

Université de Montréal

**Étude sur les propriétés physicochimiques et électrochimiques des liquides ioniques
redox et leur application en tant qu'électrolyte dans les supercondensateurs**

Par

Han Jin Xie

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales

En vue de l'obtention du grade de Maître ès Science (M.Sc.) en chimie

Décembre, 2015

© Han Jin Xie, 2015

Résumé

Ce mémoire porte sur les recherches et les développements dans le domaine des électrolytes à base de liquide ionique redox. Une nouvelle famille de liquide ionique redox basée sur le ferrocenylsulfonyl(trifluoromethylsulfonyl) (FcNTf) a été développée et étudiée pour la première fois afin de démontrer le potentiel de ces liquides ioniques dans les dispositifs de stockage d'énergie. En premier lieu, les liquides ioniques redox (RILs) composés de l'anion électroactif et du cation d'alkylimidazolium sont synthétisés et caractérisés. L'impact de la variation des chaînes alkyles du cation sur les propriétés physicochimiques et électrochimiques du RIL a été étudié. À une faible concentration en solution, l'impact du cation a peu d'influence sur l'ensemble des propriétés. Cependant, à haute concentration (>50 % massique) et sans électrolyte de support, la formation de films en oxydation a été observée à l'électrode positive. Ce point est intéressant pour les futures recherches et développements dans le domaine, puisque la variation des chaînes alkyles du cation des liquides ioniques redox et la formation de films lors de l'oxydation du FcNTf est peu connue et comprise en littérature. De plus, l'optimisation des conditions de solution d'électrolyte RIL dans les supercondensateurs est aussi présentée. En deuxième lieu, la mise en application des RILs dans les supercondensateurs a été testée. La performance énergétique et le mécanisme d'autodécharge ont été ciblés dans cette étude. En présence de l'électrolyte redox, la contribution des réactions faradiques permet d'accomplir un gain énergétique de 287 % versus les systèmes purement capacitifs. À cause de la formation de film à l'électrode, l'électrolyte redox FcNTf joue un rôle primordial dans la prévention de l'autodécharge versus les liquides ioniques qui étaient connus jusqu'à présent. Finalement, ce mémoire a permis de mieux comprendre les effets structure-propriétés relative aux modifications du cation chez les liquides ioniques redox.

MOTS CLÉS : Liquide ionique redox, Pseudocapaciteur, Supercapacité faradaique, Alkylimidazolium, Relation structure-propriété, Mécanisme d'autodécharge.

Abstract

This thesis is focuses on the development of redox ionic liquid electrolytes for supercapacitors. A new family of redox ionic liquids (RILs) based on ferrocenylsulfonyl(trifluoromethylsulfonyl) (FcNTf) is reported, which show great potential as functional materials for energy storage devices. For the first part, RILs with electro-active anion and alkylimidazolium cations are synthesised and characterized. The impact of the variation of the imidazolium cation alkyl chain on the electrochemical and physicochemical properties is analysed. At lower concentrations of RIL, the cation structure has little impact on the solution properties. However, at higher concentrations, (>50 wt. %) and without supporting electrolyte, formation of a thin film on the electrode surface accompanies the oxidation process. The thin film formation has great impact for the control of deposition of the charged species on the electrode. The influence of the cation structure on the RIL and film deposition during the oxidation reaction is not well understood in the literature so far. In addition, optimisation of RILs as electrolytes for supercapacitors is also presented. In the second part, the RIL electrolyte is tested in supercapacitor cells. With faradaic contribution from the redox electrolyte, an increase of 287% in the energy is observed versus capacitive electrochemical systems. Furthermore, the film layer formation achieved by the use of FcNTf redox ionic liquid is an effective way to prevent the self-discharge of redox-active electrolyte supercapacitor. This thesis has helped to understand the structure-property relationships of redox ionic liquids.

KEY WORDS: Redox ionic liquid, Pseudocapacitor, Faradaic supercapacity, Alkylimidazolium, Structure-property relationship, Self-discharge mechanism.

