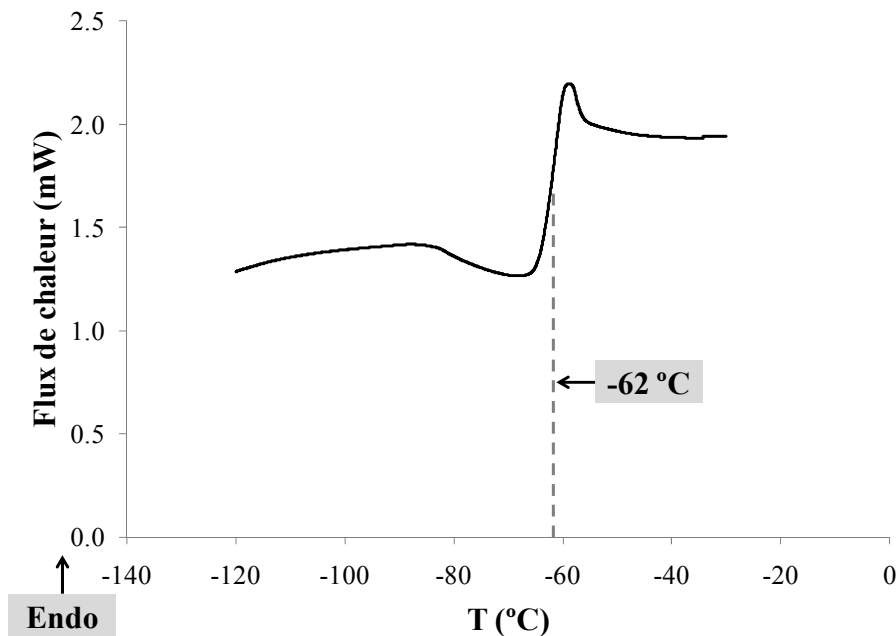


Figure 2.16. Détermination de la T_g à partir du thermogramme DSC obtenu à 10 °C min^{-1} pour une capsule d'aluminium hermétique contenant le 2-PhPy:TFA (1:2).

2.4. Détermination de la masse volumique et de la viscosité dynamique

2.4.1. Masse volumique

La masse volumique (ρ) d'un liquide, ou la masse d'une substance par unité de volume, peut être obtenue en pipettant un volume connu de ce liquide et en pesant celui-ci une fois recueilli par écoulement. Pour les liquides visqueux, il est important d'accorder une quantité considérable de temps pour les laisser s'écouler entièrement, sans quoi une portion significative de liquide pourrait demeurer sur les parois de la pipette ce qui résulterait en une sous-évaluation de la masse volumique. Toutes les mesures de masse volumique ont été prises trois fois pour pouvoir évaluer la précision de la mesure.

2.4.2. Viscosité dynamique

La viscosité dynamique d'un liquide est calculée en multipliant sa masse volumique par sa viscosité cinématique (ν). Cette dernière peut être mesurée avec un viscosimètre cinématique d'une constante d'étalonnage connue en mesurant le temps nécessaire pour que le liquide passe de l'un à l'autre de ses deux traits de jauge. Le viscosimètre utilisé dans le cadre de ces travaux provient de l'*American Society for Testing and Materials* (ASTM), est du type *cross-arm* et de taille 4. Toutes les mesures de viscosité ont été prises en triplicata.

2.5. Évaluation du contenu en eau par le titrage de Karl-Fischer

2.5.1. Principes

Le titrage de Karl-Fischer en mode coulométrique est une technique qui consiste à titrer l'eau d'un échantillon à l'aide de diiode (I_2) généré électrochimiquement et qui peut permettre de déterminer avec précision des contenus d'eau de l'ordre des microgrammes. Or, le contenu en eau des liquides ioniques peut affecter drastiquement plusieurs de leurs propriétés, dont leur viscosité et leur conductivité, d'où l'intérêt de le mesurer.²⁷ Une cellule électrochimique typique d'un titreur de Karl-Fischer coulométrique est représentée à la Figure 2.17.

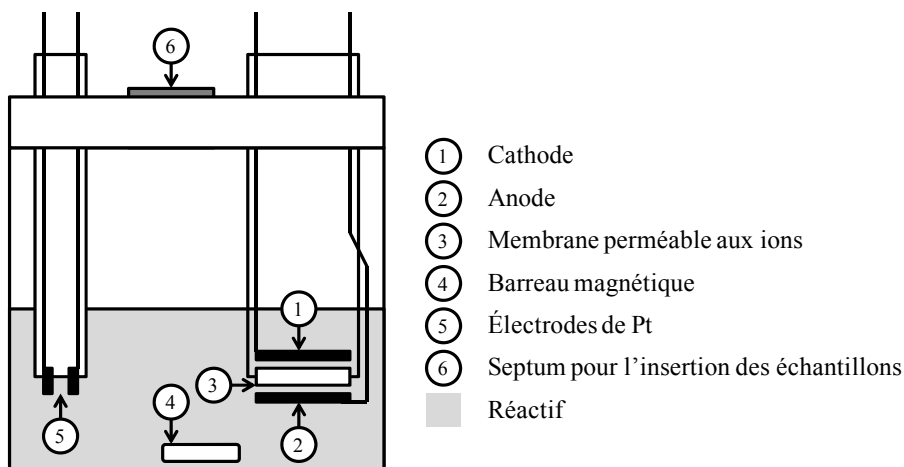
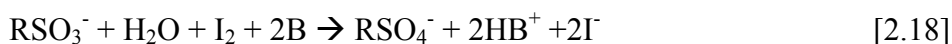


Figure 2.17. Schéma représentant la cellule électrochimique d'un titreur de Karl-Fischer coulométrique.²⁸

Le réactif mis dans la cellule contient typiquement un alcool (ROH), une base (B), du SO₂ et du I⁻.²⁸ À l'anode, du I₂ est formé par l'oxydation de I⁻. Chaque mole de I₂ formée réagit rapidement avec un nombre de moles équivalent de H₂O tel que décrit aux éq. 2.16 et 2.17. Le titrage d'une mole d'eau nécessite donc deux moles d'électrons.



Lors du titrage, un courant constant est imposé entre les électrodes de platine utilisées pour la détection. Le potentiel nécessaire pour maintenir ce courant est mesuré en fonction du temps. En présence d'eau, il y a absence de I₂ et un potentiel suffisamment négatif pour réduire le solvant (éq. 2.19) doit être appliqué pour atteindre le courant désiré.²⁸



Or, une fois que l'eau est entièrement titrée, le I₂ formé électrochimiquement va être en excès et va donc pouvoir être disponible pour être réduit selon l'éq. 2.20 (sachant que I₂ + I⁻ ⇌ I₃⁻). Cette dernière nécessite l'application d'un faible potentiel

seulement, ce qui se traduit par une diminution marquée dans le graphique du potentiel en fonction du temps.



Sachant la quantité totale de charges ayant été nécessaire jusqu'à l'obtention de cette diminution de potentiel et que deux moles d'électrons sont consommées par moles d'eau titrée, la quantité d'eau titrée suite à l'injection de l'échantillon peut donc être calculée. Il faut toutefois mentionner que, malgré les précautions prises pour isoler la cellule électrochimique de l'air ambiant (jonctions de verrerie graissées, etc.), un flux continu d'eau parvient à pénétrer dans le système. Pour tenir compte de ce facteur, l'appareil mesure préalablement à l'analyse la « dérive », soit la quantité d'eau provenant du milieu extérieur en fonction du temps, et il considère que cette dérive est la même lors de l'injection de l'échantillon. En fonction du temps nécessaire pour l'analyse, une certaine quantité d'eau est donc déduite de celle titrée pour donner la valeur finale du contenu d'eau de l'échantillon affichée par l'appareil afin d'augmenter l'exactitude de la méthode.

2.5.1. Considérations expérimentales

Un titreur Karl-Fischer de Mettler Toledo (modèle C30) a été utilisé avec le réactif HYDRANAL®-Coulomat AG de Fluka pour la mesure des contenus en eau des échantillons. Une masse d'environ 0.4 g d'échantillon a été injecté pour les analyses. Préalablement à l'injection, les échantillons ont été pesés et manipulés avec soins de façon à minimiser leur exposition à l'humidité de l'air ambiant. La seringue utilisée pour l'injection était d'abord rincée à l'acétone, séchée à l'azote puis rincée avec l'échantillon à analyser. Un standard AquaStar® de EMD Chemicals avec un contenu d'eau de (1.000 ± 0.020) mg g⁻¹ a été utilisé pour valider l'exactitude de la procédure de titrage standard utilisée.

Chapitre 3 : Influence de la conductivité et de la viscosité de liquides ioniques protiques utilisés comme électrolytes sur la pseudocapacitance d'électrodes de RuO₂

3.1. Avant-propos

Ce chapitre inclus les premiers travaux réalisés dans le cadre de ce projet de maîtrise. À ce stade hâtif du projet, certaines notions importantes, comme l'impact du rendement de la synthèse des liquides ioniques protiques sur les proportions finales de base et d'acide obtenues, n'avaient jamais été rapportées dans la littérature et n'étaient pas connues. Cet article fait toutefois mention de la faible reproductibilité des résultats obtenus pour les liquides ioniques composés de 2-méthylpyrazine et de TFA, qui sont les sels fondus avec la plus petite différence de pK_a entre leurs constituants parmi ceux étudiés ici. Or, ceci était l'un des premiers indices qui ont permis d'arriver à la conclusion que les pertes de masse se doivent d'être minimisées tout au long du processus de synthèse afin d'obtenir des liquides ioniques avec des proportions inaltérées. Ces aspects ont d'ailleurs fait l'objet d'une autre publication par notre groupe et ils sont discutés en détail dans le Chapitre 4. En outre, le contenu en eau des liquides ioniques étudiés dans cet article a été évalué par spectroscopie ¹H NMR seulement étant donné qu'il n'y avait pas de titreur de Karl-Fischer facilement disponible à l'époque (ceci s'applique également pour le Chapitre 4).

L'un des objectifs principaux de cet article était de permettre une meilleure compréhension des relations existant entre les propriétés physicochimiques des liquides ioniques et leur performance en tant qu'électrolyte pour des supercapacités faradiques. Des connaissances plus approfondies de ces relations permettraient en effet d'orienter les travaux futurs en indiquant quelles propriétés se doivent d'être optimisées pour cette application. Pour parvenir à cet objectif, de nouveaux liquides ioniques protiques constitués de bases hétérocycliques azotées et de TFA ont été synthétisés et leurs propriétés d'importance ont été obtenues. Le mécanisme de la conductivité de ces liquides ioniques protiques a été élucidé ici et les relations

existant entre leurs propriétés physicochimiques et leur comportement pseudocapacitif obtenu sur une électrode de RuO₂ sont discutées.

Les valeurs de capacitances qui sont rapportées dans cette étude sont faibles, et ceci reflète le choix d'utiliser des électrodes de RuO₂ préparées thermiquement à 400 °C. En effet, ces électrodes sont hautement cristallines et ne permettent donc pas de stocker beaucoup d'énergie. Or, elles sont particulièrement robustes, autant chimiquement que physiquement, ce qui permet de s'assurer qu'une comparaison adéquate de la performance des différents électrolytes étudiés sera effectuée. Ainsi, l'usage de ces électrodes est particulièrement approprié pour atteindre les objectifs de cette étude.

3.2. Article 1 : Influence of the Conductivity and Viscosity of Protic Ionic Liquids Electrolytes on the Pseudocapacitance of RuO₂ Electrodes

Ce premier chapitre de la discussion est un article qui a été publié en 2009 dans le volume 113 de la revue *The Journal of Physical Chemistry C* aux pages 1632–1639. En plus d'avoir contribué de façon importante à la rédaction de cet article, l'ensemble des résultats et des expériences qui y sont réalisées sont le fruit de mes travaux.

Influence of the Conductivity and Viscosity of Protic Ionic Liquids Electrolytes on the Pseudocapacitance of RuO₂ Electrodes

Laurence Mayrand-Provencher and Dominic Rochefort

Département de chimie, Université de Montréal

C.P.6128 Succ. Centre-ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3J7

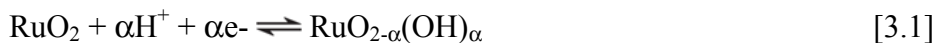
Abstract

Several new protic ionic liquids (PILs) were prepared by mixing trifluoroacetic acid (TFA) with various heterocyclic amines using different base:acid ratios (1:1 and 1:2). Their specific conductivities have been measured by electrochemical impedance spectroscopy and were found ranging from 0.71 to 9.07 mS cm⁻¹ at 27.0 °C. In all cases, the conductivity of a given ionic liquid increased with a higher proportion of acid (1:2 ratio) which is explained mainly the smaller viscosity obtained in these conditions. Indeed, in most PILs, the dynamic viscosity (10.3–484 cP at 27.0 °C) is decreased by a higher acid proportion. Both parameters were used to construct a Walden plot in order to evaluate the quality of these protic ionic liquids and compare them with common room temperature (RT) molten salts. The physicochemical properties of the PILs were then compared with the specific capacitance values obtained with a thermally prepared RuO₂ electrode in these ionic liquid electrolytes. This work brings evidence that pseudocapacitance is involved in the energy-storage mechanism of the PILs studied here and shows that PILs could eventually be used as electrolytes in metal oxide-based supercapacitors.

1. Introduction

Electrochemical capacitors (ECs), also known as supercapacitors, are devices having higher specific energy densities than conventional dielectric capacitors and that possess higher specific powers than most batteries. ECs can be combined with batteries as a complementary energy source for specific applications such as electric vehicles (EVs) and hybrid electric vehicles.¹⁻³ When coupled to a battery, ECs can allow sufficient power bursts to be released for the needs of EVs⁴ which a battery alone cannot provide.⁵ There are several other applications of ECs that takes advantage of their short-term, high-power outputs. Many portable apparatus containing digital electronic devices use ECs to achieve their very specific power needs. As an example, digital communication devices, typically needing high current outputs for a short period of time followed by a long recovery period, could advantageously employ capacitors for a more efficient use of energy.⁶

In ECs, two kinds of energy-storage mechanisms have been used: the double-layer, where the charge storage is electrostatic in nature, and the pseudocapacitance, where the charge storage implies a faradaic process, or a partial faradaic transfer, such as electrosorption or a redox process involving the electroactive materials.^{1, 7} Most commonly used ECs rely on high-surface area carbons as capacitive electrode material due to its low cost, its high electronic conductivity, and its extremely good reversibility.⁸ However, some metal oxide-based ECs, such as many made from RuO₂, have been shown to provide much higher specific capacitance (C_s) values than those obtained with carbon.³ This increased capacitance, which is found to be the highest in RuO₂, is due to the important contribution of pseudocapacitance in conducting metal oxide electrodes. In RuO₂ for example, the redox processes giving rise to pseudocapacitance involve proton coupled reactions that implies a shift of oxidation state from Ru⁴⁺, to Ru³⁺ and Ru²⁺, accordingly to eq. 3.1.⁹ Another interesting aspect of RuO₂-based ECs is that the proton-coupled faradaic reactions have an excellent reversibility, giving mirrorlike cyclic voltammograms with carefully chosen electrolytes.^{7, 10}



RuO₂ electrodes as an application for ECs have been prepared in several different ways, and one of the best performing methods was developed by Zheng et al.¹⁰ It involves hydrous RuO₂ preparation by a sol-gel process, and they reported C_s values as high as 720 F g⁻¹ for a powder formed at 150 °C. Variants of this procedure have also been studied, yielding even higher C_s (e.g., 977 F g⁻¹ for Liu et al.³), while many other different methods, such as electrochemical development of RuO₂ films^{9, 11} or thermal decomposition in air of RuCl₃,¹¹⁻¹³ have also been used.

Most pseudocapacitance studies of metal oxide-based ECs have been limited to aqueous solutions because of the need for protons in the electrolyte to achieve the faradaic reactions leading to pseudocapacitance (eq. 3.1). However, contrarily to most organic electrolytes, aqueous electrolytes can only be used on a relatively narrow potential domain which is a factor limiting the maximum energy stored by the device.² Also, another constraint for energy-storage with aqueous electrolyte-based devices is that they can only be operated in a limited range of temperatures. One strategy to overcome these limitations could be to replace the aqueous electrolytes with protic ionic liquids, which can be stable on a large variety of potential windows, have boiling points that can greatly exceed the ones of aqueous electrolytes, and can even remain in a liquid state at very low temperatures.¹⁴ Aprotic ionic liquids, such as those based on alkylimidazolium,¹⁵ aliphatic quaternary ammonium¹⁶ and phosphonium salts,¹⁷ have been greatly studied for use in double layer capacitors. Because of the required presence of protons, these aprotic ionic liquids (AILs) cannot be used as electrolytes for metal oxide-based pseudocapacitors. Protic ionic liquids are a category of ionic liquids obtained by a proton transfer from a Brønsted acid to a Brønsted base, and the term “ionic liquid” (IL) is used here as it was first introduced;¹⁸ ILs are all considered to be fused salts that melt at temperatures lower than 100 °C. In energy-related research, PILs have been mostly investigated as electrolytes in fuel cells, where they are being sought after for their stability at high temperatures and their proton conductivity. Although the potential of heterocyclic amines and some other bases to support proton transport has been demonstrated,¹⁹⁻²¹ no appropriate PIL has been found for use as an application in fuel cells so far.²²

Recently, we reported for the first time that pseudocapacitance can arise on a metal oxide electrode (RuO_2) in a PIL electrolyte composed of 2-methylpyridine and trifluoroacetic acid.⁷ We showed the presence of redox waves on the cyclic voltammograms for RuO_2 that were attributed to the faradaic processes responsible for pseudocapacitance in this material. The specific capacitance of the electrode was comparable to that obtained in 0.1 M H_2SO_4 . Although this finding could result in new research directions and perspectives for EC development, work remains to be done to determine how the properties of the PIL affect the proton-coupled faradaic reactions in metal oxide electrodes and to develop more efficient PILs for pseudocapacitors. Thus, understanding the fundamental principles involved in the properties of PILs used as electrolytes is of primary importance to push further their development and to make them appropriate electrolytes not only for our metal oxide-based ECs but also for nonaqueous fuel cells.

In this work, the physical properties of new PILs, consisting of a variety of heterocyclic amines and of TFA as the acid, are compared to the electrochemical behavior of a RuO_2 electrode in such electrolytes. The specific capacitance of these PILs has been determined with a crystalline, thermally prepared RuO_2 electrode, which is physically robust and chemically stable in the studied PILs, and the values obtained highlight the fact that pseudocapacitance is involved in the energy-storage process for the PILs mentioned in this work. The fundamental results obtained help to orient further research in the domain of metal oxide-based ECs using PILs as proton-rich organic electrolytes.

2. Experimental Section

2.1. Materials

3-Methylpyrazole (97%), $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, oxalic acid dihydrate (99%) and the Ti substrate (0.25 mm width, 99.7%) were purchased from Sigma-Aldrich. 2-Methylpyridine (>98%), 3-methylpyridazine (99%), 4-methylpyrimidine (98%), 2-methylpyrazine (99%), trifluoroacetic acid (99%), and the KCl conductivity standard solution (0.117 M, 15000 μS at 25 °C) were obtained from Alfa Aesar. 1-Butyl-3-

methylimidazolium hexafluorophosphate ($\geq 96.0\%$) was bought from Fluka. Anhydrous sodium carbonate (powder, ACS grade) was purchased from EMD Chemicals. All reagents were used as received.

2.2. Ionic Liquids Synthesis

All the ionic liquids were prepared by the slow addition of TFA into each respective base in order to reach the desired molar composition. The addition was done at room temperature ($(21 \pm 3)^\circ\text{C}$) while stirring. In order to eliminate traces of water either coming from the starting materials or from atmosphere, the resulting mixtures were heated at 85°C for 48 h under vacuum. The ionic liquid samples were kept sealed in vials using thick layers of paraffin between uses.

2.3. Ionic Conductivity

The conductivities of the ionic liquids were measured by electrochemical impedance spectroscopy using a potentiostat from Princeton Applied Research (model PARSTAT 2273). A low-volume Orion conductivity cell (model 018012) with two platinized electrodes was used. The cell constant was approximately 9.01 cm^{-1} , and it was measured regularly at 25.0°C using a KCl conductivity standard solution. A thermocouple was placed in direct contact with the PIL in the conductivity cell, and thus, the method error on temperature measurement was $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

2.4. Dynamic Viscosity

The kinematic viscosity at 27.0°C (ν), was measured using an ASTM Kinematic Viscometer (cross-arm type, size 4) immersed in a thermostated bath. Again, a thermocouple was used in order to control accurately the temperature. The density (ρ) was measured by weighing 1.00 mL of IL at room temperature. The measurements were made in triplicate in both cases. From these results, the dynamic viscosity (η) was calculated using eq. 3.2.

$$\eta = \rho \times v \quad [3.2]$$

2.5. RuO₂ Film Electrode Preparation by the Thermal Decomposition Process

The RuO₂ film electrodes were obtained by thermal decomposition in air (400 °C for 2 h) of a thin layer of a 0.1 M aqueous solution of the hydrated salt RuCl₃ · H₂O. This solution was painted evenly on one side of a 3.00 cm × 3.00 cm section of a Ti substrate, previously treated with oxalic acid to remove surface oxides and improve film adhesion by increasing roughness. This painting and heating procedure was repeated to obtain a coating varying from 21.2 to 27.5 mg of electroactive material, equivalent to loadings from 2.4 to 3.1 mg cm⁻². The RuO₂ deposit was analyzed by X-ray diffraction, and the diffractogram obtained (not shown) is in good agreement with results from the literature^{23, 24} for similar crystalline electrodes.

2.6. Specific Capacitance

A custom-made low-volume electrochemical cell was used to carry out all the specific capacitance measurements. The thermally prepared RuO₂ working electrode was inserted at the bottom of the cell, exposing one side only to the liquid in the cell. The geometric area exposed was a disk of 2.0 cm² from the 9.0 cm² total area covered with electroactive material. Therefore, for calculation purposes, the mass of this material in contact with the liquid was considered to be 22.2% of the total RuO₂ deposit. Small perforations in the cap of this Teflon cell allowed the reference and auxiliary electrodes to come in contact with the liquid inside.

The ILs and the 0.1 M H₂SO₄ aqueous solution were degassed for at least 15 min with nitrogen. The working electrode was submerged with the degassed liquids for 5 min before any measurements were made. All these measurements were carried out at room temperature. The RuO₂ electrode was weighed prior to any measurement in order to ensure that no loss of mass of the deposit would affect the specific capacitance data. An Ag/AgCl reference electrode (3 M KCl) was used in aqueous H₂SO₄ solutions and an Ag wire quasi-reference electrode (AgQRE) was used for

measurements in ILs in order to avoid electrolyte contamination by water. A spiral of Pt wire was used as the auxiliary electrode.

2.7. Glass Transition Temperatures

The glass transition temperatures of the studied PILs were obtained with a differential scanning calorimeter from TA Instruments (model DSC 2910). Hermetic Al pans were used for all measurements. The heating and cooling rates were $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and the temperature was scanned from -120 to $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. The T_g was defined as the temperature corresponding to half of the glass transition of the first heating curve.