Table des Matières

Résumé.....	iii
Abstract.....	iv
Liste des figures.....	viii
Liste des tableaux.....	xii
Liste des abréviations.....	xiii
Remerciements.....	xv
Chapitre 1 : Introduction.....	1
1.1. Liquides ioniques.....	1
1.1.1. Définition.....	1
1.1.2. Historique.....	3
1.1.3. Types de liquide ioniques.....	3
1.1.4. Propriétés physicochimiques.....	4
1.1.4.1. Pression de vapeur.....	5
1.1.4.2. Point de fusion, transition vitreuse et thermostabilité.....	6
1.1.4.3. Densité.....	9
1.1.4.4. Viscosité, conductivité et propriété de transport.....	9
1.1.5. Liquide ionique fonctionnel.....	11
1.1.6. Applications.....	13
1.2. Dispositifs de stockage d'énergie : les supercondensateurs.....	16
1.2.1. Généralité et enjeux énergétiques.....	16
1.2.2. Système de stockage d'énergie.....	16
1.2.3. Les condensateurs électrochimiques/ les supercondensateurs.....	18
1.2.3.1. Les condensateurs de double couche (EDLCs).....	20
1.2.3.2. Les pseudocapaciteurs.....	20
1.2.3.3. Les condensateurs hybrides.....	22
1.2.4. Électrolytes utilisés dans les supercondensateurs.....	23
1.2.4.1. Généralité.....	23
1.2.4.2. Électrolyte non aqueux.....	24
1.2.4.2.1. Électrolyte organique.....	24

1.2.4.2.2.Électrolyte liquide ionique.....	26
1.2.4.2.3.Électrolyte composé par des mélanges	27
1.2.4.3.Électrolyte électroactif.....	28
1.3. Description du mémoire et objectifs	31
Références.....	32
Chapitre 2 : Matériels et Méthodes.....	36
2.1. Analyses physicochimiques.....	36
2.1.1. Viscosité.....	36
2.1.2. Titration de Karl-Fisher.....	37
2.1.3. Résonance Magnétique nucléaire (RMN).....	39
2.2. Montage et préparation des méthodes électrochimiques	41
2.2.1. En solution	41
2.2.2. Fabrication d'électrode	42
2.2.3. En cellule	43
2.3. Analyses électrochimiques.....	44
2.3.1. La voltampérométrie cyclique (CV).....	44
2.3.2. Cycle de charge/décharge galvanostatique (GCD).....	50
2.3.3. Spectroscopie d'impédance (EIS).....	54
Référence	59
Chapitre 3: Electrochemical and physicochemical properties of redox ionic liquids using electroactive anions: influence of alkyylimidazolium chain length	60
3.1. Abstract.....	62
3.2. Introduction.....	63
3.3. Experimental section.....	66
3.3.1. Materials	66
3.3.2. Synthesis of RILS	66
3.3.3. Characterization	67
3.4. Results and discussion	69
3.4.1. Physicochemical properties of RILs based on FcNTf	69
3.4.2. Ionic conductivity of undiluted RILs.....	71
3.4.3. Diffusion in diluted solutions.....	74

3.4.4. Electrochemistry	78
3.5. Conclusion	81
3.6. Acknowledgements.....	81
References.....	82
3.7. Supporting information.....	85
Chapitre 4: Redox-active electrolyte supercapacitors using electroactive ionic liquids..	95
4.1. Abstract.....	97
4.2. Introduction.....	97
4.3. Experimental Section.....	99
4.4. Results and discussion	100
4.5. Conclusions.....	107
4.6. Acknowledgements.....	107
References.....	108
Chapitre 5 : Conclusion	110
5.1. Conclusions générales.....	110
5.2. Travaux futurs.....	111

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1-1. Les structures de quelques liquides ioniques connus en littérature (C_x représente le nombre de carbone, exemple $C_1=CH_3$). ⁴	2
Figure 1-2. Les interactions intermoléculaires en paires d'ions (solvant polaire) et quasi-lattice (liquide ionique), tirée de la référence ³	6
Figure 1-3. À gauche, graphique de DSC. À droit graphique de TGA, tirée de la référence ¹⁵	7
Figure 1-4. À gauche, la variation de T_{onset} , selon différents anions avec $[C_2C_1Im]X$ en noir et $[C_4C_1Im]$ en gris. À droite, La variation de T_{onset} , selon différents cations en présence de $[NTf_2]^-$, tirée de la référence ¹⁹	8
Figure 1-5. Les liquides ioniques à tâche spécifique avec groupement fonctionnel acide. ²⁵	12
Figure 1-6. Les liquides ioniques redox (RILs) avec les fonctions redox encerclées en rouge.	12
Figure 1-7. Les principaux domaines d'application des liquides ioniques, tirée de la référence ³⁵	13
Figure 1-8. Les fenêtres électrochimiques des liquides ioniques, des solvants organiques et des solvants aqueux, tirée de la référence ³⁸	15
Figure 1-9. Graphique de Ragone représentant la densité d'énergie spécifique et la puissance spécifique des batteries, des capaciteurs électrochimiques et des capaciteurs électrostatiques, tirée du la référence ³⁹	17
Figure 1-10. Double couche électrique avec la couche Helmholtz interne (Inner Helmholtz plan IHP) et la couche Helmholtz externe (outer Helmholtz plan OHP) tirée de la référence ⁴⁰	19
Figure 1-11. La configuration du capaciteur électrostatique en A) et du supercapaciteur avec le capaciteur de double couche (ECDL) en B), le pseudocapaciteur en C) et le capaciteur hybride en D), tirée de la référence ⁴¹	19
Figure 1-12. Schéma de capaciteur de double de couche et son voltampérogramme correspondant, tirées des références ^{43,44}	20
Figure 1-13. Schéma de pseudocapaciteur et son voltampérogramme correspondant, adaptées des références ^{43,44,49}	21
Figure 1-14. Schéma de capaciteur hybride, adaptée de la référence ⁵⁰	22
Figure 1-15. Les différentes catégories de solvants utilisés sur le marché et reportés en littérature, tirée de la référence ⁴¹	24
Figure 1-16. Les différentes publications scientifiques de 1997- 2014 basées sur les solvants utilisés dans les supercapaciteurs, tirée de la référence ⁴¹	25