2.8. Purity

The purity of all PILs (in CDCl_3) was determined by NMR using a typical 400 MHz ^1H NMR and ^{13}C NMR procedure. Clean spectra (not shown) were obtained in which all peaks are ascribable to the protonated base and trifluoroacetate. The ^1H NMR spectra showed no signals or shifts that could be attributed to water, suggesting that water was efficiently removed by the vacuum-drying procedure.

3. Results and Discussion

3.1. Physicochemical Properties of the PILs

Understanding the phenomena involved in ECs based on metal oxide using PILs as electrolytes requires the study of PILs with various physicochemical properties. Thus, PILs made with bases having various pK_a values have been investigated, the structures of which are shown in Figure 3.1. Apart from PILs made from 2-methylpyridine, which have already been reported in the literature^{7, 25, 26} and that can be used to make a comparison, all bases were deliberately selected to contain two nitrogen heteroatoms on the aromatic cycle to evaluate the effect of multiple proton exchange sites and of base pK_a on the viscosity and conductivity of the electrolyte and then the capacitance of a RuO_2 electrode. At this early stage of the research on protic ionic liquid electrolytes it is difficult to compare the behavior of

novel PILs to a universal standard. We have chosen the 2-methylpyridine:TFA ionic liquid as a comparison since it is perhaps one of the PILs having the most advanced physicochemical characterization. The influence of the various bases will be put forward as all PILs presented here use trifluoroacetic acid.

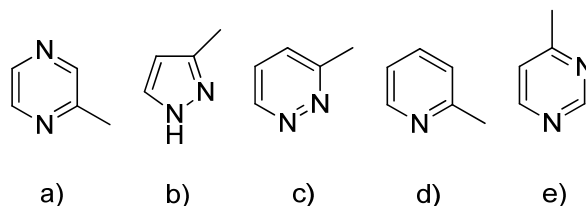


Figure 3.1. Structure of 2-methylpyrazine (a), 3-methylpyrazole (b), 3-methylpyridazine (c), 2-methylpyridine (d) and 4-methylpyrimidine (e).

The effect of the base to acid ratio on these properties was also determined with PILs containing 1:1 and 1:2 equivalents (base:acid notation is used). The motivation behind this choice originates from the particular behavior of the 2-methylpyridine:CF₃COOH ionic liquid which is known for reaching a maximum boiling point value at a 1:2 composition.²⁵ The explanation provided for this increased stability is the formation of the dimer [(CF₃CO₂)₂H]⁻ at this particular ratio. The stability that this dimer brings to the system would be due to the existence of a strong hydrogen bond between the deprotonated TFA molecule and the additional (protonated) TFA molecule.^{7, 25} Other similar dimers such as [HF₂]⁻ have also been reported in the literature,^{14, 27} and the properties they confer to ILs is of great interest. Table III.1 shows the physical and electrochemical properties of several new PILs both for 1:1 and 1:2 base:acid ratios. The 1:2 ratios have significantly greater specific conductivities in all cases. Although the possible presence of a dimer at the 1:2 ratio has to be considered, the increase in conductivity could in most cases be due to the smaller viscosity observed for that ratio. The PILs composed from 2-methylpyrazine appear to be different from the new PILs presented in this study since the 1:2 ratio presents both a higher viscosity and a higher conductivity. This particular behavior,

also reflected in the lower activation energy for the 1:2 ratio (see Table III.1), could be due to a very low pK_a difference between the base and the acid (discussed later).

Table III.1. Physicochemical properties of the studied ionic liquids.

base:acid (base:acid ratio)	base pK_a^a	η (cP) (27.0 \pm $^{\circ}$ C)	CI (95%)	ρ (g mL $^{-1}$) \pm (RT)	CI (95%)	σ (mS cm $^{-1}$) (27.0 $^{\circ}$ C)	E_{act} (kJ mol $^{-1}$)	C_s (F g $^{-1}$) (RT)	T_g (K)
2-methylpyrazine:TFA (1:1)	1.52	10.3 \pm 0.3	0.3	1.351 \pm 0.025	0.025	3.80	20.5	30.7	196
2-methylpyrazine:TFA (1:2)		15.9 \pm 0.1		1.394 \pm 0.008		4.49	16.6	27.8	192
3-methylpyrazole:TFA (1:2)	14.56 3.24	30.3 \pm 0.9	0.9	1.388 \pm 0.019	0.019	4.03	26.9	36.1	194
3-methylpyridazine:TFA (1:1)	2.93	40.2 \pm 0.9	0.9	1.323 \pm 0.018	0.018	3.04	29.3 ^b	27.5	191
3-methylpyridazine:TFA (1:2)		33.0 \pm 0.4		1.409 \pm 0.008		5.08	23.9	40.2	187
2-methylpyridine:TFA (1:1)	5.95	24.9 \pm 0.4	0.4	1.313 \pm 0.015	0.015	4.73	22.6 ^b	41.7	189
2-methylpyridine:TFA (1:2)		13.0 \pm 0.3		1.374 \pm 0.007		9.07	19.6 ^b	42.2	179
4-methylpyrimidine:TFA (1:1)	2.3	484 \pm 10	10	1.423 \pm 0.008	0.008	0.71	22.8	n.d.	205
4-methylpyrimidine:TFA (1:2)		55.7 \pm 1.4		1.433 \pm 0.005		2.90	28.1	25.9	212

^a pK_a in water obtained from the calculated properties of the SciFinder ScholarTM 2006 database using the Advanced Chemistry Development Software V8.14 for Solaris. pK_a reported for TFA is 0.53.

^b Thermocouple was unavailable for the exact temperature determination in the conductivity cell.

The specific conductivity of PILs is of primary importance relative to their performance when used as electrolytes in ECs. Indeed, the electrolyte resistance has a direct inverse effect on the power achievable by these devices and must therefore be minimized.² The specific conductivities (σ) of our PILs were calculated from the R_s values measurements (resistance of the solution) by eq. 3.3, where K is the cell constant. R_s values were determined by electrochemical impedance spectroscopy as the intersection of the curve obtained with the real axis (Z_{re}) of the Nyquist plots. These plots were acquired from 10^5 to 10^{-1} Hz around open circuit potential and with perturbation amplitude of 10.0 mV rms. Specific conductivity values obtained for the ILs in this work are reported in Table III.1.

$$\sigma = \frac{K}{R_s} \quad [3.3]$$

In Table III.1, the dynamic viscosity values and the density values are given with their confidence interval (CI) (95%, $n = 3$). $E_{a\sigma}$, or the activation energy for conductivity of the PILs, was calculated using eq. 3.4 where R is the gas constant and where the formula in parenthesis is the slope obtained from the Arrhenius plot shown in Figure 3.2.

$$\sigma = \exp\left(\frac{-E_{a\sigma}}{RT}\right) \Rightarrow \left(\frac{\log \sigma}{1/T}\right) \times \frac{-R}{\log e} = E_{a\sigma} \quad [3.4]$$

The thermocouple was unavailable for the measurement of the conductivity of some ionic liquids (marked with an asterisk in Figure 3.2) which does not have an impact on the curve as it can be seen in Figure 3.2. Also, it must be noted that the base:acid ratio of 1:1 with 3-methylpyrazole gave a solid at room temperature, and the properties of that mixture were consequently not fully investigated.

The slope value was determined on the linear region of the curve that corresponds to temperatures slightly higher than room temperature. The sharp shift on the slope observed at low temperatures is due to changes in transport properties.²⁸ The $E_{a\sigma}$ obtained are strongly dependent on the type of base composing the PIL and on the base:acid ratio. It has been reported for some PILs that the proton conduction can be due to a combination of Grotthus- and vehicle-type mechanisms, and this proton displacement can explain the great conductivity of many acidic aqueous system. Although the charge transport in our PILs appears to be mainly via a vehicle-type mechanism, mobile protons may make a non-negligible contribution to the conductivity obtained in PILs that exhibit particular behavior (2-methylpyrazine and 2-methylpyridine),²⁷ but in most cases, the activation energy for conduction is correlated to viscosity.

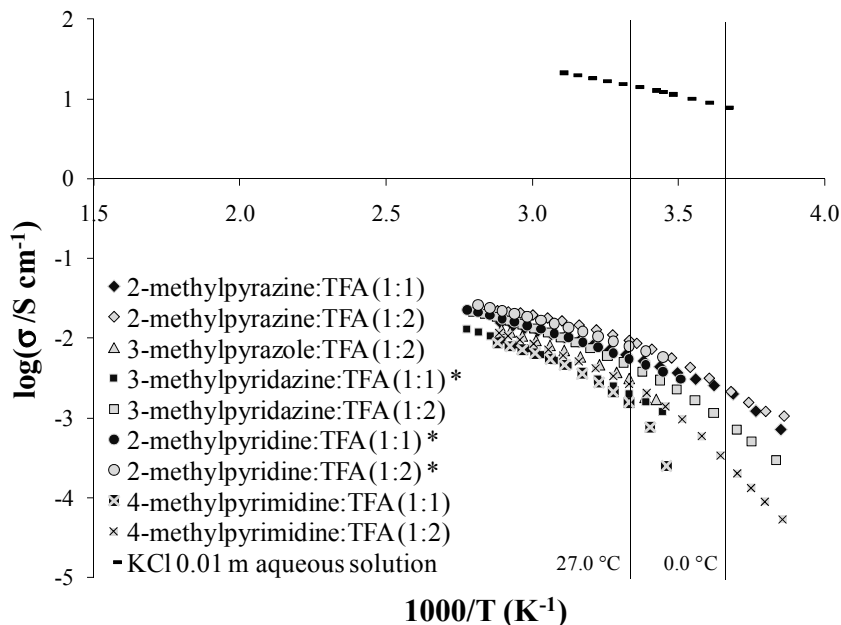


Figure 3.2. Arrhenius plot for the protic ionic liquids and a KCl 0.01 m aqueous solution. No thermocouple was available for the exact temperature determination in the conductivity cell for the ionic liquids marked with an asterisk. The data for the KCl solution were obtained from the literature³⁵ and the $E_{a\sigma}$ calculated from these values is 14.7 kJ mol^{-1} . The interval between each measurement was about $5 \text{ }^\circ\text{C}$ and the temperature range used was approximately from -15 to $75 \text{ }^\circ\text{C}$.

The conductivity of ionic liquids cannot be perfectly described by the classical electrolyte model which is appropriate for independent charge carriers in a solvent. The thermodynamics of ionic liquids and the effect of temperature on the conductivity are strongly dependent on ion-ion interactions between the charge carriers that are closely associated. In the case of protic ionic liquids, hydrogen bonding also occurs to some extent and has a role in the intermolecular interactions. One manifestation of these properties is the curvature observed in the Arrhenius plots. The $E_{a\sigma}$ values calculated are higher than those obtained for a diluted KCl solution which also demonstrates the associations existing between the anions and cations in the PILs.

The temperature dependence of an ionic liquid conductivity is usually well described by an Arrhenius fit at high temperatures. However, deviations from this linear tendency occur at lower temperatures for liquids that can vitrify and thus that exhibit a glass transition temperature (T_g). The empirical Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) equation was proposed as an alternative to the Arrhenius equation in order to describe the ion conduction behavior at low temperatures for such systems.²⁹ Eq. 3.5 shows this VTF equation where A and B are constants and where T_0 is the ideal glass transition temperature at which the ionic conductivity goes to zero.^{30, 31} The way to determine this latter parameter is still being discussed which is why it must be specified that, in this work, the T_g values were used as T_0 .³¹

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{-B}{T - T_0}\right) \quad [3.5]$$

The equation was used to construct a plot (Figure 3.3) which clearly shows that the VTF equation provides a good fit for most PILs in this work. The R^2 's obtained for the fittings were greater than 0.994 for all PILs except for 3-methylpyrazole:TFA (1:2) and 4-methylpyrimidine:TFA (1:1), where they were respectively 0.988 and 0.943. In all cases, the VTF fit was better than the one obtained with the Arrhenius equation. The linearity obtained in comparison to the curvature of the Arrhenius plot is another indicator that the conductivity mechanism is affected by the strong interactions between the cations and the anions.³⁰

The low viscosity and activation energy observed for the 2-methylpyrazine could be due to a very low ΔpK_a between the base and TFA. The ΔpK_a , defined as base pK_a minus acid pK_a using the pK_a values for proton transfer of the protonated species in aqueous solutions, can be related to the probability to reform CF_3COOH from the two ionic species at a given temperature. Such probability increases with a decreasing ΔpK_a , and a very small ΔpK_a could reduce the ionicity of the PIL by allowing some recombination of the trifluoroacetate with a proton. This would weaken the ion-ion interactions and could explain the small activation energy of 2-methylpyrazine:TFA ionic liquid.

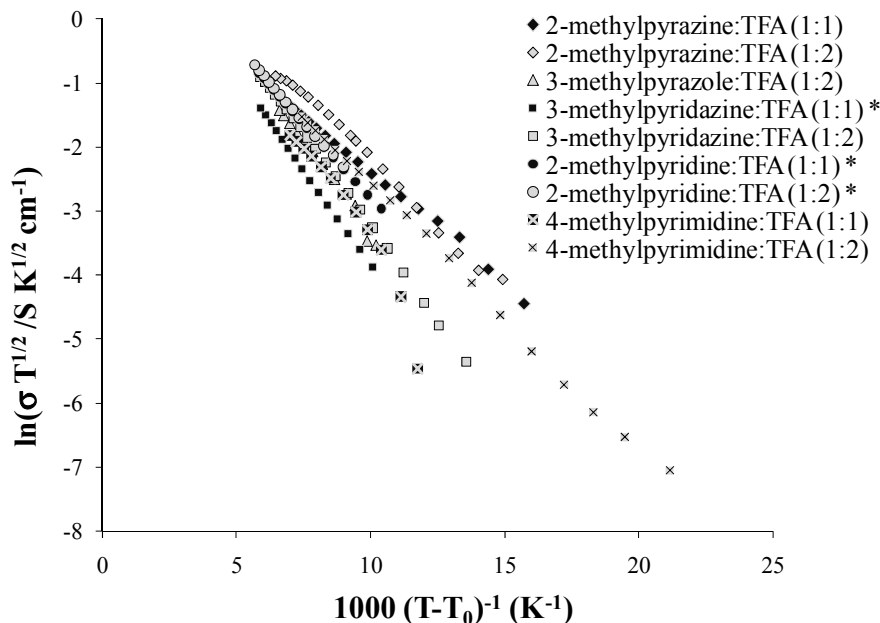


Figure 3.3. VTF plot obtained for the studied PILs. No thermocouple was available for the exact temperature determination in the conductivity cell for the ionic liquids marked with an asterisk.

The effect of a small ΔpK_a was also clearly seen in the variability observed for the specific conductivity of 2-methylpyrazine:TFA PILs. We found that the σ for the 1:2 ratio varied from 4.49 to 9.41 mS cm^{-1} , while the values obtained for the 1:1 ratio were from 3.80 to about 6.2 mS cm^{-1} . This lack of reproducibility for the properties of ILs with that base contrasts with the much smaller variations (less than 1 mS cm^{-1}) obtained for the other ionic liquids mentioned in this work. As the excess boiling point of a given protic ionic liquid is linearly correlated to the ΔpK_a value,²⁵ non-negligible losses must have occurred during the heat treatment done to remove water during the preparation of the 2-methylpyrazine:TFA ionic liquids. The losses can vary in importance from one synthesis to another, thus explaining the variability of the measurements.

Specific conductivity (σ) can be converted to equivalent conductivity (Λ) using eq. 3.6, where V_e is the equivalent volume. V_e can be calculated by using the density, molecular weights (MW) of the protonated base and of the deprotonated acid

for the 1:1 base:acid ratio. For the 1:2 ratio, the MW of the TFA dimer described earlier was used for the calculations.

$$\Lambda = V_e \cdot \sigma \quad [3.6]$$

Combined with the dynamic viscosity values, the equivalent conductivity values were used to make a Walden plot at 27.0 °C to give an appreciation of the “quality” of the ILs presented in this work. Figure 3.4 shows this Walden plot, and the qualitative name of the different zones presented in this figure are inspired from the literature.²⁸

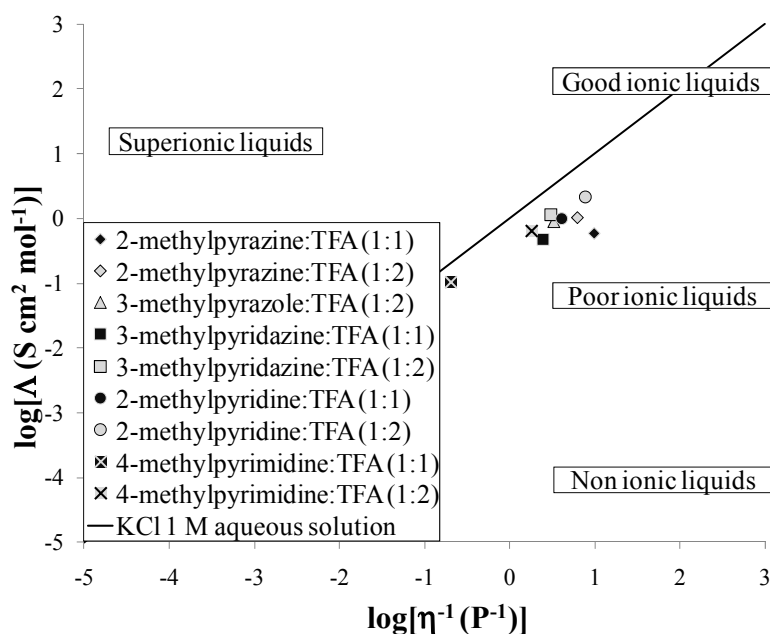


Figure 3.4. Walden plot for the different protic ionic liquids obtained from the conductivity and viscosity measured at 27.0 °C. The ideal line, where the liquid can be well represented as an ensemble of independent ions, is given by the line for a KCl aqueous solution.

Figure 3.4 shows additional evidence that the conductivity mechanism involved in the PILs studied here is mainly due to the movement of ions rather than only protons. All points for these PILs appear below the ideal line, which is usually not the case for electrolytes where a Grotthus-type mechanism is predominant.

Indeed, when the conductivity of a mixture is due to a Grotthus-type mechanism, the corresponding data in the Walden plot appear clearly over the ideal line because of the excess mobility of the protons, and this phenomenon has been illustrated by Angell and co-workers.²⁵ A hypothesis that led initially to the choice of the bases that compose the PILs mentioned here was that having more than one nitrogen atom available for protonation in the heterocyclic base could favor the proton exchange via a Grotthus-type mechanism. This work shows no evidence that could lead to such conclusions although it is not ruled out that it could play a role in some similar systems.

The overall quality of an IL is higher if the equivalent conductivity of a liquid is greater than another with an equal fluidity (η^{-1}). Such qualitative evaluations of the ionicity of ionic liquids have been represented on Walden plots, where an ionic liquid of “good” quality lies closer to the ideal line delimited by measurements of a diluted KCl aqueous solution. Super ionic behaviors will be evidenced by data points lying above the line and are due to ionic conduction mechanisms other than simple transport. Due to Grotthus transport, the values obtained for aqueous H₂SO₄ solutions for example will appear above the line, but very few examples of superionic liquids are found in the literature.²⁷ This qualification based on Walden diagrams has also been used to reflect the ionicity of a PIL.³² A PIL lying in the “poor” region of the diagram is less ionic in comparison to a “good” PIL, where the behavior of independent ions is followed. The reader should note that the “poor” and “good” qualifications given here are based on the classification proposed by Angell.³³ In Figure 3.4, it can be seen that the quality of ILs of the 1:2 base:acid ratio is clearly better than for the 1:1, except in the case of 2-methylpyrazine where the 1:2 ratio has a greater equivalent conductivity but also a smaller fluidity. The following section will attempt to establish how the properties of the different PILs described affect the redox reactions of RuO₂ leading to pseudocapacitance.

3.2. Pseudocapacitive Behavior of RuO₂ in PILs

In order to determine the impact of the physical properties of PILs on their behavior as electrolytes for pseudocapacitors, the electrochemical response of a RuO₂

electrode was studied in all PILs presented above. Specific capacitance was determined by cyclic voltamperometry using a sweeping rate of 10 mV s^{-1} and by measuring the area under the curve of the cyclic voltammogram obtained from about 0.2 to 0.8 V in the negative, reduction current section. Using negative currents in this potential domain for the calculations ensured that no phenomenon other than the redox processes involved in RuO_2 charge–discharge were taken into account. In the systems studied here, positive current values can be affected, either slightly or strongly, by other oxidative processes and are therefore less appropriate to be considered for the purpose of comparing the pseudocapacitance values.

The choice of the potential window was found to be of primary importance for specific capacitance data determination. While PILs are often (but not always¹⁴) cathodically limited to a potential where the reduction of protons to H_2 takes place, the strong increase in current that limits the cycling at high anodic potentials is not yet fully understood. However, exceeding that upper potential limit severely alters the reversibility and shape of the CV curves and the specific capacitance values calculated. To ensure that capacitance values are representative of the energy-storage processes by faradaic reactions, the potential windows were carefully chosen for each PIL prior to recording the CVs for capacitance measurements. Potential windows of stability for cycling were found to differ from one PIL to another and ranged from 1.1 to 1.5 V. Those potential window values will appear very narrow in comparison to most of the ionic liquids found in the literature because of the hydrogen evolution taking place in PILs, which is avoided in aprotic ionic liquids. Our PILs with a larger potential window of stability were analyzed for capacitance on a larger domain of potentials, while avoiding the sharp changes in the current that are due to redox phenomena other than a change in the RuO_2 state of oxidation.

Figure 3.5 shows cyclic voltammograms obtained for all the PILs under study. The reversibility of the redox phenomena involved, which can be judged by the relative area over and under the abscissa and the shape of the curve, was found to be dependent on the nature of the PIL and on its base:acid ratio for a given base. With the exception of 4-methylpyrimidine (1:1), all CVs show high currents which are attributed to the faradaic reactions involved in the proton-dependent oxidation and

reduction of RuO₂. Redox waves, indicated by arrows, are visible on several curves which is also a demonstration of these reactions.^{7, 11} In Figure 3.5b, the oxidation peaks indicated by arrows, although of small intensity, indicate faradaic transitions in RuO₂. In Figure 3.5c, 3-methylpyridazine:TFA (1:2) exhibits a rectangular shape and the redox peaks characteristic of pseudocapacitance. The curves in Figure 3.5f show a comparison of the results obtained for a PIL, an aprotic IL, and an aqueous solution. The aqueous solution shown has a limited potential window of utilization compared to the other ILs shown here and all others of this work as can be seen from the CV curves from a to f. The shifts in RuO₂ oxidation states that are visible (see 3-methylpyrazole:TFA (1:2) and 3-methylpyridazine:TFA (1:2)) are a clear indication that pseudocapacitance is involved in PILs. In comparison, the CV curve obtained with the aprotic IL 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMIM-PF₆) does not present these peaks. Also, the C_s value obtained for this IL, which is only due to a double-layer charging mechanism in absence of protons, was found to be 4.1 F g⁻¹ by integrating from 0.3 to -0.3 V in the negative current section (see Figure 3.5f). This double-layer charging and the absence of pseudocapacitance in an aprotic IL were also observed with 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMI-BF₄)⁷ and the small C_s values obtained in AIL relative to those of protic ionic liquids proves that the presence of protons in the latter supports pseudocapacitance. The comparison of the CV for BMIM-PF₆, which shows a pure double-layer charging down to -1 V (vs. AgQRE), to those of the protic ILs also demonstrates that proton reduction to H₂ imposes the cathodic potential limit in PILs.

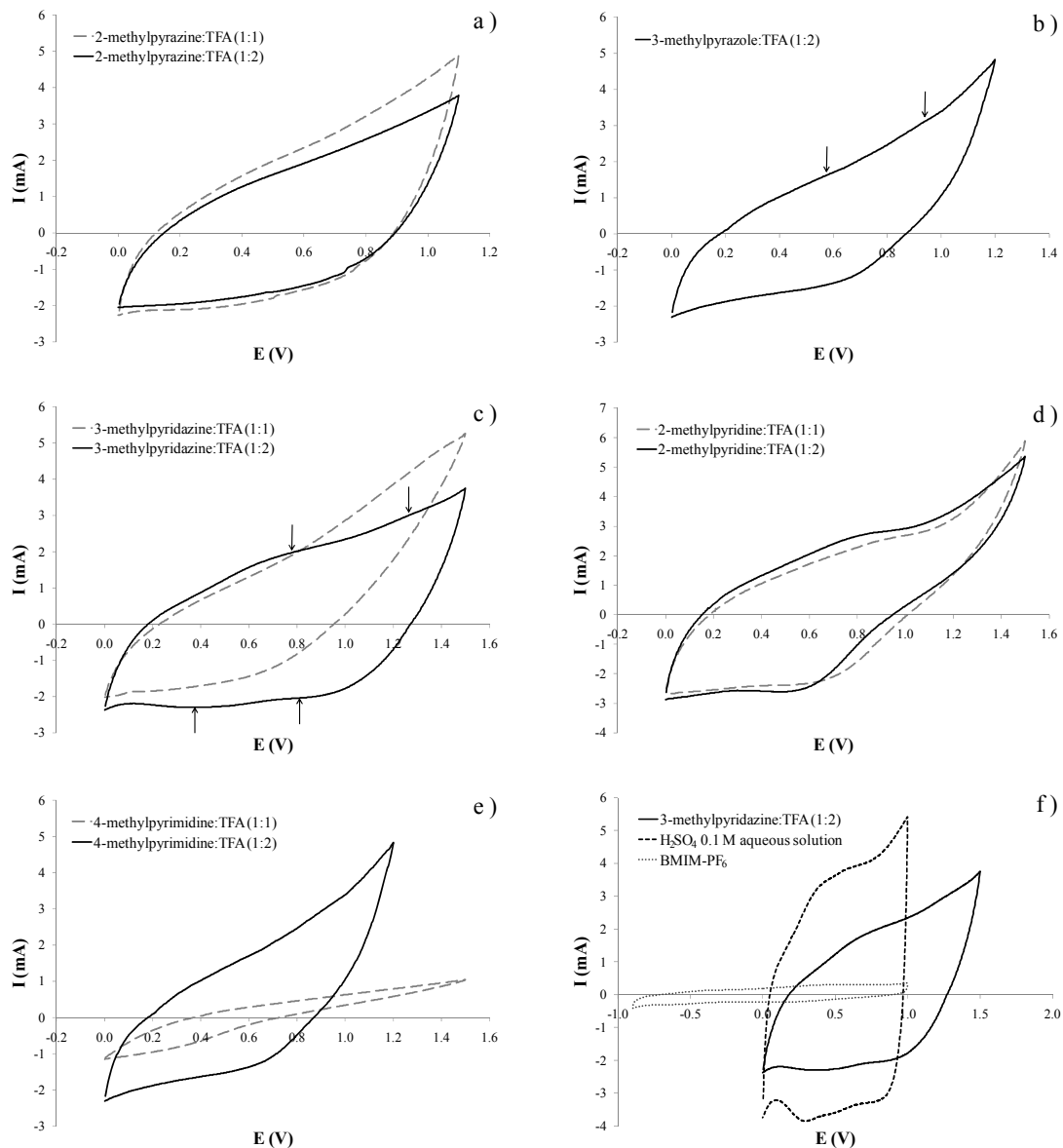


Figure 3.5. Cyclic voltammogram obtained for the various ILs and the 0.1 M H_2SO_4 aqueous solution. All data are given for the 10th cycle gathered at 10 mV s^{-1} using a thermally-prepared RuO_2 electrode with a loading of 2.8 mg cm^{-2} . The potentials are given vs. AgQRE for ILs and vs. Ag/AgCl for the aqueous solution.

The CV obtained for 4-methylpyrimidine:TFA (1:1) reflects its high viscosity and low conductivity. After sweeping to anodic potentials, the rate at which the current diminishes is very small, indicating how slow the process involved is, leading to a poor shape that prevented any appreciation of the specific capacitance. Figure 3.5f illustrates the effect of viscosity on the CV curve for a PIL compared to a H₂SO₄ solution. It can clearly be seen that, after sweeping to the most anodic potential applied, the current diminution is much faster for the H₂SO₄ solution which has a very low viscosity compared to those for the PILs presented. The C_s value obtained in the 0.1 M H₂SO₄ solution was 64.5 F g⁻¹ after 10 cycles (integration from 0.0 to 1.0 V), which is greater than any other specific capacitance value reported in this paper for the studied PILs. One must, however, consider the much higher specific conductivity of the H₂SO₄ solution (46.0 mS cm⁻¹ at 27.0 °C), its low viscosity, and more importantly, the fast proton transport via Grotthuss mechanism. Therefore, RuO₂ has a higher specific capacitance in H₂SO₄, even though the proton concentration in the acidic solution is much smaller than those of the PILs under study (proton concentration varies from 4.3 to 6.8 M in the PILs).

As mentioned earlier, there are numerous publications on the use of aprotic ionic liquid electrolytes for electrochemical capacitors based on carbon materials, and the conductivity of these AILs was found to have an effect on the capacitance of the carbon electrodes.^{15, 34} As the specific capacitance of metal oxides depends also on the proton availability to participate in the reaction, the conductivity is unlikely to be the sole parameter having an effect on the capacitance. Nevertheless, Figure 3.6 shows a correlation between the conductivity of our PIL electrolytes and the specific capacitance of the RuO₂ electrode. The value for the 2-methylpyridine:TFA (1:2) PIL clearly stands out. Despite a 2-fold increase in conductivity between the 1:1 and the 1:2 ratios, the same capacitance is obtained. It appears that in the 1:2 ratio, only one proton equivalent per base is available to sustain the pseudocapacitance even if two TFA equivalents are used in this electrolyte. The existence of the dimer reported by Angell²⁵ is certainly involved in this effect by making the second equivalent of H⁺ unavailable to participate to the proton-coupled reactions at the electrode (i.e., it is too stabilized in the dimer). The increased conductivity of the 1:2 ratio would then be

linked to the decrease in viscosity rather than to an increase in the number of charge carriers, which should be the same as in the 1:1 ratio.

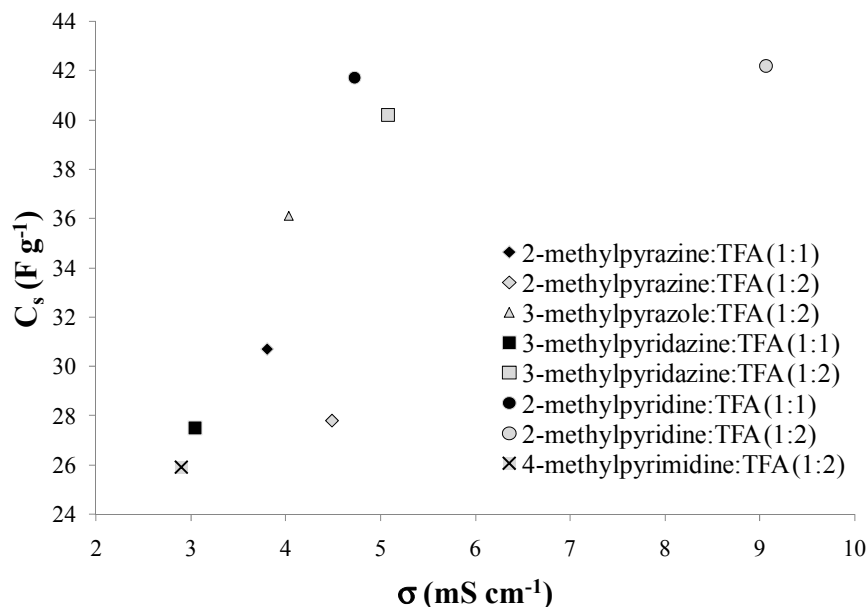


Figure 3.6. Dependency of the protic ionic liquid electrolytes conductivity on the specific capacitance of a RuO₂ electrode.

The redox reactions of RuO₂ in H₂SO₄ are highly reversible and impart a great stability to the material upon extensive cycling. Figure 3.7 shows that it is not the case with PILs electrolytes, as the C_s was found to decrease rapidly during the first cycles and slowly level off afterward. This is why, for comparison purposes, the specific capacitances in this paper are always reported after 10 cycles at 10 mV s⁻¹. This decrease in capacitance with cycling can be explained by the viscous nature of ILs. It was shown in Figure 3.5 that highly viscous PILs yielded less reversible cyclic voltammograms because of the difficult diffusion of a viscous electrolyte into the pores of the electrode material. To determine if the chemistry of the PILs affect the electroactivity of RuO₂, the electrode that was used to record the first set of data (Figure 3.7, Series 1) was removed from the electrolyte, rinsed thoroughly with acetone, and then cleaned electrochemically by doing 40 cycles at 10 mV s⁻¹ in a 0.1 M H₂SO₄ aqueous solution between -0.2 to 1.2 V. The electrode was then rinsed with

water, dried, and placed in the cell with the PIL electrolyte to record another set of 830 cycles (labeled Series 2 in Figure 3.7). The same behavior that was observed before cleaning was closely reproduced, showing that the reversible loss of capacitance upon cycling is an effect of the viscosity of the electrolyte rather than a change in the material. The higher proton transport and lower viscosity of aqueous electrolytes result in a much better reversibility, and the 830 cycles in 0.1 M H₂SO₄ that were done (Series 3 in Figure 3.7) show the high stability expected. The capacitance in the H₂SO₄ aqueous solution, which has a much smaller viscosity value of 0.83 ± 0.02 cP (CI of 95% with $n = 3$), did not diminish at all. Clearly, a protic ionic liquid that maintains a low viscosity and favors proton transport by Grotthuss mechanism around or below room temperature would make a very efficient electrolyte for metal oxide-based pseudocapacitors. The efforts of many groups are currently oriented toward tailoring PILs with high proton transport, and it appears very reasonable to think that such ionic liquids will be developed in the near future.

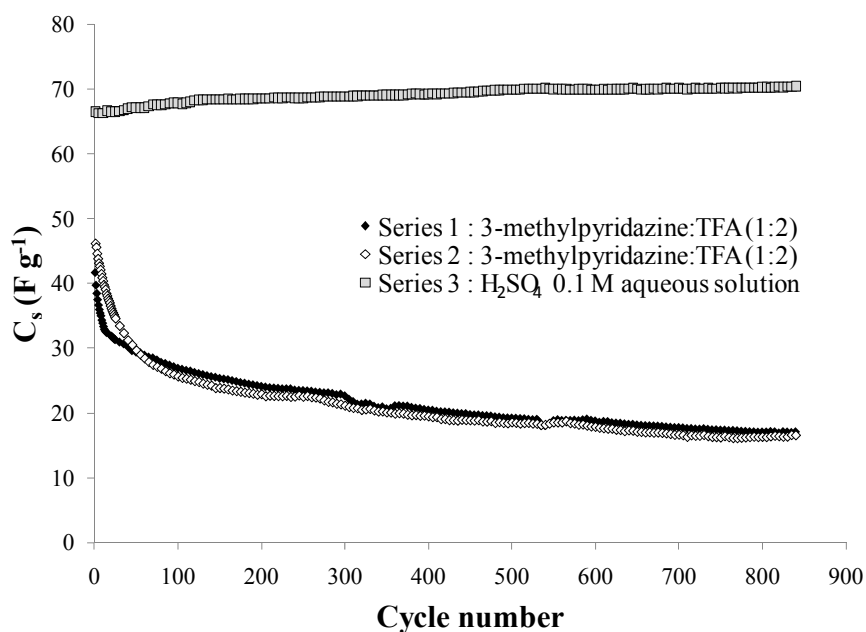


Figure 3.7. Specific capacitance as a function of cycling obtained for 3-methylpyridazine:TFA (1:2) and for a H₂SO₄ 0.1 M aqueous solution. The same thermally prepared RuO₂ electrode (geometric area exposed = 1 cm²) with a loading of 1.9 mg cm⁻² was used for all measurements.

The choice of the crystalline, thermally prepared RuO₂ electrode used in this work was motivated by the redox transitions that are clearly indicated by the peaks on the CVs. However, it is well-known that such crystalline electrodes possess limited specific capacitance due to small surface area and difficult proton access to the bulk of the material. The small C_s values obtained in the PILs presented here could be greatly increased by the use of an amorphous RuO₂ electrode.

4. Conclusion

We have studied the conductivity, the activation energy of conductivity, the viscosity, and the capacitive behavior on a thermally prepared RuO₂ electrode of several new PILs composed of heterocyclic amines and TFA at the 1:1 and 1:2 base:acid ratio. The various data obtained for conductivity and $E_a\sigma$ suggest that the mechanisms for conductivity in the PILs is mainly due to a vehicle-type mechanism although a small contribution from the mobility of protons to the conductivity have not been excluded. The results obtained suggest that the ΔpK_a can greatly affect the reproducibility of the properties of PILs obtained after they are heated, in agreement with current knowledge on these ionic liquids. Only small variations were obtained for the properties of the PILs mentioned here, with the exception of the 2-methylpyrazine, which has a very small ΔpK_a with TFA. The 1:2 base:acid ratio has been shown to provide a PIL of higher quality with respect to the designation based on the Walden diagram. Redox peaks attributed to the shift of the oxidation state of RuO₂ have been observed, thus giving direct evidence that pseudocapacitance is involved in the energy-storage mechanism. The specific capacitance was found to be very dependent on the conductivity of the protic ionic liquid, except for the 2-methylpyridine in which a 2-fold increase in σ with the 1:2 ratio gave a capacitance similar to that of the one with a 1:1 ratio. In addition, for all PILs mentioned here, the higher specific capacitance values obtained compared to the 4.1 F g⁻¹ for the aprotic ionic liquid BMIM-PF₆ also suggest that pseudocapacitance is involved which means that PILs could eventually be used as electrolytes in RuO₂-based ECs. This work has shown that the high viscosity of some PILs can cause the capacitance to decrease

with long-term cycling which could limit their utility. Our findings suggest that protic ionic liquids with an increased conductivity and proton transport would greatly improve the energy-storage in metal oxide electrodes using these new electrolytes.

Acknowledgements

We thank our colleague Mathieu Hébert for the X-ray diffractogram acquisition. We also thank Michaël Davi for the NMR data collection and Jean-François Myre for the confection of the electrochemical cell. This work was supported financially by a Natural Sciences and Engineering Council of Canada (NSERC) Discovery Grant. L.M.P. also acknowledges NSERC for an Undergraduate Student Research Award.

References

1. B.E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz, *J. Power Sources* 66 (1997) 1–14.
2. R. Kötz, M. Carlen, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2483–2498.
3. X. Liu, P.G. Pickup, *J. Power Sources* 176 (2008) 410–416.
4. A. Balducci, U. Bardi, S. Caporali, M. Mastragostino, F. Soavi, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 566–570.
5. N.-L. Wu, *Mater. Chem. Phys.* 75 (2002) 6–11.
6. R.A. Huggins, *Solid State Ionics* 134 (2000) 179–195.
7. D. Rochefort, A.-L. Pont, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1539–1543.
8. E. Frackowiak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1774–1785.
9. T. Liu, W.G. Pell, B.E. Conway, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 3541–3552.
10. J.P. Zheng, P.J. Cygan, T.R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2699–2703.
11. B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999.
12. D. Rochefort, P. Dabo, D. Guay, P.M.A. Sherwood, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 4245–4252.

13. D. Galizzioli, F. Tantardini, S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.* 4 (1974) 57–67.
14. T.L. Greaves, C.J. Drummond, *Chem. Rev.* 108 (2008) 206–237.
15. A. Lewandowski, M. Galiński, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 281–286.
16. T. Sato, G. Masuda, K. Takagi, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3603–3611.
17. E. Frackowiak, G. Lota, J. Pernak, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 164104–1.
18. K.E. Johnson, *Electrochem. Soc. Interface* Spring (2007) 38–41.
19. M.A.B.H. Susan, M. Yoo, H. Nakamoto, M. Watanabe, *Chem. Lett.* 32 (2003) 836–837.
20. A. Noda, M.A.B.H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4024–4033.
21. M.A.B.H. Susan, A. Noda, S. Mitsushima, M. Watanabe, *Chem. Commun.* (2003) 938–939.
22. A. Fericola, B. Scrosati, H. Ohno, *Ionics* 12 (2006) 95–102.
23. J.P. Zheng, T.R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) L6–L8.
24. V. Subramanian, S.C. Hall, P.H. Smith, B. Rambabu, *Solid State Ionics* 175 (2004) 511–515.
25. M. Yoshizawa, W. Xu, C.A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15411–15419.
26. Z. Duan, Y. Gu, J. Zhang, L. Zhu, Y. Deng, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 250 (2006) 163–168.
27. W. Xu, C.A. Angell, *Science* 302 (2003) 421–425.
28. W. Xu, E.I. Cooper, C.A. Angell, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6170–6178.
29. M. Videa, C.A. Angell, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4185–4190.
30. Q. Zhu, Y. Song, X. Zhu, X. Wang, *J. Electroanal. Chem.* 601 (2007) 229–236.
31. H. Ohno, M. Yoshizawa, *Solid State Ionics* 154-155 (2002) 303–309.
32. C. Zhao, G. Burrell, A.A.J. Torriero, F. Separovic, N.F. Dunlop, M. D.R., A.M. Bond, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 6923–6936.
33. C.A. Angell, N. Byrne, J.-P. Belières, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 1228–1236.
34. M. Ue, M. Takeda, A. Toriumi, A. Kominato, A. Hagiwara, Y. Ito, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A499–A502.

35. D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 86th édition, CRC Press, New York, 2005.

Chapitre 4 : Origine et effet des impuretés dans les liquides ioniques protiques constitués de 2-méthylpyridine et d'acide trifluoroacétique en vue d'applications en électrochimie

4.1. Avant-propos

Tout comme la plupart des liquides ioniques, ceux présentés dans le Chapitre 3 étaient d'une couleur variant entre le jaune et le brun foncés. Or, il avait été observé que leur coloration s'accroissait suite à l'étape de la chauffe et que les produits de départ utilisés étaient nettement moins colorés que les liquides ioniques obtenus suite à l'addition. Ceci montrait que des impuretés colorées étaient formées lors du processus de synthèse, mais le fait qu'aucune impureté n'était détectée par spectroscopie NMR indiquait qu'elles n'étaient présentes qu'en faible quantité seulement. Ainsi, il semblait raisonnable d'affirmer que ces impuretés colorées ne devaient pas avoir un grand effet sur leurs propriétés, mais il n'était pas possible d'exclure non plus l'hypothèse qu'elles puissent les affecter.

Les travaux qui sont présentés dans le présent chapitre viennent répondre à ces interrogations : deux méthodes simples pour venir vérifier quel est l'effet des impuretés colorées sont proposées. Par ailleurs, l'origine de ces impuretés est investiguée et d'importants aspects expérimentaux à prendre en compte lors du processus de synthèse pour obtenir des liquides ioniques protiques avec des proportions de constituants inchangés (par rapport aux réactifs initiaux) sont décrits. L'usage de processus de purification, tel que la distillation, est également discuté.

Finalement, les travaux présentés dans ce chapitre indiquent des aspects à tenir en compte pour s'assurer que les propriétés mesurées pour des liquides ioniques sont valides, c'est-à-dire réellement représentatives du liquide pur et avec des constituants dans les proportions attendues. Ainsi, grâce aux travaux présentés ici, les relations établies entre les propriétés d'un sel fondu et les études de liens entre leurs structures et leurs propriétés devraient pouvoir être d'une plus grande justesse à l'avenir.

Il est justifié de s'interroger quant à savoir s'il est approprié d'utiliser le terme « rendement de synthèse » comme il l'a été fait dans les Chapitres 4 et 5, c'est-à-dire pour faire référence au pourcentage calculé en divisant la masse de liquide ionique obtenu par la masse des réactifs utilisés. La notion de rendement est typiquement utilisée pour évaluer l'efficacité d'une réaction. Or, bien qu'une moins grande quantité de produit que de réactifs soit obtenue dans les synthèses ici, ce n'est pas l'efficacité de la réaction qui en est la cause, mais plutôt des pertes de masse par vaporisation. Ainsi, il aurait sans doute été plus adéquat d'utiliser la notion de recouvrement massique plutôt que de rendement de synthèse.

4.2. Article 2 : Origin and Effect of Impurities in Protic Ionic Liquids Based on 2-Methylpyridine and Trifluoroacetic Acid for Applications in Electrochemistry

Ce second chapitre de la discussion est un article qui a été publié en 2009 dans le volume 54 de la revue *Electrochimica Acta* aux pages 7422–7428. J'ai réalisé la majeure partie de la rédaction de cet article ainsi que toutes les expériences qui y sont présentées.

Origin and Effect of Impurities in Protic Ionic Liquids Based on 2-Methylpyridine and Trifluoroacetic Acid for Applications in Electrochemistry

Laurence Mayrand-Provencher and Dominic Rochefort

Département de chimie, Université de Montréal

C.P.6128 Succ. Centre-ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3J7

Abstract

Protic ionic liquids (PILs) based on 2-methylpyridine (2-MePy) and trifluoroacetic acid (TFA) have been synthesized under multiple conditions and with different proportions of their constituents. These PILs present a brown color of variable intensity and the factors responsible for the presence of these impurities have been examined. UV-vis spectroscopy analyses revealed that both TFA and 2-MePy can be thermally degraded during the synthesis process. Distillation of the IL can be used to quickly obtain mixtures without any traces of coloration, but can lead to a severe alteration of the relative proportion of the constituents. This work shows that high-yield syntheses of PILs obtained with different contents in colored impurities can be compared to evaluate the effect of these impurities not only on the electrochemical behavior (on Pt and on GC) but also on the physicochemical properties of interest for PILs as applications in electrochemistry (conductivity, density, and viscosity).

1. Introduction

One of the aspects which makes ionic liquids (ILs) particularly interesting is that their properties can be tailored by choosing the anions and cations composing them. This allows ILs to fulfill a wide variety of very specific needs, and it is one of the key reasons why they have been the object of so much research interest.

ILs have found many applications so far, which have been discussed in an abundance of recent reviews.¹⁻⁸ Several of these applications necessitate optically pure ILs (e.g., solvent in spectroscopy⁹⁻¹¹), but while pure ILs are generally colorless, most synthesis routes explored in the literature lead to the formation of colored mixtures. This is mainly because impurities that absorb strongly in the visible region of the light spectrum are formed during one or several steps of the syntheses. These colored impurities impose severe constraints on the utilization of ILs for such applications where a good optical purity is primordial.

Another important concern that arises from the impurities of an IL is that they may affect its electrochemical behavior. Indeed, electroactive impurities can narrow the electrochemical window of an IL,¹ and changes in its viscosity due to these impurities would influence its ionic conductivity. Therefore, in order to characterize the electrochemical stability and the physicochemical properties of an IL correctly, these impurities must be eliminated or it must be demonstrated that they have no significant effect on their key properties.

Several methods have been proposed to remove the colored impurities from ILs. Recrystallization can be used for ILs that can crystallize near room temperature, but most of them do not fit this criteria since they are viscous liquids in these conditions.¹¹ Purification with decolorizing charcoal is probably the most widely used method to increase the optical purity of ILs. It involves the adsorption of colored impurities on the surface of activated charcoal (typically for 24 h), followed by a filtration step. The increase in optical purity provided by this technique is not always significant¹² and it was reported as inefficient for the ultraviolet region.¹¹

Distillation is another purification process for ILs that has attracted attention lately to reach high purity levels and also for recycling purposes. Processes involved in distillation are strongly dependant on the type of IL. Hence, some distinctions

between the families of ILs will be discussed briefly. Protic ionic liquids (PILs) are a subclass of ILs that regroups those obtained by the proton transfer from a Brønsted acid (HA) to a Brønsted base (B). All other ILs will be referred to as aprotic ionic liquids (AILs). The latter present a higher ionic character than most PILs and are thus characterized by a lower vapor pressure. Despite this, the distillation of several AILs was recently shown to be possible at low pressure, and it was done without a significant thermal degradation.¹³ Yet, these ILs can only be distilled very slowly even in extreme distillation conditions which would be impractical to use for large scale syntheses of optically pure AILs. On the other hand, PILs are generally more volatile because they contain both ionic (A^- , BH^+) and neutral species (HA, B), among which an equilibrium exists (see eq. 3.1 for an example). The energy needed to reform the neutral species depends upon the difference in basicity of the constituents and it is generally low. Hence, most PILs are considered to be of “poor” quality according to the classification established by Angell et al.¹⁴ and they can have a sufficient vapor pressure to be distilled quickly in large amounts.

MacFarlane et al. mentioned that the distillation of some imidazolium and pyrrolidinium PILs removes their initial coloration.¹⁵ Since it was not the objective of their article to focus on this particular aspect and on the effect of impurities, no comparison of the properties between the crude and distilled PILs was provided. Also, they did not verify the optical purity of their PILs (e.g., by UV-vis spectroscopy) so it remains unclear to what extent does the distillation can increase the spectral window of PILs.

In this work, the effect of colored impurities on the electrochemical and physicochemical properties of PILs made from 2-methylpyridine (2-MePy) and trifluoroacetic acid (TFA), which are well-known in the literature,¹⁶⁻¹⁹ is investigated. While different PILs do not necessarily contain similar impurities, a methodology to confirm if colored impurities affect or not the properties of any given PIL can be developed even if using exclusively 2-MePy:TFA melts. This was done here, using different sets of syntheses conditions, and the method described is a powerful syntheses validation tool. Also, this study sheds some light on the formation of impurities in analogous PILs based on N-heterocyclic bases and TFA, PILs that have

been sought-after for applications such as electrolytes in energy-storage devices like metal-oxide supercapacitors.¹⁸

This work brings insights on practical aspects in the syntheses of PILs and on the utilization of distillation. We show that while it is possible to obtain PILs without any trace of coloration by distillation in a very short amount of time, a change in the relative proportion of the constituents of the PILs is hard to avoid and the effect of this change on the physicochemical properties of the melts must be taken into account.

2. Experimental Section

2.1. Materials

2-Methylpyridine (98%), trifluoroacetic acid (99%), and the KCl conductivity standard solution (0.117 M, 15 000 μS at 25 °C) were obtained from Alfa Aesar. Acetonitrile (>99.99%) was bought from EMD Chemicals. All reagents were used as received.

2.2. Ionic Liquids Preparation

The PILs were prepared by the slow addition (1 mL min^{-1}) of TFA in 2-methylpyridine at room temperature (RT = 21 \pm 3 °C) under constant stirring. Up to that point of the synthesis procedure, the mixtures obtained are labeled as “non-heated”. Some of these mixtures were heated under vacuum at 85 °C for 48 h in order to eliminate traces of water either coming from the starting materials or the atmosphere. The PILs obtained after this heating step are labeled “heated”. All ionic liquid samples were kept sealed in vials using thick layers of paraffin between uses.

2.3. Ionic Conductivity

The conductivities of the ionic liquids were measured by electrochemical impedance spectroscopy using a potentiostat from Princeton Applied Research (model PARSTAT 2273). A low volume Orion conductivity cell (model 018012)

with two platinized electrodes was used. The cell constant was measured regularly at 25.0 °C using a KCl conductivity standard solution and was found to be 9.08 cm⁻¹. A thermocouple was placed in direct contact with the PIL in the conductivity cell to accurately determine its temperature (± 0.1 °C).

2.4. Dynamic Viscosity

The kinematic viscosity (ν), was measured (in triplicate) using an ASTM Kinematic Viscometer (cross-arm type, size 4) immersed in a thermostated bath at 27.0 ± 0.1 °C. The density (ρ) was measured (in triplicate) by weighting 1.00 mL of IL at room temperature. The dynamic viscosity (η) was then calculated from these measurements ($\eta = \nu\rho$).

2.5. Electrochemical Measurements

The electrochemical behavior of the PILs was evaluated in a homemade heart-shaped electrochemical cell using the PARSTAT 2273. Either a Pt (BAS, 0.0249 cm²) or a glassy carbon (GC) electrode (BAS, 0.0707 cm²) was used as the working electrode and was carefully polished.²⁰ Subsequently, the electrodes were immersed in EtOH 95%, sonicated for 15 min and thoroughly rinsed with Milli-Q water. A Pt spiral was used as the auxiliary electrode and was cleaned using a hot flame between experiments. An Ag wire quasi-reference electrode (AgQRE) was used in order to avoid electrolyte contamination by water which can occur when using references such as Ag/AgCl. Before any measurements were made, this Ag wire was sanded with Carbimet® Paper Discs from Buehler and sonicated in Milli-Q water for 15 min. The PILs were degassed with nitrogen for 15 min prior to measurements.

2.6. Chemical Purity

The chemical purity of the PILs was investigated by ESI-TOF-MS (Agilent Technologies, 1100 Series), by ATR spectroscopy (Bruker, Alpha-p), by ¹H NMR and ¹³C NMR spectroscopy (Bruker, AMX300). No peaks ascribable to impurities were found to be present in all cases. The ¹H NMR spectra, obtained with a 300 MHz

apparatus, showed no signals or shifts that could be attributed to water, suggesting that the vacuum-drying procedure led to water content of less than the NMR detection limit of approximately 1 mol%.²¹

2.7. Optical Purity

The PILs were analyzed from 190 to 1100 nm by UV-vis spectroscopy using 1 cm quartz cells and a spectrophotometer from Thermo Instruments (model Nicolet Evolution 100). 100 μ L of the liquid samples were diluted in 900 μ L of acetonitrile (ACN) to allow general comparisons between those liquids and to avoid signal saturation. The blank used for these experiments was ACN. The spectra of undiluted PILs were also measured to obtain their spectral window, using air as reference.

3. Results and Discussion

3.1. Origin of Impurities

Among the common types of impurities found in ILs, there are halides, water and organics.²¹ ILs in which the synthesis process includes halide salts (e.g., ILs formed by a metathesis reaction²²) can be contaminated by a significant amount of halides. However, this is not the case for PILs and, hence, even if it is believed that halides can indirectly affect the UV-vis spectrum of a given IL,²³ they will not be discussed thoroughly in this paper. Also, the reagents used to make ILs can contain traces of their organic precursors which can play a role in the color of the ionic liquid obtained. Water can significantly change the properties of ILs and this is why almost all syntheses involve heating, typically from 60 to 140 °C under vacuum, which eliminates most of it. In these conditions, many ILs thermally decompose and this can lead to the formation of colored impurities traces. The exact nature of the degradation products and of other organic impurities can hardly be ascertained since they are usually under the detection limit of both mass spectrometry and NMR spectroscopy. However, it is known that most of them affect the absorption spectrum of ILs and it is therefore of interest to analyze ILs with UV-vis spectroscopy.

In the present study and with many PILs made of N-heterocyclic bases and TFA, there are three important factors explaining the final coloration obtained for the PILs: the purity of the base used, the addition process, and the heating procedure. Contrarily to TFA which is totally colorless, 2-methylpyridine presents a slightly yellow color as purchased (similarly to several other N-heterocyclic bases). If one wants to minimize the presence of colored impurities, 2-MePy should be distilled and used immediately. We obtained a colorless liquid after 2-MePy distillation at 60 °C and 2.3 mbar (1 mbar = 100 Pa), but the light-yellow color reappeared within a few days, suggesting the existence of a degradation process which can occur at room temperature in the presence of air.

Adding the acid to the base leads to an exothermic reaction which can provide enough energy for the thermal decomposition of the constituents to take place. This was observed when the initially light-yellow 2-MePy turned into a browner mixture upon addition of TFA.

It is possible to minimize this color formation by controlling the temperature of the reaction. By carrying out the addition in a recipient cooled in an ice bath, the UV-vis spectrum of the PIL obtained (Figure 4.1) presents significantly smaller absorptions values in the wavelengths ranging from 330 to 650 nm. Figure 4.1 also shows that the distillation of 2-MePy prior to PIL formation improves the optical purity of the PIL obtained, the best case being when both an ice bath and distilled 2-MePy are used. This last PIL absorbs weakly in the visible domain even after the heating step in comparison to those obtained according to the procedure described in Section 2 where no attempts were made to minimize the colored impurities formation.

The heating step required to remove water strongly affects the final coloration obtained and using different set of conditions (from 55 to 85 °C and from 24 to 72 h) confirmed that higher temperatures and longer heating durations give darker PILs. Nevertheless, even a heating step of 24 h at 55 °C gave a pronounced change of color, showing that while the colored impurity formation during heating can be limited, it cannot be prevented within the range of conditions appropriate for the water-removal procedure.

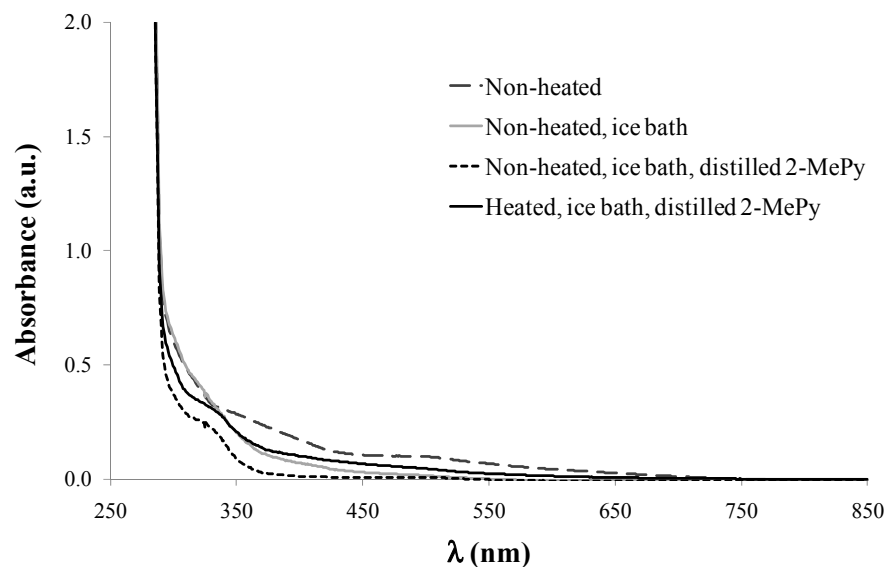


Figure 4.1. Comparison of the UV-vis spectra obtained for 2-MePy:TFA (1:2) with different conditions during the addition step. 100 μL of the samples was diluted in 900 μL of ACN.

The results obtained suggest that the formation of colored impurities must be due to the thermal degradation of the constituents. Yet, it provides no information as to which constituents will decompose in a given set of conditions. To verify this, 2-MePy and TFA were heated in similar conditions to those used in the syntheses of the PILs. After the heating step, 2-MePy was light brown while TFA remained colorless. However, their absorption spectra were different from those obtained before the heating procedure, the most pronounced change being observed for 2-MePy (Figure 4.2), suggesting that both constituents can undergo thermal degradation during the heating of PILs.

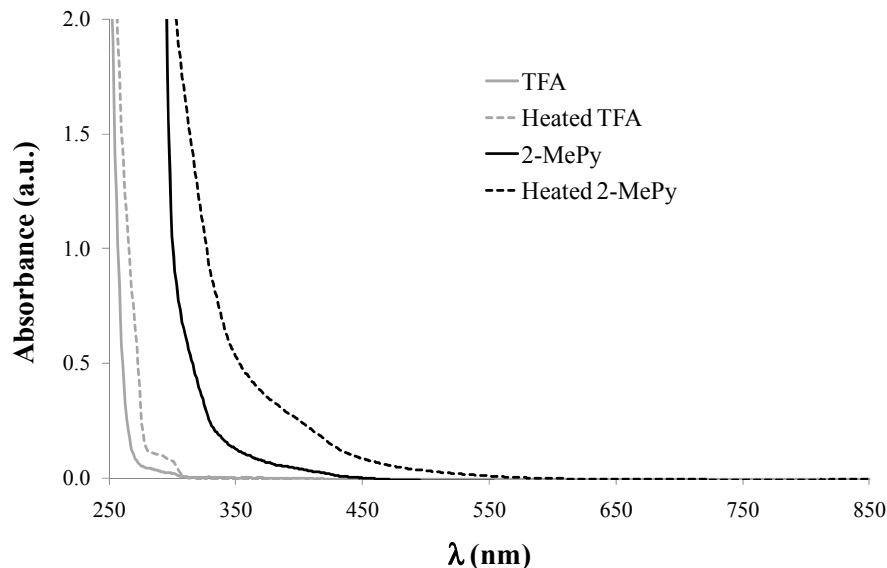


Figure 4.2. Thermally generated coloration of 2-methylpyridine and TFA. 100 μL of the samples was diluted in 900 μL of ACN. 2-MePy and TFA were heated at 85 $^{\circ}\text{C}$ for 72 h under atmospheric conditions.

3.2. Synthesis Yields

The yield of PIL preparation is a readily available information that can provide useful insights on the processes responsible for changes of properties obtained between the different steps of the synthesis process. The yield of preparation of the PILs for a given step was calculated from the changes in total weight occurring during that step. The yield of the addition procedure (given for the samples labeled non-heated) was calculated using the weight of reactants used for the preparation of the PIL. Table IV.1 lists the properties of PILs synthesized under various conditions with the cumulative yield obtained during the various steps of their preparation. A yield of 91.0% was obtained for 2-MePy:TFA (1:1) in comparison to 98.0% for 2-MePy:TFA (1:2). In this work, both of these PILs are studied since they have been extensively characterized in the literature¹⁶⁻¹⁸ and give different properties. Also, it was found helpful to use those two ratios to understand important aspects of the synthesis procedure. The 2-MePy:TFA (1:2) yields a PIL with an higher boiling point than for the 1:1 ratio, which has been explained by the formation of the dimer

$[(CF_3COO)_2H]^-$ at that ratio.¹⁶ A higher boiling point for a PIL results in a smaller mass loss during the heating step since more energy is required to volatilize the same amount of PIL, hence explaining the higher yield obtained for the 1:2 ratio.

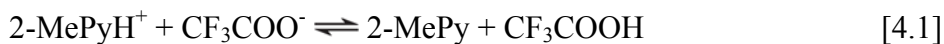
Table IV.1. Physicochemical properties of the studied ionic liquids under different preparative conditions.

Ionic liquid	Conditions	Synthesis volume (mL)	η (mPa s) (27.0 °C) \pm CI (95%)	ρ (g mL ⁻¹) (RT) \pm CI (95%)	σ (mS cm ⁻¹) (27.0 °C) $\pm \Delta\sigma^a$	Total yield (%)
2-MePy:TFA (1:1)	Non-heated	15.0	24.32 \pm 0.49	1.329 \pm 0.004	3.58 \pm 0.02	98.4
	Heated		26.91 \pm 0.30	1.363 \pm 0.012	4.52 \pm 0.02	91.0
	Distilled (190 °C, 2.3 mbar)		20.15 \pm 0.21	1.368 \pm 0.008	7.21 \pm 0.04	74.9
	Non-heated	100.0	24.70 \pm 0.50	1.316 \pm 0.007	3.35 \pm 0.02	99.5
	Heated		25.05 \pm 0.17	1.318 \pm 0.008	3.39 \pm 0.02	99.0
	Distilled (140–155 °C, 2.3 mbar)		20.11 \pm 0.13	1.376 \pm 0.007	7.27 \pm 0.04	82.4
2-MePy:TFA (1:2)	Non-heated	15.0	12.99 \pm 0.08	1.415 \pm 0.006	9.34 \pm 0.05	99.3
	Heated		13.38 \pm 0.12	1.417 \pm 0.007	9.18 \pm 0.04	98.0
	Distilled (190 °C, 2.3 mbar)		16.44 \pm 0.18	1.402 \pm 0.002	8.45 \pm 0.04	82.4
	Non-heated	100.0	13.09 \pm 0.13	1.405 \pm 0.009	9.27 \pm 0.05	99.7
	Heated		13.12 \pm 0.03	1.402 \pm 0.002	9.25 \pm 0.05	99.3
	Distilled (145–190 °C, 2.3 mbar)		17.09 \pm 0.35	1.390 \pm 0.001	8.11 \pm 0.04	86.6
Non-heated, ice bath, distilled 2-MePy	15.0	12.90 \pm 0.37	1.401 \pm 0.003	9.35 \pm 0.05	99.9	
Heated, ice bath, distilled 2-MePy		13.36 \pm 0.12	1.406 \pm 0.010	9.19 \pm 0.05	98.1	

^a $\Delta\sigma$ was calculated using the relation $\Delta\sigma = \sigma [(\Delta K/K)^2 + (\Delta R_s/R_s)^2]^{1/2}$, where K is the cell constant, where R_s is the solution resistance and where ΔK and ΔR_s are their confidence interval (CI) at 95% ($n = 3$). Data from the measurements on the KCl standard solution are used for the ΔR_s .

The mass losses of the 1:1 could be explained by either the loss of ion pairs such as $2\text{-MePyH}^+\text{CF}_3\text{COO}^-$ during the heating step or by the preferential loss of one of the two constituents present in their neutral form in the melt (eq. 4.1). If we neglect the possible effect of a variation in impurities content, the first hypothesis would result in no changes in the physicochemical properties between the freshly prepared, non-heated PILs and the liquid submitted to the heating step. Table IV.1 shows that the conductivity increases from 3.58 to 4.52 mS cm⁻¹ after the heating step. Hence, considering the hypothesis made, the prevalent explanation would be that there is a change in composition of the PIL which is due to the preferential volatilization of one of the neutral species (right-hand side of eq. 4.1). But first, to validate this

assumption, we must demonstrate that the impurities themselves do not affect the conductivity and other properties of the ionic liquid.



A strategy to do so would be to use syntheses where negligible mass losses are obtained and where a change in composition could therefore be excluded. The synthesis yields are dependent on the volume of PIL prepared and can thus be maximized by increasing the amount of reagents used. Therefore, the syntheses of 2-MePy:TFA (1:1) and 2-MePy:TFA (1:2) were upscaled to 100.0 mL of liquid prepared (instead of the previous 15.0 mL). Table IV.1 shows that the yields obtained for these upscaled PILs are respectively of 99.0% and 99.3% after the heating step. These high-yield values suggest that only little changes can occur during the preparation procedure and that the base:acid ratio is equivalent to the proportion used in the synthesis.

3.2. Properties of Purified PILs

Depending on the desired application, the content in impurities may or may not affect the properties of interest. ILs used as solvents in spectroscopy usually need a high optical purity in a defined spectral window, while there are several applications of ILs which are known not to require high purity levels. However, the effect of the impurities is still unclear in many other applications.

For most applications in electrochemistry, such as for electrolytes in supercapacitors, the electrochemical window of stability and the conductivity are among the most important properties.²⁴ While water is known to affect both of them,¹ the effect of traces of organic impurities created by thermal degradation on these properties has not been investigated previously and remains to be shown. As an attempt to do so, we added a purification step to our preparation method which consists in a distillation of the PILs. All the PILs studied were found to be distillable under relatively mild conditions which shows that the difference of basicity between their constituents is small enough to allow distillation.¹⁵ Some PILs with high difference in pK_a between their constituents (ΔpK_a), such as 2-MePy:Tf (1:1), which

has a ΔpK_a of approximately 20,¹⁶ were found to undergo decomposition at temperatures below their boiling point. The decomposition of this melt in particular was reported to occur at 1 atm and may not be observed at the low pressures used to achieve successful distillation of ionic liquids.¹³

Distilling PILs under carefully controlled conditions led to mixtures without any traces of color visible to the naked eye and the colored impurities removed from the melts remained in the distillation apparatus as a dark tar. The distillation process took less than 10 min for 7 g of PIL and less than 3.5 h for 50 g of PIL, which is very fast in comparison to most techniques used to remove colored impurities. The clean UV-vis spectra obtained for distilled PILs are shown in Figure 4.3. The large absorption observed at 288 nm in the diluted PILs is attributed to the cation 2-MePyH⁺ and represents the wavelength cut-off of pure 2-MePy:TFA PILs. Several weeks after being distilled, it was observed that the PILs exhibited a slight coloration, similarly to what was observed for distilled 2-MePy.

The small amounts of residues (1.8–5.6% of the initial PIL weight) obtained from the distillations were analyzed by ¹H NMR spectroscopy. Typical spectra obtained for the 2-MePy:TFA (1:2) ionic liquid solutions in CDCl₃ and its corresponding distillation residue are shown in Figure 4.4. As it can be seen, the residue contains the well defined peaks of pure PILs but with a multitude of less distinct peaks from 1 to 4 ppm. The nature of these impurities is not known at the moment but they must be composed of smaller, non-aromatic fragments of PILs components decomposition.

The PILs obtained after the distillation step had their physicochemical properties significantly changed as it can be seen in Table IV.1 where their densities, viscosities and conductivities are statistically different in all cases, even for the 100 mL synthesis. This can be explained either by a change in constituents proportion resulting from heating or by the removal of impurities that were affecting these properties. In Table IV.1, the distillation yields (mass % of PIL recovered after distillation) are quite low, with up to 25%. Since the residue represents at most 5.6% of the initial PIL mass, most of these losses are attributed to losses of the primary constituents, suggesting a change in their proportion upon distillation.

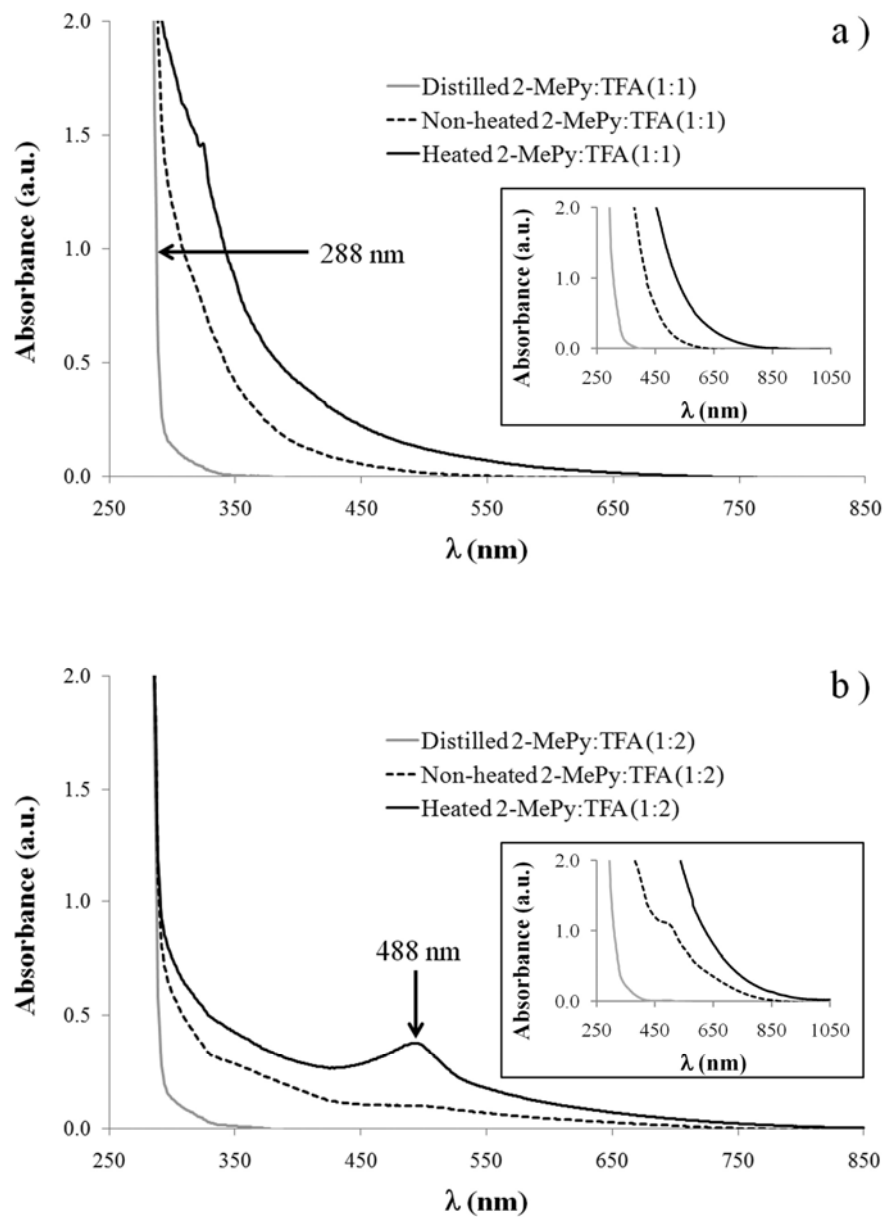


Figure 4.3. Comparison of the UV-vis spectra obtained for (a) 2-MePy:TFA (1:1) and (b) 2-MePy:TFA (1:2) after different treatments. The main plots are for 100 μ L of PILs diluted in 900 μ L of ACN while the insets are given for the pure PILs. Similar spectra were obtained for the upscaled syntheses of the PILs except that no peak at 488 nm was observed for the 1:2 ratio.

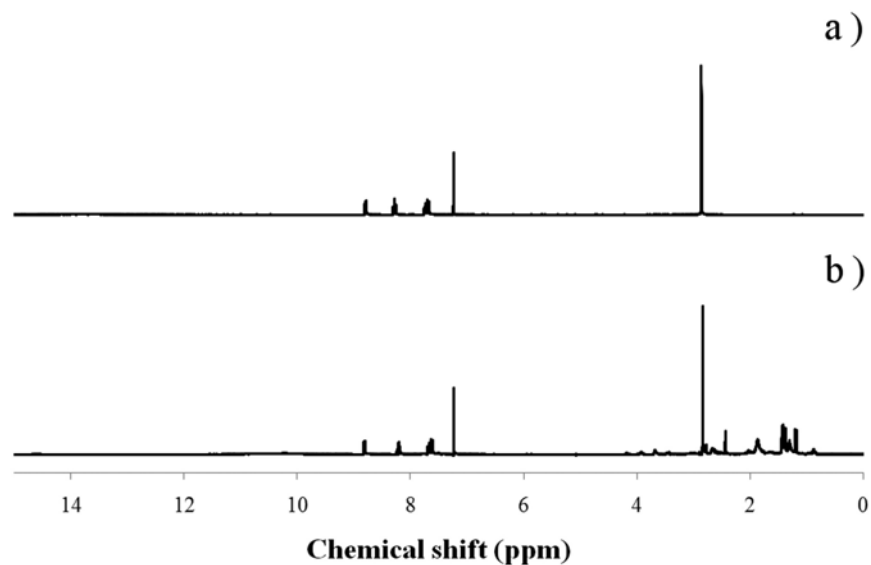


Figure 4.4. ^1H NMR spectra obtained for (a) the heated 2-MePy:TFA (1:2) and (b) the residue of its distillation. A 300 MHz apparatus was used and the samples were diluted in CDCl_3 .

These explanations can be verified by taking a closer look on the physicochemical properties obtained for the distilled PILs. Figure 4.5 shows the density of 2-MePy:TFA as a function of its molar fraction in TFA. Since small yields were obtained during the heating of the 2:1 and 1:3 base:acid ratio mixtures, using the density values of these heated PILs would have introduced an error in the plot. Hence, in order to have data from the liquids obtained with the highest yield available, non-heated mixtures have been used to make Figure 4.5. The densities of PILs obtained with high yields showed no variations before and after the heating step, which indicates that using the density of non-heated mixtures is a reasonable approximation. Figure 4.5 shows that, as the content in TFA increases, so does the density. Also, the conductivity of 2-MePy:TFA (1:2) has been reported to be higher than for the 1:1 ratio.¹⁶ This has been attributed mainly to its smaller viscosity and similar phenomena have been observed for the 1:2 base:acid ratio of several other bases.¹⁸ Together, the conductivity and density can provide an evaluation of the constituents' proportion in the ionic liquid.

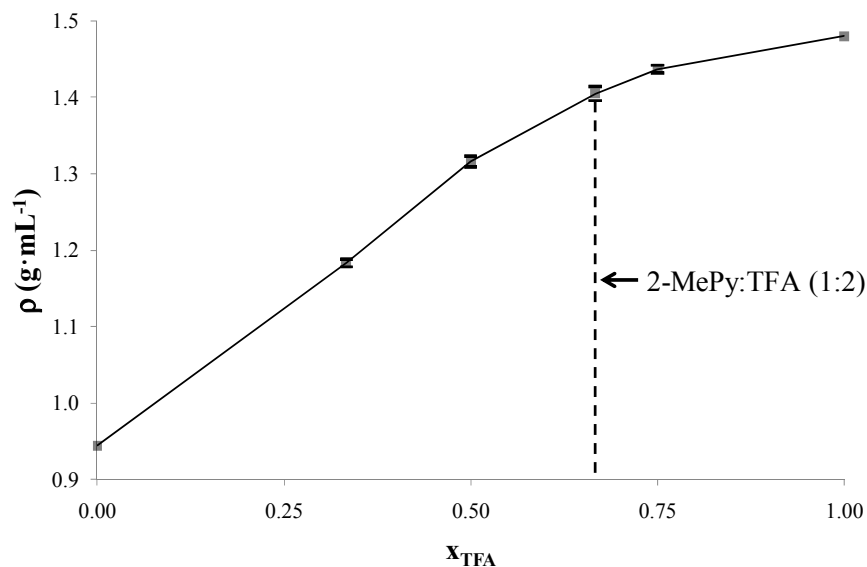


Figure 4.5. Density as a function of the mole fraction of TFA in different mixtures obtained immediately after the addition step. Densities are given with their confidence interval (95%) except for pure 2-MePy and TFA, for which the values were obtained from the supplier. The yields during the additive process obtained for the 2:1 and 1:3 base:acid ratio were respectively of 98.0% and 97.7%. The yields for the 1:1 and 1:2 ratios are given for the non-heated, upscaled PILs in Table IV.1.

The density of the distilled 2-MePy:TFA (1:1) PIL is between those of the 1:1 and 1:2 base:acid ratio (Table IV.1) and its conductivity is larger than for the 1:1 ratio but smaller than for the 1:2 while its viscosity follows an inverse trend (as expected). By considering as well the cumulative yield of 82.4% for the 100 mL synthesis of this PIL, these are strong evidences that its original base:acid ratio must have been altered during the distillation process and that it must now be situated somewhere between those two ratios. Hence, the distillation of 2-MePy:TFA (1:1) leads to a mixture with an enriched TFA content. For the distilled 2-MePy:TFA (1:2), a smaller conductivity and density are obtained in comparison to the heated PIL, which suggests that, contrarily to the distillation of the 1:1 ratio, the distillate has a smaller content in TFA than the starting material. We conclude that the distillation processes studied here

have led to alterations of the original base:acid ratio and, therefore, that it is irrelevant to compare the heated and distilled PILs physicochemical properties in order to understand the effect of colored impurities since the change in ratio affects those properties to a greater extent.

The potential window of stability of a PIL is less dependent on the constituents' proportion than the properties listed in Table IV.1. Hence, freshly distilled PILs were used here to study the effect of the colored impurities on the electrochemical behavior of PILs since they have an especially low content in these impurities. Figure 4.6 shows the electrochemical behavior obtained for the heated and distilled 2-MePy:TFA (1:1). Identical results (not shown) were obtained for the 1:2 base:acid ratio. Small potential shifts between the voltammograms are observed and were attributed to the quasi-reference electrode. Figure 4.6 shows that the behavior obtained is exactly the same for the heated PIL (high colored impurities content) and for the pure, distilled PIL. Both Pt and GC working electrodes gave flat current profiles in the PILs within their electrochemical window of stability. The electrochemical window on Pt and GC is respectively of 2.5 and 3.0 V for the 1:1 and 1:2 PILs both before and after their distillation. This is a clear indication that the colored impurities have no effect upon the electrochemical behavior of the ionic liquids used here. Figure 4.6 shows that the window on Pt is limited to a less cathodic potential than on GC, because the latter is a poorer catalyst for the reduction of protons into hydrogen, the reaction limiting the potential range of these PILs on the cathodic side. The anodic current observed at and above -0.5 V on the cyclic voltammogram of Figure 4.6a is due to H₂ oxidation on Pt.

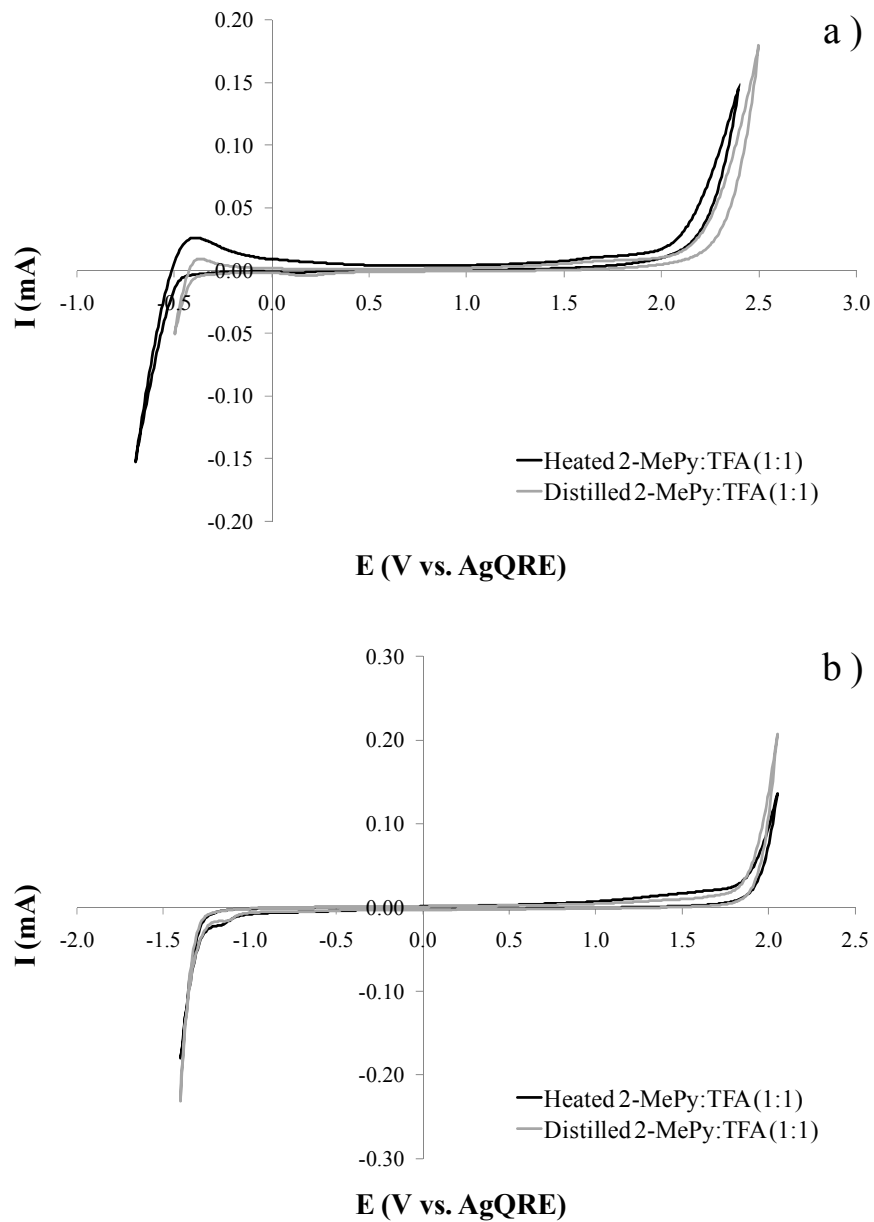


Figure 4.6. Cyclic voltammogram obtained at 50 mV s^{-1} (a) on Pt and (b) on GC for 2-methylpyridine:TFA (1:1) before and after its distillation. The curves present the 4th scan although the electrochemical behavior was identical in all scans.

3.2. Properties of Purified PILs

A way to evaluate the effect of colored impurities produced by thermal degradation on the physicochemical properties of PILs is to compare these properties for the upscaled PILs before and after their heating step. As shown above, it is possible with the high-volume preparations to neglect the possibility of significant deviations from their initial base:acid ratios because of the high yields of their syntheses. However, Figure 4.3 shows that while the ratio is maintained during the heating step, the magnitude of the absorption profile for all PILs increases significantly as a consequence of the impurities generated from the process. Therefore, if the impurities play a role in the properties obtained, a difference should be observed between the non-heated and heated PILs. Table IV.1 clearly shows that it is not the case for both 1:1 and 1:2 ratios. The densities, viscosities, and conductivities obtained are statistically equivalent for a given ratio. Hence, by using this simple method, it is possible to conclude that the colored impurities contained in the studied PILs have no effect on the physicochemical properties of interest for electrochemical applications. This approach is very convenient to use for the routine analysis of colored PILs obtained in sufficiently high yields since it only requires an analysis of a sample of the PIL before the heating step.

Another indication of the insignificant effect of the impurities on the ionic liquid properties is brought from the comparison of the properties between two syntheses of sufficiently high yields. In one of those preparations, care was taken to minimize the presence of colored impurities, while the other one was carried out to deliberately contain a significantly higher impurity content. This can be achieved by making one preparation using an ice bath with distilled reagents while preparing the other at room temperature with unpurified reagents. For example, the data presented here and obtained for the synthesis of 2-MePy:TFA (1:2) are compared with those of the same synthesis of 15.0 mL of PIL but using freshly distilled 2-MePy and a ice bath during the addition. The absorption spectrum of the latter is shown in Figure 4.1 and its profile indicates a much smaller content in colored impurities than the one of the PILs obtained according to the synthesis procedure described in Section 2. After the heating step, both PILs have the exact same properties, demonstrating that the

colored impurities have an insignificant effect on the physicochemical properties measured for this PIL.

Hence, using either of these two simple approaches, we can affirm that no purification of the colored PILs obtained in this work would be necessary for electrochemical applications such as electrolytes in supercapacitors. This is of significant interest since it validates the direct utilization of these PILs in similar devices and that purification steps can lead to unwanted alterations of the PIL base:acid ratio because of the commonly small yields obtained.

4. Conclusion

Most studies related to PILs in the literature do not quote the yields for their syntheses. While even small yields can give PILs of reproducible properties for carefully controlled preparative conditions, we have shown that a divergence from their initial base:acid ratio can occur in such cases and its influence should not be underestimated. Doing so could lead to false assumptions when comparing the properties of PILs. This work brings evidence that the thermal degradation of PILs is a complex phenomena and that it leads to the formation of multiple types of impurities, both TFA and 2-MePy being involved in the process. We have shown by UV-vis spectroscopy that using freshly distilled 2-MePy and an ice bath during the addition minimizes the content of colored impurities in the ionic liquid. We also demonstrated that mixtures with increased optical purity can be obtained by distillation, although a change in the proportion of the constituents is hard to avoid. We have proven that changes in the ratio of constituents upon distillation are responsible for the different properties of the 2-MePy:TFA ionic liquid rather than the removal of impurities.

By examining the electrochemical behavior of heated and distilled PILs both with a Pt and a GC working electrode, we have shown that the colored impurities have no effect on the electrochemical window of stability for the PILs under study. Finally, we have presented two simple approaches for the evaluation of the effect of these impurities on the properties of interest for most electrochemical applications of

PILs. The results obtained with both approaches show that the colored impurities have no effect on the conductivity, the density, and the viscosity of the PILs in this work, suggesting that a purification step is unnecessary for their use in most electrochemical systems.

Acknowledgements

We thank Alain Grandbois for the NMR data collection, Marie-Christine Tang for the ESI-TOF-MS analyses and Cédric Ginart for the confection of the electrochemical cell. This work was financially supported by a Natural Sciences and Engineering Council of Canada (NSERC) Discovery Grant.

References

1. M.C. Buzzeo, R.G. Evans, R.G. Compton, *ChemPhysChem* 5 (2004) 1106–1120.
2. T.L. Greaves, C.J. Drummond, *Chem. Rev.* 108 (2008) 206–237.
3. M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5567–5580.
4. S. Pandey, *Anal. Chim. Acta* 556 (2006) 38–45.
5. J.-F. Liu, J.A. Jönsson, G.-B. Jiang, *Trends Anal. Chem.* 24 (2005) 21–27.
6. T. Welton, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2459–2477.
7. N.V. Plechkova, K.R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 123–150.
8. D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Min, *Catal. Today* 74 (2002) 157–189.
9. A. Paul, P.K. Mandal, A. Samanta, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 9148–9153.
10. A. Paul, P.K. Mandal, A. Samanta, *Chem. Phys. Lett.* 402 (2005) 375–379.
11. P. Nockemann, K. Binnemans, K. Driesen, *Chem. Phys. Lett.* 415 (2005) 131–136.
12. A.K. Burrell, R.E. Del Sesto, S.N. Baker, T.M. McCleskey, G.A. Baker, *Green Chem.* 9 (2007) 449–454.

13. M.J. Earle, J.M.S.S. Esperança, M.A. Gilea, J.N.C. Lopes, J.W.M. Rebelo, K.R. Seddon, J.A. Widegren, *Nature* 439 (2006) 831–834.
14. C.A. Angell, N. Byrne, J.-P. Belières, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 1228–1236.
15. D.R. MacFarlane, J.M. Pringle, K.M. Johansson, S.A. Forsyth, M. Forsyth, *Chem. Commun.* (2006) 1905–1917.
16. M. Yoshizawa, W. Xu, C.A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15411–15419.
17. D. Rochefort, A.-L. Pont, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1539–1543.
18. L. Mayrand-Provencher, D. Rochefort, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 1632–1639.
19. Z. Duan, Y. Gu, J. Zhang, L. Zhu, Y. Deng, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 250 (2006) 163–168.
20. M. Hébert, D. Rochefort, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5272–5279.
21. P.J. Scammells, J.L. Scott, R.D. Singer, *Aust. J. Chem.* 58 (2005) 155–169.
22. T. Welton, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071–2083.
23. I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, K. Lutzenkirchen, *Inorg. Chem.* 42 (2005) 1726–1733.
24. R. Kötz, M. Carlen, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2483–2498.

Chapitre 5 : Liquides ioniques protiques avec cations du type pyridinium comme électrolytes pour des supercapacités de RuO₂

5.1. Avant-propos

Pour développer efficacement des liquides ioniques protiques avec des propriétés électrolytiques désirables, une étude portant sur les relations structure–propriétés pour une série de sels fondus avec des cations du type pyridinium a été effectuée et les résultats obtenus sont présentés dans ce chapitre. Les propriétés d'intérêt de ces liquides ioniques protiques, incluant la capacitance et la charge spécifique, ont été déterminées avec une électrode de RuO₂. L'effet de différents éléments structurels du cation et du type d'anion composant ces sels fondus sur leurs propriétés est discuté et d'importantes relations sont établies. Le tout a été validé en appliquant les procédures élaborées au Chapitre 4, tel qu'il le sera expliqué dans ce chapitre.

Une remarque se doit d'être faite quant aux valeurs de capacitances rapportées ici, qui sont plutôt similaires entre elles. Tel qu'indiqué dans ce chapitre, les capacitances du Tableau V.1 ont été calculées à partir de voltampérogrammes obtenus à 10 mV s⁻¹, ce qui est une vitesse de balayage typiquement utilisée pour déterminer des capacitances. Toutefois, après qu'une grande partie de cette étude ait été effectuée, il a été conclu qu'une plus grande vitesse de balayage aurait été nécessaire pour que les liquides ioniques avec de meilleures propriétés puissent avoir des capacitances se démarquant davantage des autres. Ceci viendrait d'ailleurs infirmer l'hypothèse qui avait été proposée au Chapitre 3 pour expliquer pourquoi les capacitances spécifiques de 2-MePy:TFA (1:1) et 2-MePy:TFA (1:2) étaient similaires. En effet, plutôt qu'être un effet des dianions qui rendraient inaccessibles un équivalent de proton, ce serait dû au fait que, dans les conditions de l'analyse, même les moins bonnes propriétés du ratio 1:1 (plus grande viscosité, plus petite conductivité) étaient suffisantes pour permettre d'acheminer les ions en surface du RuO₂ assez rapidement pour qu'il puisse réagir pleinement. C'est donc dans la

perspective de comparer adéquatement les capacitances obtenues pour les différents liquides ioniques que la dernière section de l'article a été ajoutée, où plusieurs vitesses de balayages sont utilisées.

Bien que de nombreuses études aient été dédiées dans la littérature aux relations structure–propriétés existant pour les liquides ioniques, peu ont été dédiées aux liquides ioniques protiques. Ainsi, les travaux présentés dans ce chapitre sont les premiers d'une telle ampleur à avoir été rapportés pour des liquides ioniques protiques avec des cations du type pyridinium, qui sont d'intérêt notamment en raison de la faible viscosité et la grande conductivité de certains d'entre eux, comme pour le 2-MePy:TFA (1:2) mentionné précédemment.

5.2. Article 3 : Pyridinium-Based Protic Ionic Liquids as Electrolytes for RuO₂ Electrochemical Capacitors

Ce dernier chapitre de la discussion est un article qui a été publié en 2010 dans le volume 195 de la revue *Journal of Power Sources* aux pages 5114–5121. J'ai assumé la majorité de la rédaction de cet article et du travail intellectuel ayant mené à l'obtention des résultats qui y figurent. J'ai aussi réalisé une portion significative des expériences ayant fourni les données qui y sont incluses, mais des stagiaires sous ma supervision (Sixian Lin et Déborah Lazzerini) et pour lesquels j'ai conçu les projets de recherche ont également contribué de façon importante à l'obtention de ces résultats.

Pyridinium-Based Protic Ionic Liquids as Electrolytes for RuO₂ Electrochemical Capacitors

Laurence Mayrand-Provencher, Sixian Lin, Déborah Lazzerini and
Dominic Rochefort

Département de chimie, Université de Montréal

CP6128 Succ. Centre-ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3J7

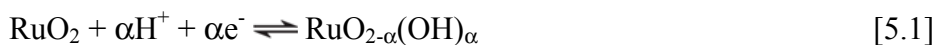
Abstract

A series of pyridinium-based room temperature protic ionic liquids has been synthesized and their key properties, including dynamic viscosity, density, ionic conductivity, glass transition temperature, and potential window on Pt and on glassy carbon have been determined. In order to evaluate the PILs performance as electrolytes in metal-oxide based electrochemical capacitor, the specific capacitance (from 40 to 50 F g⁻¹) and the specific charge (from 23 to 48 C g⁻¹) of a thermally prepared RuO₂ electrode have been measured. This class of protic ionic liquids was found to exhibit very low viscosities (from 2.77 to 87.9 cP) along with conductivities ranging from 1.10 to 11.25 mS cm⁻¹, which are properties of the highest importance for applications in energy-storage devices. Structure–property relationships, including the effect of the alkyl chain length of the cation’s substituent and of its position, are reported and should improve the success of the rational design of protic ionic liquids for specific applications in the future.

1. Introduction

Electrochemical capacitors (ECs) or supercapacitors are energy-storage devices which can provide high power outputs for short periods of time. This property of ECs can be advantageously utilized in electronics¹ but one of their most promising applications is undoubtedly their use as auxiliary energy sources in hybrid and electrical vehicles by providing the power bursts necessary for acceleration and by recuperating the energy from braking.²

ECs made from RuO₂ have been reported to yield the highest specific capacitance (C_s) so far, with values as high as 977 F g⁻¹ being obtained by Liu and Pickup³ using hydrous RuO₂ powder electrodes prepared with a variant of the sol-gel process developed by Zheng et al.⁴ Such metal-oxide based ECs rely on a charge storage mechanism named “pseudocapacitance”, which involves faradaic processes or partial faradaic transfers.⁵ In RuO₂, pseudocapacitance is possible via proton-coupled reactions which imply a shift in oxidation state from Ru⁴⁺ to Ru³⁺ and Ru²⁺ (eq. 5.1). This process is known to be extremely reversible with a proper electrolyte, giving mirror-like cyclic voltammograms.



In most papers dedicated to RuO₂ based ECs, acidic aqueous solutions are used as electrolytes because protons are necessary for pseudocapacitance to arise on this material. Unfortunately, these electrolytes have a restrained temperature domain of utilization and a narrow potential window of stability (~1 V), limiting their scope of applications. Indeed, being able to use ECs at high temperatures is desirable to increase the electrolyte conductivity and decrease its viscosity, while a large potential window is of importance since the maximum energy stored and the maximum power delivered by ECs is related to the square of the cell voltage.^{2, 6} Protic ionic liquids can offer an interesting alternative to aqueous electrolytes by potentially allowing to overcome all of their inherent limitations. These fused salts are a subclass of ionic liquids (ILs) which regroups those obtained by the proton transfer from a Brønsted acid to a Brønsted base. For carefully chosen anions and cations, they provide a much larger electrochemical window of stability (e.g. up to 3 V for pyrrolidinium PILs⁷), a

higher boiling point, a better thermal stability, and a higher proton content than aqueous solutions.

Recently, we showed that pseudocapacitance can arise on RuO₂ using PILs as the electrolyte.⁸ The cyclic voltammograms recorded for a crystalline RuO₂ electrode in a PIL composed of 2-methylpyridine and trifluoroacetic acid possessed the distinctive features resulting from changes in the oxidation state of Ru (redox peaks). We have discussed on important relationships between the properties of various PILs and their capacitive behavior on RuO₂, including the influence of their viscosity and conductivity on the C_s obtained.⁹ While most of the PILs studied had satisfying potential window of stability on RuO₂ (up to 1.5 V), their C_s determined by cyclic voltammetry was at most two thirds of that obtained in an aqueous H₂SO₄ 0.1 M solution (after 10 cycles) and their high viscosities led to a significant decrease of capacitance upon cycling which did not occurred in H₂SO₄. Hence, it was concluded that PILs with enhanced properties needed to be designed in order to be applied as electrolytes in ECs with overall performances equivalent or better to those obtained with aqueous electrolytes.

The tailoring of PILs properties can be done by carefully choosing the anion and cation composing them as even small structural changes in these constituents can drastically affect the properties of the melts.¹⁰ However, designing optimized PILs requires a thorough understanding of the structure–properties relationships and while several studies have been devoted to the determination of these relationships in series of ILs,¹¹⁻²⁰ only a few were carried out exclusively for PILs.^{10, 21, 22} Recent results also pointed out that deep analyses of IL–metal-oxide electrodes interactions are required in order to develop task-specific ionic liquids for ECs.²³⁻²⁵ Clearly, there is a need for a better understanding of how the properties of ionic liquids affect processes at an electrode and, here, we will focus on those involved at a RuO₂ electrode.

Since PILs composed of 2-methylpyridine and trifluoroacetic acid (TFA) are probably those with the most advanced physicochemical characterization and the ones that have been the most studied in the literature,^{8, 9, 23, 24, 26-28} we used the structure of their anion and cation as a starting point to investigate important relationships between some of their structural aspects and their properties. Hence, in

this work, cations with small structural variations from 2-methylpyridinium have been investigated using trifluoroacetate as the anion. The influence of the anion was then evaluated from mixtures of 2-methylpyridine with formic acid (Fm), trifluoroacetic acid or trifluoromethanesulfonic acid (Tf). Also, in order to evaluate the PILs relative performance as electrolytes in metal-oxide based ECs, the C_s and the specific charge (Q_s) obtained on a crystalline, thermally prepared RuO_2 electrode submerged in the PILs have been measured. This type of electrodes provide much smaller capacitances than powder electrodes based on amorphous RuO_2 , but while they might not be appropriate to yield high energy, high power devices, their good physical robustness and chemical stability makes them candidates of choice to make comparisons between electrolytes.

Structure–property relationships, including the effect of the alkyl chain length of the cation’s substituent and of its positioning, are reported here and should improve the chances of success of the rational design of PILs with desirable properties in the future.

2. Experimental Section

2.1. Materials

2-pentylpyridine ($\geq 98\%$), $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.98%), oxalic acid dihydrate (99%) and Ti sheets (0.25 mm width, 99.7%) used as electrode substrate were purchased from Sigma-Aldrich. 2-methylpyridine ($>98\%$), 3-methylpyridine (99%), 4-methylpyridine (98%), 2-ethylpyridine (98%), 3-ethylpyridine (98%), 4-ethylpyridine (98%), 2-phenylpyridine (98%), trifluoroacetic acid (99%) and trifluoromethanesulfonic acid ($>98\%$) were obtained from Alfa Aesar. Formic acid ($\sim 98\%$) and HYDRANAL®-Coulomat AG were purchased from Fluka. Acetonitrile ($>99.99\%$) was bought from EMD Chemicals. All reagents were used as received.

2.2. Ionic Liquids Synthesis

All PILs were prepared by the slow addition (1 mL min^{-1}) of the acid in its respective base at room temperature ($\text{RT} = 21 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$) and while stirring. In order to

eliminate traces of water either coming from the starting materials or from the atmosphere, the resulting mixtures were heated at 70 °C for 48 h under vacuum. Sufficiently large quantity of PILs (from 35 to 150 mL) were prepared in order to obtain high-yield synthesis and to thus to ensure that the base:acid ratio was as unchanged as possible from the initial reagent proportions.²⁸ All PILs samples were kept sealed in vials using thick layers of paraffin sheets between uses.

2.3. Ionic Conductivity

The conductivity of the PILs (σ) was measured by electrochemical impedance spectroscopy using a potentiostat from Princeton Applied Research (model PARSTAT 2273) and a low-volume Orion conductivity cell (model 018012) with two platinized electrodes. σ was calculated from the electrolyte resistance (R_s) determined as the intersection of the curve obtained with the real axis (Z_{Re}) of the Nyquist plot obtained by scanning from 10^{-1} to 10^5 Hz around open circuit potential and with a perturbation amplitude of 10.0 mV rms (see Appendix A for an example). A thermocouple was placed in direct contact with the PIL in the cell to accurately determine its temperature (± 0.1 °C).

2.4. Dynamic Viscosity

The kinematic viscosity (ν) was measured at 27.0 ± 0.1 °C (in triplicate) using an ASTM Kinematic Viscometer (cross-arm type, size 4). The density (ρ) was measured (in triplicate) by weighting 1.00 mL of PIL at RT. The dynamic viscosity (η) was then calculated from these measurements ($\eta = \nu\rho$).

2.5. Preparation of the Thermal RuO₂ Film Electrode

A thin layer of RuCl₃ · xH₂O solubilized in isopropanol (0.1 M) was painted on both sides of a 0.50 cm × 1.00 cm section of a Ti substrate previously etched with oxalic acid and the thermal decomposition of this solution was carried out in air (at 400 °C, for 2 h) to obtain a RuO₂ film. This procedure was repeated twice to yield a

loading of 1.2 mg cm^{-2} of electroactive material (geometric area = 1 cm^2). X-ray analyses of the deposit yielded a typical diffractogram for crystalline RuO_2 ²⁹ and SEM analyses revealed a good film uniformity (see Appendix A).

2.6. Electrochemical Measurements

As described in details elsewhere,²⁸ the electrochemical window of stability of the PILs on Pt (BAS, 0.0249 cm^2) and on glassy carbon (GC) (BAS, 0.0707 cm^2) was evaluated using an Ag wire quasi-reference electrode (AgQRE), a Pt spiral auxiliary electrode, and the PARSTAT 2273.

The capacitive behavior of the PILs was investigated using a homemade heart-shaped electrochemical cell and the thermally prepared RuO_2 electrode, which was weighted prior to any measurement in order to ensure that no mass loss of the deposit would affect the specific capacitance and specific charge data. An Ag/AgCl reference electrode (3 M KCl) was used in aqueous H_2SO_4 solutions and an AgQRE was used for measurements in ILs in order to avoid electrolyte contamination by water. A spiral of Pt wire was used as the auxiliary electrode. The RuO_2 electrode was cleansed electrochemically with 20 cycles in H_2SO_4 0.1 M from 0 to 1 V at 50 mV s^{-1} and then rinsed with water and acetone prior to each analysis in the PILs. The electrolytes were degassed for at least 15 min with nitrogen and the working electrode was submerged with the degassed liquids for 5 min before any measurements were made. All measurements were carried out at RT.

2.7. Glass Transition Temperature

The PILs' glass transition temperatures were measured using a differential scanning calorimeter from TA Instruments (model Q2000). Hermetic Al pans and hermetic Al lids were bought from Instrument Specialists Inc. and were used for all measurements. Samples were cooled from 40 to $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ at $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ and they were held at that temperature for 5 min. They were then heated at the same rate from $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ until the T_g was observed. The T_g was defined as the temperature corresponding to half of the glass transition of the heating curve.

2.8. Chemical Purity

The purity of all neat PILs was determined by ^1H NMR spectroscopy using a 300 MHz instrument (model Bruker Avance 300) and a coaxial tube set purchased from Wilmad Labglass (inner tube outer diameter = 2.97 mm; inner diameter = 1.96 mm). CDCl_3 was used as an external lock. Clean spectra (not shown) were obtained in all cases in which all peaks are ascribable to the PILs' constituents.

2.9. Optical Purity

The absorption profile of the PILs was determined by scanning from 190 to 1100 nm by UV-vis spectroscopy while using 1 cm quartz cells and a spectrophotometer from Thermo Instruments (model Nicolet Evolution 100). The samples to analyze were prepared by diluting 100 μL of the PILs in 900 μL of acetonitrile, which was also the blank for these experiments.

2.10. Water Content

The amount of water contained in the PILs was determined using a coulometric Karl-Fisher titrator from Mettler Toledo (model C30) and HYDRANAL[®]-Coulomat AG as the reagent. 0.4 mL samples of PILs were injected in the titrator while using a syringe washed beforehand with the sample to analyze. Since the water content of the PILs was found to increase as the liquids were manipulated and exposed to the atmosphere, it must be specified that the values reported in this work were collected shortly after measuring the physicochemical properties but prior to the electrochemical data acquisition.

3. Results and Discussion

3.1. Physicochemical Properties and Phase Transitions of the PILs

In this work, pyridinium-based PILs with the constituents shown in Figure 5.1 have been synthesized and the notation described in Figure 5.1 will henceforth be used. In addition to the 1:1 base to acid molar ratio (the term base:acid ratio will be

employed) which is a reagent proportion commonly used to make ILs, the 1:2 base:acid ratio has been studied since it yields PILs of different properties and that, similarly to what has been observed by Angell and co-workers with mixtures made from 2-MePy and TFA in different proportions,²⁶ a maximum boiling points should be obtained at the 1:2 ratio due to the formation of the dimer $[(CF_3CO_2)_2H]^-$ for the melts with TFA as the acid. Also, even if it is believed that Fm and Tf do not form dimers at the 1:2 ratio, these mixtures have been studied for comparison purposes. The effect of the constituents' proportion is clearly seen in Table V.1 in which the physicochemical properties of the PILs of both ratios are reported. Similarly to what has been observed for other heterocyclic amine based PILs using TFA as the acid,⁹ higher conductivities are obtained at the 1:2 ratio which could be explained by the generally smaller viscosities of the mixtures at this composition. Achieving high ionic conductivities and low viscosities is of major importance for PILs-based electrolytes in energy-storage devices, hence justifying our investigations on PILs at 1:2 base:acid ratio.

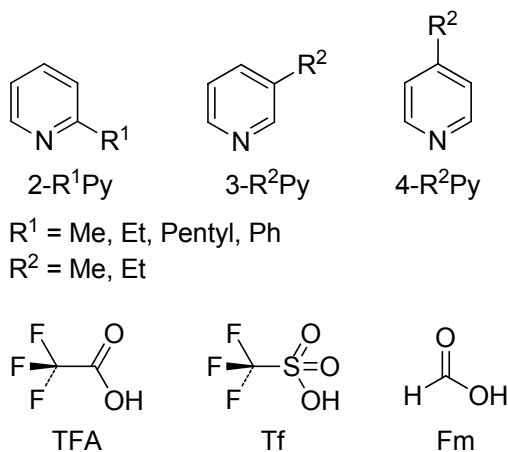


Figure 5.1. Structure of the bases and acids used given with their corresponding abbreviation (Py = pyridine, TFA = trifluoroacetic acid, Tf = trifluoromethanesulfonic acid, Fm = formic acid).

Table V.1. Physicochemical properties of the studied liquids and electrochemical data obtained by CV while using them as electrolytes with a thermally prepared RuO₂ electrode.

Electrolyte	$\eta \pm \text{CI (95\%)}$ (27.0 °C) (cP)	$\rho \pm \text{CI (95\%)}$ (RT) (g mL ⁻¹)	$\sigma \pm \Delta\sigma^a$ (27.0 °C) (mS cm ⁻¹)	$E_{a\sigma}$ (kJ mol ⁻¹)	C_s (RT) (F g ⁻¹)	Q_s (RT) (C g ⁻¹)
2-MePy:TFA (1:1) ^b	25.05 ± 0.17	1.318 ± 0.008	3.39 ± 0.02	25.1	44	41
2-MePy:TFA (1:2) ^b	13.12 ± 0.03	1.402 ± 0.002	9.25 ± 0.05	17.3	44	42
2-EtPy:TFA (1:1)	20.27 ± 0.64	1.247 ± 0.015	3.13 ± 0.03	23.0	49	47
2-EtPy:TFA (1:2)	13.77 ± 0.25	1.380 ± 0.023	8.25 ± 0.02	16.9	50	48
2-PentylPy:TFA (1:1)	33.87 ± 0.36	1.167 ± 0.008	1.10 ± 0.01	27.4	40	38
2-PentylPy:TFA (1:2)	19.89 ± 0.19	1.235 ± 0.028	3.39 ± 0.03	19.9	44	43
2-PhPy:TFA (1:2)	87.9 ± 1.6	1.378 ± 0.021	1.339 ± 0.003	18.2	40	40
3-MePy:TFA (1:2)	14.94 ± 0.07	1.396 ± 0.006	9.35 ± 0.10	20.0	42	40
3-EtPy:TFA (1:1)	22.62 ± 0.35	1.252 ± 0.019	3.87 ± 0.04	26.0	46	35
3-EtPy:TFA (1:2)	14.60 ± 0.43	1.358 ± 0.024	8.27 ± 0.09	19.2	43	41
4-MePy:TFA (1:2)	15.55 ± 0.07	1.401 ± 0.006	8.28 ± 0.09	20.3	43	41
4-EtPy:TFA (1:2)	13.57 ± 0.30	1.329 ± 0.027	7.61 ± 0.08	19.2	41	38
2-MePy:Tf (1:2)	16.93 ± 0.10	1.561 ± 0.007	11.25 ± 0.06	16.5	43	47
2-MePy:Fm (1:1)	2.77 ± 0.04	1.048 ± 0.009	n.d. ^c	n.d. ^c	46	23
2-MePy:Fm (1:2)	6.20 ± 0.25	1.131 ± 0.010	n.d. ^c	n.d. ^c	47	23
H ₂ SO ₄ 0.1 M (aq) ^d	0.8328 ± 0.02	0.996 ± 0.005	46.04 ± 0.35	n.d.	61	61

^a The accuracy of σ ($\Delta\sigma$) was calculated using the relation $\Delta\sigma = \sigma [(\Delta K/K)^2 + (\Delta R_s/R_s)^2]^{1/2}$, where K is the cell constant of the conductivity cell, where R_s is the electrolyte resistance and where ΔK and ΔR_s are their confidence interval (CI) at 95% ($n = 3$). Data from the measurements with the KCl standard solution are used as an estimate of the ΔR_s .

^b η , ρ and σ were determined in the literature.²⁸

^c Bubbles formed at the platinized electrodes surface upon filling the conductivity cell with PIL.

^d η and σ were determined in the literature.⁹

The PILs obtained in this work present color ranging from pale yellow to dark brown, indicating that they contain colored impurities since most pure PILs are colorless. However, despite of the darker coloration of heated PILs which resulted in absorption profiles of greater magnitudes, their physicochemical properties of interest were found to be identical to those obtained before their heating step, which shows that the presence of such impurities has no effect on their properties (explained in

details elsewhere²⁸). The PILs were therefore used without any further purification. However, the properties of 2-EtPy:TFA (1:1) were significantly altered during the heating step and the small yield of its synthesis (91.2%) suggests a change in its base:acid ratio. All other PILs were obtained with high yields (see Table V.2 in which the yields are reported in wt. % of the initial amount of reagent used) indicating that their final base:acid ratio is representative of the initial reagent molar proportions. The water contents of the PILs are also reported in Table V.2 and they are within the same range of what is typically reported in the literature.³⁰

Table V.2. Water content, glass transition temperature, electrochemical stability, and miscellaneous data for the studied PILs.

Electrolyte	Water content (wt %)	T _g (°C)	Electrochemical window		Upper potential limit on RuO ₂ (V vs. AgQRE)	ΔpK _a ^a	Total yield (%)
			on Pt (V vs. AgQRE)	on GC (V vs. AgQRE)			
2-MePy:TFA (1:1)	0.29	-87	-0.4 to 2.0	-1.2 to 1.8	1.4	5.42	99.0
2-MePy:TFA (1:2)	0.11	-95	-0.4 to 2.1	-1.4 to 1.6	1.4	5.42	99.3
2-EtPy:TFA (1:1)	0.91	-90	-0.3 to 2.0	-1.0 to 1.8	1.4	5.36	91.2
2-EtPy:TFA (1:2)	0.07	none ^b	-0.6 to 2.0	-0.8 to 1.5	1.4	5.36	99.1
2-PentylPy:TFA (1:1)	0.54	-83	-0.3 to 2.1	-0.7 to 1.9	1.4	5.48	98.1
2-PentylPy:TFA (1:2)	0.09	-93	-0.2 to 2.1	-0.5 to 1.7	1.4	5.48	96.3
2-PhPy:TFA (1:2)	0.08	-62	-0.3 to 1.6	-1.0 to 1.7	1.4	3.91	98.2
3-MePy:TFA (1:2)	0.19	-94	-0.5 to 2.0	-1.2 to 1.7	1.2	4.99	98.3
3-EtPy:TFA (1:1)	0.54	none ^b	-0.5 to 2.0	-1.0 to 2.5	1.2	5.05	96.7
3-EtPy:TFA (1:2)	0.17	-97	-0.4 to 2.0	-0.9 to 1.7	1.2	5.05	94.9
4-MePy:TFA (1:2)	0.12	-91	-0.5 to 2.0	-1.5 to 1.6	1.4	5.41	97.2
4-EtPy:TFA (1:2)	0.05	-94	-0.5 to 2.0	-1.5 to 1.7	1.1	5.55	97.5
2-MePy:Tf (1:2)	0.30	-100	-0.3 to 2.2	-1.3 to 2.2	1.6	~ 20	97.2
2-MePy:Fm (1:1)	0.45	-114	none	-1.0 to 1.2	0.6	2.21	98.8
2-MePy:Fm (1:2)	0.76	-105	none	-1.0 to 1.2	0.6	2.21	98.1

^a pK_a in water obtained from the calculated properties of the SciFinder ScholarTM 2006 database using the Advanced Chemistry Development Software V8.14 for Solaris. pK_a reported for TFA and Fm are 0.53 and 3.74, respectively.

^b No T_g was observed for this PIL by DSC at a scanning rate of 10 °C min⁻¹.

Only the PILs with a melting point below RT have been extensively characterized and no data are reported for 3-MePy:TFA (1:1), 4-MePy:TFA (1:1), 4-EtPy:TFA (1:1) and 2-PhPy:TFA (1:1) which gave solids with melting points

(measured in an open capillary) of respectively 37, 110, 84 and 45 °C. Also, a portion of 2-MePy:Tf (1:1) crystallized at room temperature which is why it has not been characterized either. The high melting point of 4-MePy:TFA (1:1) has been attributed to the axis of symmetry of its cation which increase its packing efficiency.³⁰ In comparison, the lower melting point of 4-EtPy:TFA (1:1) reflects the asymmetry introduced by its ethyl group and its higher mobility than the methyl.

The strong ion–ion interactions due to the large ΔpK_a of 2-MePy:Tf (1:1) (~ 20) are most likely responsible of its crystallization at RT. The ΔpK_a , defined as the pK_a difference between the base and acid in water, is linked to the probability of reforming the neutral species. Hence, a large ΔpK_a indicates a strong proton transfer and a good ionicity. On the other hand, if the ΔpK_a is small, a poor ionicity is obtained and important losses of the neutral species can occur by volatilization during the heating step. This can leads to alterations of the PILs' base:acid ratio and, therefore, in order to minimize this effect and to obtain PILs of sufficient ionicities, the bases in this work were selected deliberately in order to have a sufficiently large ΔpK_a with TFA.

In addition to the approximation provided by the ΔpK_a , the ionicity of the PILs can be estimated qualitatively from the region in which they are located on a Walden plot.³¹ This type of plots corresponds to the log of the ILs equivalent conductivity (Λ) as a function of the log of their fluidity (η^{-1}) and the ideal line it contains is described by a diluted KCl aqueous solution which has ions that are fully dissociated and of an equivalent mobility (see Figure 5.2). ILs of a “good” quality will appear near or over this ideal line and such ILs should be of a greater ionicity than those termed of “poor” quality which appear well below that line. The “poor” and “good” qualifications used in this work are based on a classification proposed by Angell and co-workers.³² Figure 5.2 shows that all the PILs studied here are under this ideal line and can therefore be considered of a poor quality. This is typical for protic ionic liquids because an equilibrium exists between their ionic and neutral species which reduces the effective number of charge carriers that they contain. Consequently, the higher ionicity obtained for 2-MePy:Tf (1:2) ($\Delta pK_a \approx 20$) results in a point lying closer to the line. Also, the fact that they lie under the ideal line

indicates that the PILs' conductivity mechanism is predominantly of the vehicle-type.⁹ The PILs with a 1:2 base:acid ratio reported here lie closer to the ideal line and have a greater equivalent conductivity for an equal or greater fluidity than their corresponding 1:1 PILs, which indicates that they present a better ionic character that can only be obtained if the second equivalent of TFA participate in the proton exchange process.

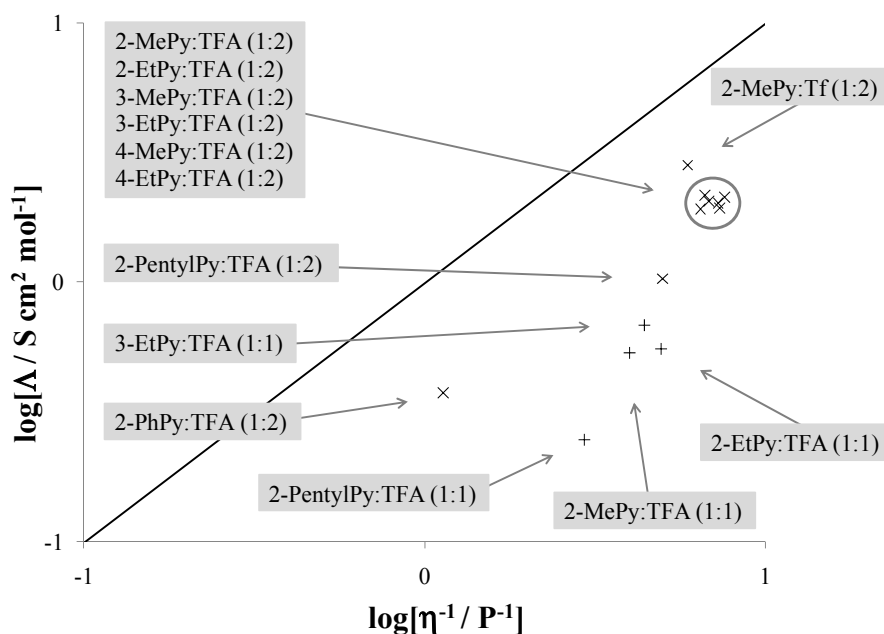


Figure 5.2. Walden plot for the studied PILs obtained from the conductivity and viscosity measured at 27.0 °C. The ideal line is given by a 1 M KCl aqueous solution in which the behavior of independent ions is followed. The “+” and “x” represents respectively PILs of the 1:1 and 1:2 base:acid ratios.

The temperature affects the conductivity of ILs in relation to the ion–ion interactions between the charge carriers that they contain. In protic ILs, hydrogen bonds are another important type of interaction which can play a role in the dependence obtained with the temperature. Figure 5.3 illustrates this dependence of the PILs' conductivities with their temperature in the common Arrhenius form. At high temperatures, the Arrhenius equation provides a good fitting with the behavior

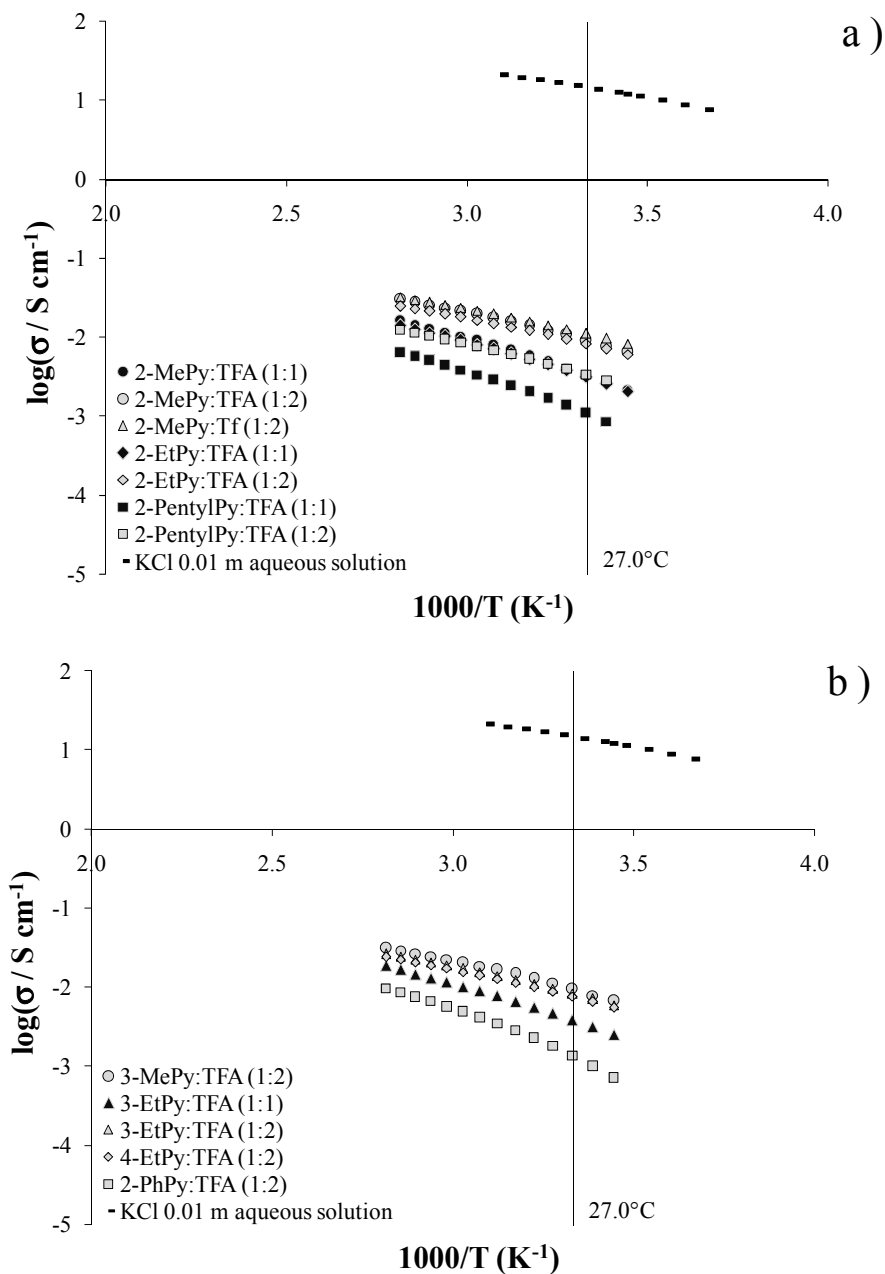


Figure 5.3. Arrhenius plots for the PILs and a KCl 0.01 m aqueous solution. The data for the KCl solution were obtained from the literature.³⁴ Measurements were done at an interval of 5 °C from 17 to 82 °C. The R^2 's obtained for the fittings ranged from 0.9881 to 0.9970.

obtained and linear relationships are observed. The slopes of the trend lines obtained with the data in this region of the plot are used to calculate the activation energy for the conductivity of the PILs ($E_{a\sigma}$) and these values are reported in Table V.1. The smaller $E_{a\sigma}$ obtained for the 1:2 base:acid ratio reflects the different temperature dependence of those PILs and the weaker interactions between their constituents, which is consistent with the smaller T_g values obtained for these 1:2 melts in comparison to 1:1 (Table V.2). Indeed, the T_g is also an indication of the cohesive energy within the PILs, smaller T_g values being associated with weaker coulombic and van der Waals interactions.³²

The curvature obtained at lower temperatures shows that a faster decrease rate than predicted by the Arrhenius relationship is obtained for the conductivity with temperature and this typical behavior is due to changes in the transport properties of the PILs.³² The empirical Vogel–Tamman–Fulcher (VTF) equation is an alternative way of representing the behavior of σ vs. T and it provides better fits for such systems that can vitrify. Eq. 5.2 shows this VTF equation where A and B are constants and where T_0 is the ideal glass transition temperature (the approximation $T_0 = T_g$ is used). Figure 5.4 shows that a better linearity is obtained with this equation which is confirmed by the R^2 's calculated from the data of the PILs which are nearer of unity ($R^2 \geq 0.9994$) than those calculated from the Arrhenius plots shown in Figure 5.3 ($0.9881 \leq R^2 \leq 0.9970$). This is yet another indication of the presence of strong interactions between the charge carriers within the PILs.

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{-B}{T - T_0}\right) \quad [5.2]$$

Another important factor upon which the conductivity is dependant is the viscosity of the melts. An important inverse correlation exists between the two and this can be seen from the data in Table V.1 where highly conductive PILs also have low viscosities. The pyridinium PILs reported in this work exhibit low viscosities in comparison to most other classes of PILs.³⁰ However, 2-PhPy:TFA (1:2) stands out with its high viscosity (87.9 cP at 27.0 °C) and this would be explained by the

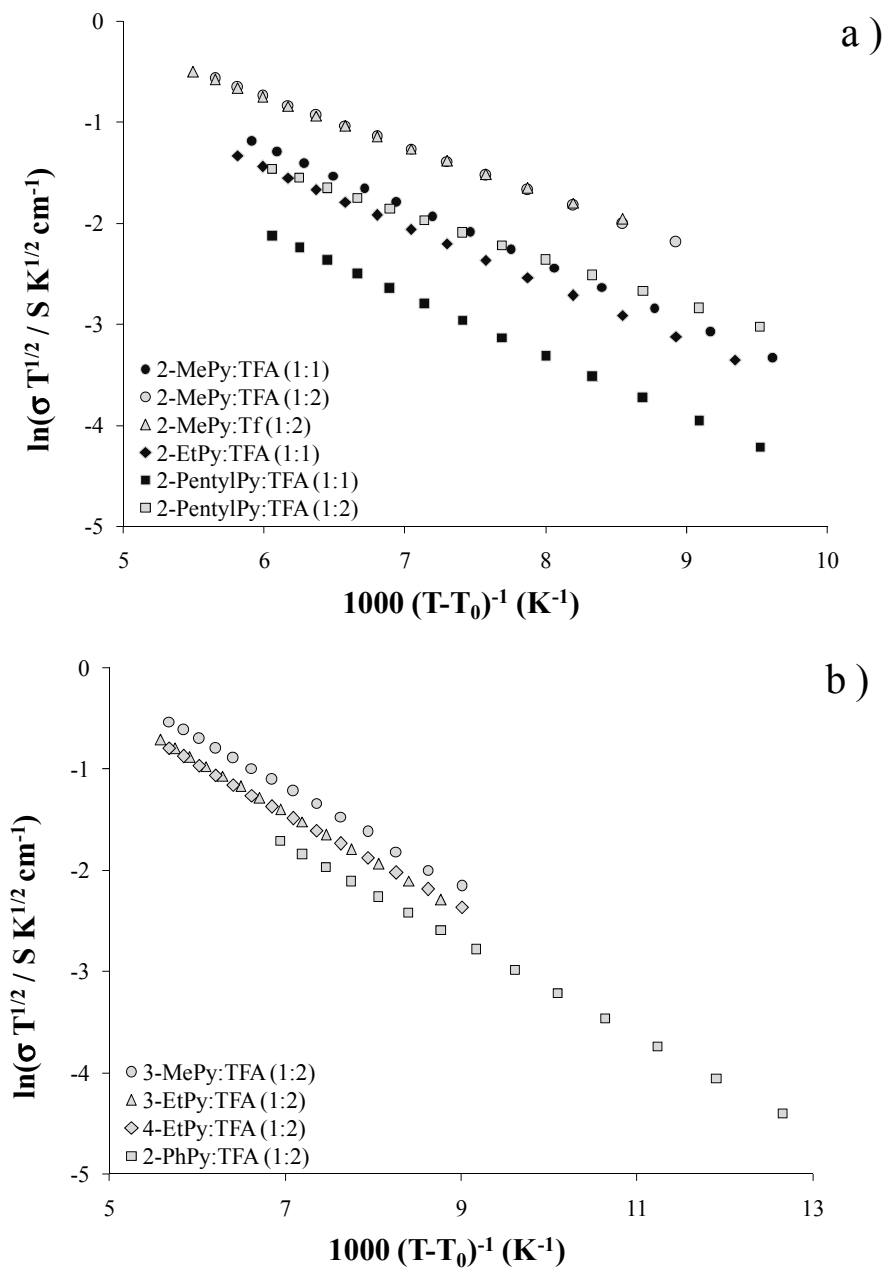


Figure 5.4. VTF plots obtained for the studied PILs. The R^2 's obtained for the fittings were greater or equal than 0.9994 in all cases.

additional intermolecular interactions due to the larger size of the cation and to π - π stacking between the phenyls.

The density is another key property of PILs that is used to calculate their dynamic viscosity but that can also be related to their conductivity. Table V.1 shows that, for both the 1:1 and 1:2 ratios and for all of the three positions studied (2-, 3-, 4-), the density decreases as the alkyl chain length of the cation's substituent increases. Similar results have also been reported elsewhere for aliphatic quaternary ammonium ILs with perfluoroalkyltrifluoroborates¹⁶ and for PILs with alkylammonium cations¹⁰ and this can be attributed to the greater steric hindrance of cations with longer, bulkier chains. Besides, because of their smaller density and of the greater molecular weight of their cation, PILs that have cations with substituents of longer chain length possess a lesser amount of charge carriers per unit of volume, which contributes to their smaller ionic conductivities. Again, independently of the substituent's positioning and of the base:acid ratio, the conductivities shown in Table V.1 are smaller for longer alkyl chains.

Longer alkyl chain length for the cation's substituent can be expected to increase the viscosity obtained for the PILs because of the greater amount of van der Waals interactions and this behavior has been reported previously for PILs with alkylammonium cations¹⁰ and for many aprotic ionic liquids,^{14, 18} a subclass of ILs which excludes PILs. In this work, PILs with the longest alkyl substituent (Pentyl) have the highest viscosities (for both base:acid ratios) which is consistent with this trend. However, the dependency of viscosity upon the chain length for shorter alkyl substituent is more complex. By comparing PILs with the same ratio and substituent's position among themselves, the viscosity obtained with an ethyl group was found to be either smaller, equal, or larger than with a methyl. The explanation behind the smaller viscosities obtained with ethyl groups is unclear, but similar phenomena have been obtained with other types of PILs²¹ and we can hypothesize that, in some cases, the higher mobility of the ethyl group can be the dominant effect over the increase in van der Waals forces due to its longer chain than the methyl.

The effect of the anionic component on the physicochemical properties of the melts can be seen in Table V.1 where the viscosities obtained for the PILs with the 2-

MePy cation follow the trend $Fm < TFA < Tf$. The highest conductivity is also obtained with triflate anion, in agreement with similar results reported previously.²⁶

3.2. Pseudocapacitive Behavior of RuO₂ in PILs

We then evaluated the performance of these electrolytes for applications in metal-oxide based electrochemical capacitors. The specific capacitance (C_s) and the specific charge (Q_s) of a RuO₂ electrode were determined by cycling voltammetry (scan rate of 10 mV s^{-1}) from integrating the area under the curve of the 20th scan from 0.8 to 0.2 V in the cathodic current section.

C_s values are useful to compare the energy stored by RuO₂ in various electrolytes, but Q_s can provide additional information for electrolytes with different electrochemical window of stability like the PILs in this work. This potential window was used for the cycling which led to the determination of C_s and Q_s and it was carefully chosen in order to avoid the strong current increase which is obtained when exceeding either the cathodic or anodic potential of electrochemical stability of the system. Exceeding these potential limits was found to alter severely the reversibility and the shape of the CV curves along with both the C_s and Q_s values calculated due to electrolyte oxidation and H₂ evolution.

The reversibility of the redox phenomena involved can be judged by the comparison between the cathodic and anodic currents. In H₂SO₄ 0.1 M aqueous solutions, this reversibility of the proton-coupled charge transfer with RuO₂ is very good and a sharp inversion of the current from positive to negative values is observed,⁹ yielding voltammograms of a rectangular shape. However, for more viscous media, a slow current diminution is obtained after inverting polarity which results in curves of less mirror-like shapes. Figure 5.5 shows examples of CV curves obtained in which the high viscosity of the PILs is clearly reflected by this slow current inversion. In Figure 5.5, CV curves with high currents values typical of pseudocapacitance are obtained and the voltammogram of 2-MePy:Tf (1:2) in Figure 5.5a clearly exhibits the redox peaks attributable to shift of oxidation state in RuO₂. Figure 5.5a also demonstrates that the choice of the anion used affects greatly the shape of the voltammograms obtained. However, the C_s reported for the PILs with the

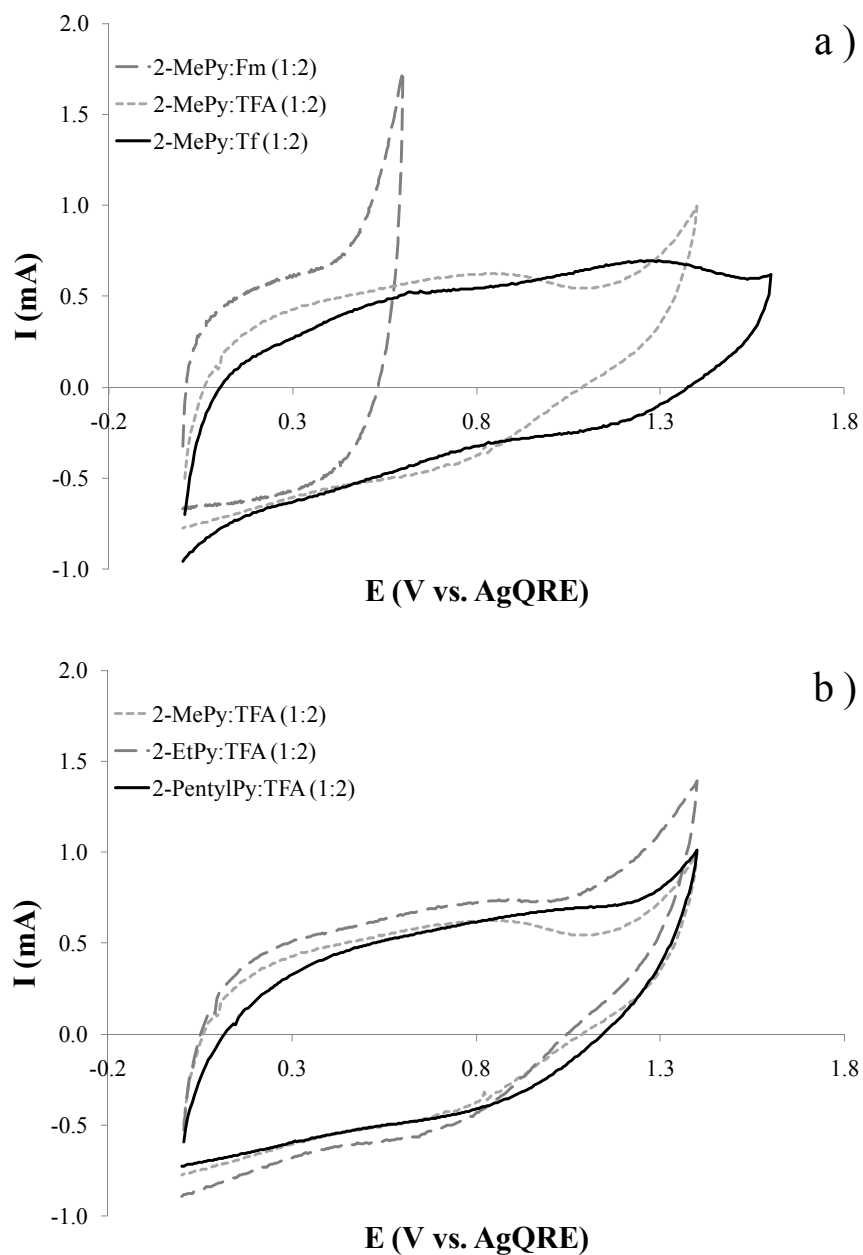


Figure 5.5. (a) Effect of the anion used and (b) effect of the cation's alkyl chain length on the cyclic voltammograms obtained for various PILs. All data are given for the 20th cycle gathered at 10 mV s^{-1} using the same thermally prepared RuO_2 electrode with a loading of 1.2 mg cm^{-2} (geometric area = 1 cm^2).

different anions (Table V.1) are very similar, which indicates that currents of the same magnitude are generated within the potential domain used for the C_s calculation. Figure 5.5a shows that the choice of the anion affects the upper potential limit ($Fm < TFA < Tf$) and, because of the restrained potential window of stability on RuO_2 of PILs with Fm as the acid, their C_s have been determined by integrating from 0.4 to 0.2 V, which corresponds to a flat current section for these PILs. The smaller width of the electrochemical window of stability of these PILs on their performance as electrolyte is clearly reflected in their Q_s values (Table V.1), which are much smaller than with the other anions.

The potential domain chosen for the cycling stability with all other PILs on RuO_2 ranged between 1.1 and 1.6 V (see Table V.2 for the upper potential limit). These values are narrow in comparison to those of most aprotic ionic liquids in the literature, but they are typical for PILs since the cycling is often limited cathodically by the reduction of their protons in H_2 (0.0 V vs. AgQRE was used as the lower potential limit in this work to avoid hydrogen evolution reaction). The electrochemical window of stability of the PILs on Pt and GC has also been determined (Table V.2) and an example of CV curve used to obtain these data is shown elsewhere.²⁸ Pt, which is a better catalyst for the reduction of protons, had higher cathodic potential limits than GC in all cases.

The strong increase in currents which restricts anodically the usage of PILs is not yet fully understood, but the maximal upper potential that can be used on RuO_2 for the cycling (Table V.2) seems to be associated to structural aspects of the PILs. The effect of the anion on this potential limit has already been discussed, but other trends were also observed. The position of the cation's substituent was found to affect this limit, the PILs with alkyl chains of various length or a phenyl at the 2- position of the cation being more anodically stable (1.4 V vs. AgQRE) than those with a substituent at the 3- position (1.2 V vs. AgQRE). Also, the base:acid ratio of the PILs did not affect this potential limit on RuO_2 , which is coherent with previous studies in similar systems with N-heterocyclic bases and TFA.⁹

The C_s and the Q_s that were obtained at 10 mV s^{-1} for the PILs in this work ranged respectively from 40 to 50 $F \text{ g}^{-1}$ and from 23 to 48 $C \text{ g}^{-1}$. These values are too

high to be accounted for only by double layer charging which shows that pseudocapacitance is involved here. This is also confirmed by previously reported results with aprotic ILs which gave C_s limited to 6.5 F g^{-1} with RuO_2 , indicating the necessity of protons for pseudocapacitance to arise on this material.^{8,9} In addition, the shape of the CVs and the redox peaks that were sometime observed for the PILs in this work are strong indicative of the presence of pseudocapacitance. A series of papers by Chang et al. presented the study of the pseudocapacitive behavior of MnO_2 electrode in aprotic ionic liquids.²³⁻²⁵ They provided strong evidence that redox transitions occurred at the electrode in the absence of proton, which is not the case with RuO_2 . Manganese dioxide undergoes redox transitions in neutral aqueous solutions with the ions acting in the material to balance the charges upon oxidation and reduction of the material. The existence of a different charge storage mechanism for RuO_2 and MnO_2 is yet another illustration of the need to develop task-specific ionic liquids that will present the required properties for a given system. Nevertheless, the C_s and Q_s values obtained for RuO_2 in PILs are smaller in comparison to the 61 F g^{-1} and 61 C g^{-1} achieved in $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ electrolyte. The higher values obtained for the latter originate from its smaller viscosity, its good conductivity and the fast proton transport rate due to its Grotthus conductivity mechanism.

Despite of the different properties between the PILs of a 1:1 and 1:2 base:acid ratios, the CV curves obtained on RuO_2 were similar, yielding analogous capacitance values. No linear correlations exist between the properties of the studied PILs and either C_s or Q_s , but some general trend have been observed: the two PILs with the smallest conductivities are also those with the smallest C_s and the PILs with a smaller upper potential limit on RuO_2 usually have smaller Q_s values.

The cation's substituent alkyl chain length had little impact on the shape of the voltammogram obtained while scanning at 10 mV s^{-1} as shown in Figure 5.5b. Both the C_s ($44\text{--}50 \text{ F g}^{-1}$) and Q_s ($42\text{--}48 \text{ C g}^{-1}$) calculated for these three PILs of different properties are comparable, indicating that, at this slow scan rate, the different physicochemical properties of these melts have only a small effect on their pseudocapacitive behavior obtained on RuO_2 . Also, 2-PhPy:TFA (1:2) presented very

close C_s and Q_s values to those of the PILs in Figure 5.5b despite its higher viscosity and lower conductivity. No direct relationships were found between C_s or Q_s and the cation's substituent position.

To make further comparisons between the performances of the PILs for applications as electrolytes in ECs, the following experiment at different scan rates was carried on. First, prior to the measurements for a given PIL, the preparative procedure described in Section 2.6 was followed. Then, to ensure that the comparisons between the capacitances obtained at different scan rates were unaffected by the sharp decrease in capacitance observed for the first few cycles in the PILs,⁹ 20 cycles were gathered from 0.0 to 0.8 V at 10 mV s^{-1} . Then, three cycles were gathered at several scan rates (1, 2, 3, 5, 8, 10, 20, 50, 100 and 200 mV s^{-1} , in this respective order). The results shown in Figure 5.6 demonstrate that the specific capacitance was found to decrease significantly as the scan rate is increased. This dependence on the sweeping rate of the amount of charges stored with thermally prepared RuO_2 electrodes is related to the existence of regions that are less accessible to react and that are thus progressively excluded as the sweep rate is increased.³³ In Figure 5.6, this behavior is of a greater importance for PILs with cations having longer alkyl chain lengths. The larger viscosities and the smaller conductivities of these PILs certainly play an important role in the faster decrease observed for their capacitance since they directly influence the rate at which protons will diffuse to the active electrode material. In highly viscous electrolytes, the inner, less accessible regions of the electrode material will only be able to participate to the energy-storage processes if a sufficiently long time is provided, explaining the losses in specific capacitance observed at higher scan rates for 2-Pentyl:Py:TFA (1:2). As expected, a smaller effect of scan rate on specific capacitance is obtained with the $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ aqueous electrolyte (Figure 5.6) which has a very low viscosity and high proton mobility. These results clearly demonstrate that PILs with low viscosities and good conductivities are advantageous to attain high capacitance values for applications in ECs in which a fast discharge rate is necessary.

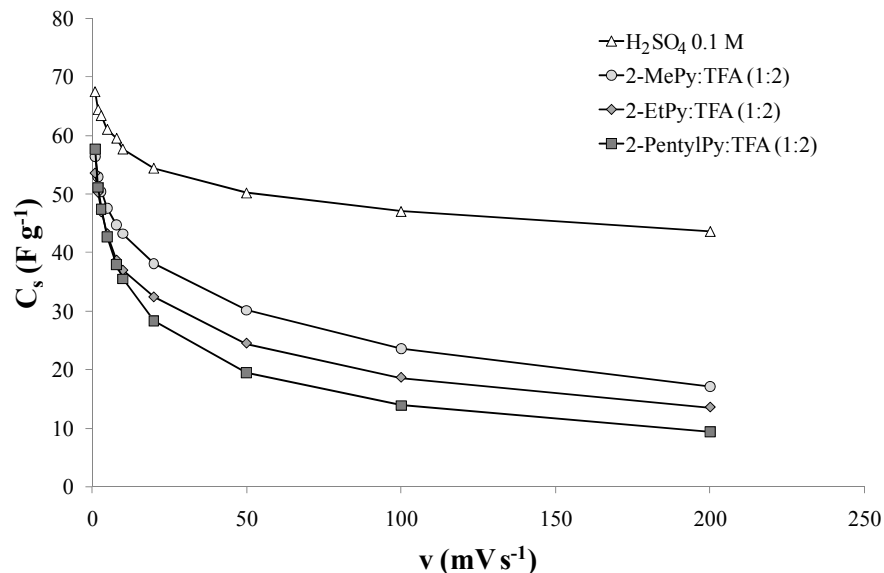


Figure 5.6. Capacitance as a function of sweep rate obtained on the RuO₂ thermal electrode for H₂SO₄ 0.1 M and for PILs having cations of substituents with different alkyl chain length. The C_s were calculated from the negative current section of the voltammograms from 0.6 to 0.2 V (3rd scan). The small variations in the C_s obtained at 10 mV s⁻¹ in comparison to those reported in Table V.1 are attributed to the different data acquisition conditions.

4. Conclusion

The properties of interest for pyridinium-based PILs have been determined and the viscosities of this class of PILs were found to be in the lower bracket of those typically reported in the literature. Also, the PILs of a 1:2 base:acid ratio studied had better conductivities, generally smaller viscosities and similar C_s than those of the 1:1 base acid ratio. PILs with substituents at the 2- position were found to have a slightly larger potential domain of stability for cycling on RuO₂ than those at the 3- which resulted in smaller Q_s for the latter, but the C_s were found to be comparable for all three positions of a given substituent.

PILs of a given ratio with shorter alkyl chain length for the cation's substituent were found to have higher conductivities and densities for all of the three positions studied (2-, 3-, 4-). In addition, the decrease of C_s obtained on RuO₂ as the

scan rate is increased in these electrolytes shows that the viscosity and the conductivity strongly affect C_s at high scan rates.

A better understanding of such structure–properties relationships will be required to improve the rational design of PILs with specific properties to be applied as electrolytes in electrochemical capacitors. The electrochemical behavior of PILs with RuO₂ electrodes of different morphology and crystallinity as well as with other metal oxides is currently under investigation with the aim of reaching this goal.

Acknowledgements

We thank Éric Duchesne and Dr. Thierry Marris for the SEM and X-Ray analyses. This work was supported financially by a Natural Sciences and Engineering Council of Canada (NSERC) Discovery Grant. LMP acknowledges Fonds de recherche sur la nature et les technologies for a Masters Research Scholarship. SL also acknowledges NSERC for an Undergraduate Student Research Award.

Appendix A: Supplementary Data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at (unpublished).

References

1. R.A. Huggins, *Solid State Ionics* 134 (2000) 179–195.
2. R. Kötz, M. Carlen, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2483–2498.
3. X. Liu, P.G. Pickup, *J. Power Sources* 176 (2008) 410–416.
4. J.P. Zheng, P.J. Cygan, T.R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2699–2703.
5. B.E. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz, *J. Power Sources* 66 (1997) 1–14.
6. B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999.

7. M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, Y. Dridi, H. Galiano, D. Lemordant, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 13335–13343.
8. D. Rochefort, A.-L. Pont, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1539–1543.
9. L. Mayrand-Provencher, D. Rochefort, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 1632–1639.
10. T.L. Greaves, A. Weerawardena, C. Fong, I. Krodkiewska, C.J. Drummond, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 22479–22487.
11. H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 16593–16600.
12. H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6103–6110.
13. R.E. Del Sesto, C. Corley, A. Robertson, J.S. Wilkes, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 2536–2542.
14. J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Green Chem.* 3 (2001) 156–164.
15. Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 6581–6591.
16. Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 752–766.
17. A. Bagno, C. Butts, C. Chiappe, F. D’Amico, J.C.D. Lord, D. Pieraccinic, F. Rastrellib, *Org. Biomol. Chem.* 3 (2005) 1624–1630.
18. P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1168–1178.
19. S. Busia, M. Lahtinen, H. Mansikkamäki, J. Valkonen, K. Rissanen, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 1722–1737.
20. J.M. Crosthwaite, M.J. Muldoon, J.K. Dixon, J.L. Anderson, J.F. Brennecke, *J. Chem. Thermodynamics* 37 (2005) 559–568.
21. H. Ohno, M. Yoshizawa, *Solid State Ionics* 154-155 (2002) 303–309.
22. M. Hirao, H. Sugimoto, H. Ohno, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4168–4172.
23. J.-K. Chang, M.-T. Lee, C.-W. Cheng, W.-T. Tsai, M.-J. Deng, Y.-C. Hsieh, I.-W. Sun, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 3732–3738.

24. J.-K. Chang, M.-T. Lee, C.-W. Cheng, W.-T. Tsai, M.-J. Deng, I.-W. Sun, *Electrochem. Solid-State Lett.* 12 (2009) A19–A22.
25. M.-T. Lee, W.-T. Tsai, M.-J. Deng, H.-F. Cheng, I.-W. Sun, J.-K. Chang, *J. Power Sources* 195 (2010) 264–271.
26. M. Yoshizawa, W. Xu, C.A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15411–15419.
27. Z. Duan, Y. Gu, J. Zhang, L. Zhu, Y. Deng, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 250 (2006) 163–168.
28. L. Mayrand-Provencher, D. Rochefort, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 7422–7428.
29. J.P. Zheng, T.R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) L6–L8.
30. T.L. Greaves, C.J. Drummond, *Chem. Rev.* 108 (2008) 206–237.
31. C. Zhao, G. Burrell, A.A.J. Torriero, F. Separovic, N.F. Dunlop, M. D.R., A.M. Bond, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 6923–6936.
32. W. Xu, E.I. Cooper, C.A. Angell, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6170–6178.
33. S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 263–267.
34. D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 86th édition, CRC Press, New York, 2005.

Appendix A: Supplementary Data

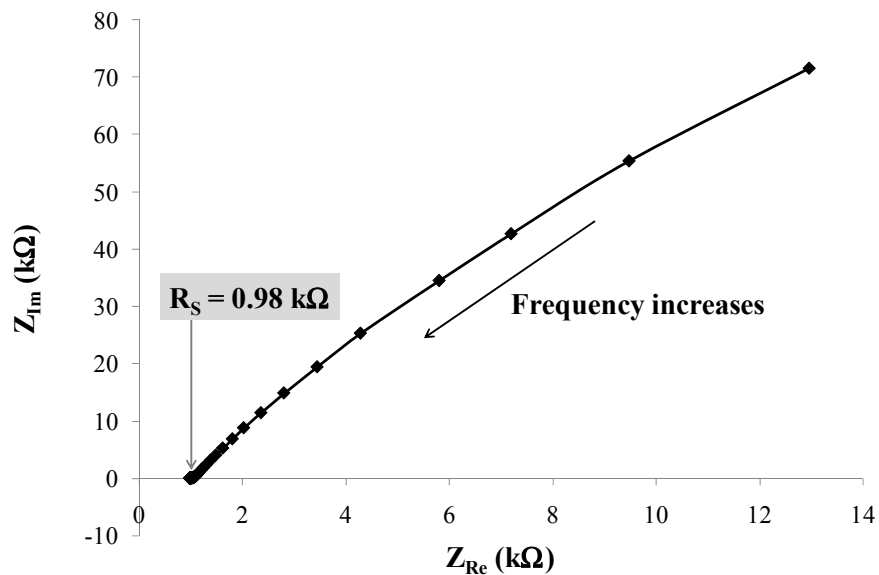


Figure 5.S1. Nyquist plot obtained at 27.0 °C for 2-MePy:TFA (1:2) by scanning from 10^{-1} to 10^5 Hz around open circuit potential and with a perturbation amplitude of 10.0 mV rms.

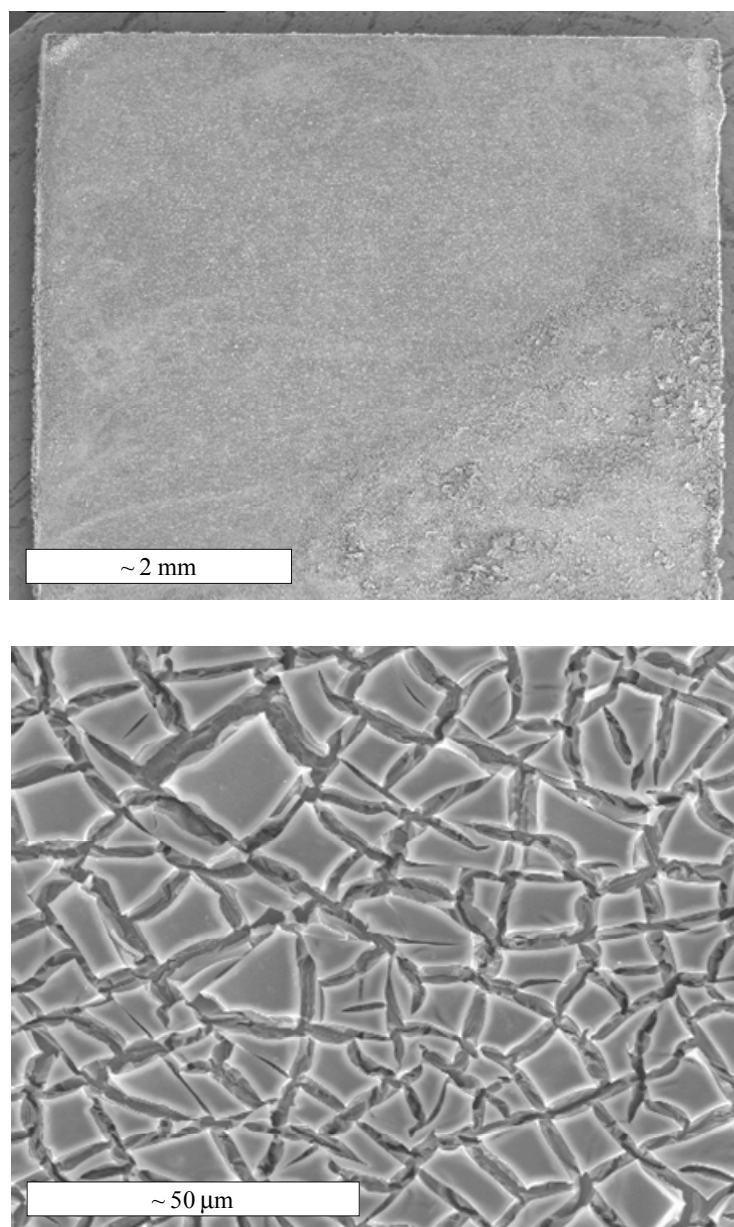


Figure 5.S2. Scanning electron microscopy images of the thermally-prepared RuO₂ electrode obtained using a JEOL scanning microscope (model JSM-840A).

Chapitre 6 : Conclusion

6.1. Conclusions générales

En résumé, les travaux recueillis dans chacun des articles constituant ce mémoire contribuent de façon décisive à faire progresser les savoirs sur les liquides ioniques protiques comme application en tant qu'électrolytes pour des supercapacités faradiques. Chacune de leurs contributions constitue un pas en avant pour mener à l'obtention d'électrolytes aux propriétés désirables et synthétisés de manière reproductible.

À l'avenir, le choix de leurs constituants pourra être effectué de façon plus éclairée pour obtenir des liquides ioniques avec des propriétés optimisées en vue d'une utilisation dans des supercapacités faradiques de façon à ce qu'ils puissent un jour remplacer les électrolytes aqueux qui sont présentement utilisés. En effet, tel que discuté dans le Chapitre 3, des liquides ioniques protiques avec une grande conductivité, une faible viscosité, une large fenêtre de potentiel et possédant de surcroît une bonne stabilité thermique pourraient représenter une alternative avantageuse à ces électrolytes aqueux.

La portée de ces recherches n'est toutefois pas limitée qu'à des applications pour des supercapacités faradiques : elle peut aussi s'étendre à l'ensemble du domaine des liquides ioniques, particulièrement en ce qui concerne les méthodes développées pour évaluer l'effet des impuretés qui ont été discutées au Chapitre 4. Celles-ci sont d'un intérêt général et d'une grande utilité pour valider ses résultats d'analyses suite à des synthèses de liquides ioniques en tous genres.

Par ailleurs, d'importantes relations structure–propriétés ont été discutées dans le Chapitre 5 et il notamment été montré que des cations avec un substituant constitué d'une chaîne alkyle plus courte donnait des conductivités plus grandes pour nos sels fondus. Il semble d'ailleurs raisonnable d'anticiper que ces relations structure–propriétés qui ont été établies pour nos liquides ioniques protiques comprenant des cations pyridinium, réunies avec celles d'études semblables pour de nombreux autres

systèmes, vont éventuellement permettre un design rationnel efficace de liquides ioniques avec des propriétés désirables pour diverses applications spécifiques.

6.2. Travaux futurs

Un lecteur particulièrement attentif pourrait avoir remarqué que, bien que des tubes NMR du type coaxial (double tube avec une section distincte pour l'échantillon et la référence) aient été utilisés dans le cadre de l'étude présentée au Chapitre 5, aucune explication n'a été fournie pour justifier leur choix par rapport à des tubes ordinaires. En fait, l'utilisation de ces tubes peut permettre d'étudier des interactions au sein des liquides purs (non solvatés), et ils avaient été utilisés pour évaluer l'acidité des liquides ioniques en regardant le déplacement chimique de leur proton N-H en fonction de la nature de leurs constituants et de la proportion de ceux-ci. Les valeurs de déplacement chimiques obtenues ainsi semblent cependant dépendre d'une multitude de paramètres : il a été trouvé expérimentalement qu'elles ne sont corrélées à aucune de leurs propriétés mesurées. Ces travaux sortent toutefois du cadre de ce mémoire et c'est ce qui explique pourquoi ils n'y ont pas été inclus, mais ils devraient sans doute faire l'objet d'études additionnelles au sein de notre laboratoire dans le futur. Par ailleurs, des recherches présentement en cours par notre groupe de recherche poursuivent sur une voie similaire : une étude par spectroscopie ^1H NMR de liquides ioniques non dilués comportant différents contenus en eau est en train d'être réalisée et elle pourrait permettre d'en apprendre davantage sur les effets concrets de cette impureté omniprésente.

Par ailleurs, une alternative qui est présentement explorée dans notre laboratoire pour mener à la fabrication de supercapacités faradiques à moindre coût est le développement de liquides ioniques protiques optimisés pour être utilisés avec des électrodes de MnO_2 . Ces travaux visent notamment à en synthétiser qui permettraient d'obtenir des capacitances suffisamment grandes, tout en ne dissolvant pas le MnO_2 . Ceci représente en soi un important défi, mais la perspective de concevoir des supercapacités de performance acceptable et à prix modique — ce qui

est un critère important pour qu'une commercialisation à grande échelle puisse être possible — est d'un grand intérêt.

Parmi les autres travaux futurs qui pourraient contribuer d'une manière décisive au projet, la synthèse de nouvelles séries de liquides ioniques protiques dans la perspective d'établir de nouvelles relations structure–propriétés serait sans doute d'une grande pertinence. En plus de continuer à investiguer d'autres sels fondus similaires à ceux présentés dans ce mémoire, des liquides ioniques protiques avec des cations du type alkylammonium seraient sans doute de bons candidats à examiner, vu la relative simplicité avec laquelle ces cations peuvent être synthétisés avec de multiples substituants et le contrôle important qu'il est possible d'exercer sur leurs propriétés par le choix de ceux-ci. Éventuellement, l'usage d'une approche combinatoire pour réaliser une multitude de synthèses de façon automatisée pourrait s'avérer particulièrement efficace pour rassembler une grande quantité de données et pour déterminer, par la suite, des relations structure–propriétés.

Finalement, avec le développement d'ordinateurs toujours de plus en plus performants et le perfectionnement constant des logiciels de modélisation moléculaire disponibles, il est presque assuré que ces derniers joueront un rôle grandissant dans l'avenir pour prédire les structures des liquides ioniques qui offriraient les propriétés désirées. Ce type de recherches ne saurait toutefois voir le jour sans une compréhension plus approfondie des interactions électrode–électrolyte et ce mémoire constitue justement un pas de plus vers l'atteinte de cet objectif.

Références

1. A. Cormier, *Electric Vehicles – Opportunities for Canada* [En ligne]. 2009 [20 Janvier 2010]. Disponible sur web: <www.emc-mec.ca>
2. M. Winter, R.J. Brodd, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245–4269.
3. B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999.
4. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, 2^e édition, New York, 2000.
5. R. Kötz, M. Carlen, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2483–2498.
6. E. Frackowiak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1774–1785.
7. J.P. Zheng, P.J. Cygan, T.R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2699–2703.
8. X. Liu, P.G. Pickup, *J. Power Sources* 176 (2008) 410–416.
9. J.N. Broughton, M.J. Brett, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4814–4819.
10. M. Koel, « Introduction ». Dans M. Koel (Éd.), *Ionic Liquids in Chemical Analysis* (pp. xxvii–xxx). CRC Press, Boca Raton, 2009.
11. D. Rochefort, A.-L. Pont, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1539–1543.
12. K.E. Johnson, *Electrochem. Soc. Interface* Spring (2007) 38–41.
13. M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5567–5580.
14. C.A. Angell, N. Byrne, J.-P. Belières, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 1228–1236.
15. H.L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A.B. McEwen, *Thermochim. Acta* 357–358 (2000) 97–102.
16. C.A. Angell, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2627–2649.
17. W. Xu, E.I. Cooper, C.A. Angell, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6170–6178.
18. D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 86th édition, CRC Press, New York, 2005.
19. T.L. Greaves, C.J. Drummond, *Chem. Rev.* 108 (2008) 206–237.
20. T. Welton, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2459–2477.

21. J.-F. Liu, J.A. Jönsson, G.-B. Jiang, *Trends Anal. Chem.* 24 (2005) 21–27.
22. P. Nockemann, K. Binnemans, K. Driesen, *Chem. Phys. Lett.* 415 (2005) 131–136.
23. N.V. Plechkova, K.R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 123–150.
24. M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2008.
25. H. Liu, G. Zhu, *J. Power Sources* 171 (2007) 1054–1061.
26. M.E. Brown, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and practice*, Elsevier Science, Amsterdam, 1998, 772.
27. P.J. Scammells, J.L. Scott, R.D. Singer, *Aust. J. Chem.* 58 (2005) 155–169.
28. D.C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 6 édition, W.H. Freeman and Company, New York, 2003.