Figure 1-17. La structure moléculaire du propylène carbonate PC en a) et de l'acétonitrile ACN en b)	25
Figure 1-18. Les liquides ioniques utilisés en tant que solvant dans les supercondensateurs.	26
Figure 1-19. Les structures des additifs électroactifs.....	28
Figure 1-20. Mécanisme de décharge par un processus de diffusion, tirée de la référence ⁶¹	30
Figure 1-21. Mécanisme de suppression de la décharge, tirée de la référence ⁶¹	30

Chapitre 2

Figure 2-1. Viscosimètre à piston oscillant. ^{1,2}	37
Figure 2-2. Cellule de mesure de Karl-Fisher, tirée de la référence ³	38
Figure 2-3. Le principe de base de la spectroscopie RMN avec les niveaux d'énergies des spins nucléaire, adaptée de la référence.....	40
Figure 2-4. Spectre RMN du C ₁ C ₂ Im.	41
Figure 2-5. Configuration de la cellule avec 3 électrodes pour les mesures en solution, tirée de la référence ⁴	42
Figure 2-6. Les étapes de fabrication des électrodes A) mélange en poudre des composants, B) pâte formée avec éthanol 95% C) une électrode en forme de pellicule unie, D) une électrode utilisée dans les cellules Swagelok TM	43
Figure 2-7. Configuration des cellules Swagelok TM à trois A) et deux (B) électrodes.....	43
Figure 2-8. A) balayage linéaire du potentiel en CV, B) voltampérogramme correspondant.....	45
Figure 2-9. Réactions électrochimiques à l'interface de l'électrode-solution, adaptée de la référence ⁷	46
Figure 2-10. Processus de transport et de transfert de charge, tirée de la référence ⁷	47
Figure 2-11. Système a) réversible, b) quasi-réversible et c) non réversible, tirée de la référence ⁸	48
Figure 2-12. A) Graphique de Randles Sevcik, I _p en fonction de V ^{1/2} pour la détermination du coefficient de diffusion, B) voltampérogramme avec différentes vitesses de balayage et C) voltampérogramme et les paramètres électrochimiques	49
Figure 2-13. Voltampérogramme des condensateurs de double couche et des pseudocapaciteurs.	49
Figure 2-14. Galvanostatique de charge décharge (GCD) avec A) la variation du courant en fonction du temps, B) les cyclages multiples et C) courbe de charge décharge.	50
Figure 2-15. Courbe de charge décharge avec les propriétés typiquement de A) pseudocapaciteur avec une dominance capacitive et B) pseudocapaciteur avec une dominance batterie.....	51

Figure 2-16. Analyse de différentes courbes de GCD pour le système A) purement batterie B) purement capacitateur et C) pseudocapacitance, tirée de la référence ⁷	52
Figure 2-17. Courbe de GCD d'une cellule à trois électrodes.....	53
Figure 2-18. A) Programmation de courant pour l'autodécharge et B) courbe d'autodécharge en GCD.	53
Figure 2-19. Circuit de Randles.....	54
Figure 2-20. Principe de l'analyse en ESI A) graphique du courant en fonction du potentiel et B) perturbation du système avec le potentiel alternatif.	55
Figure 2-21. Signal sinusoïdal en courant (orange) et en potentiel (bleu).....	55
Figure 2-22. Calcul des différentes composantes de circuit en impédance.....	56
Figure 2-23. Graphiques de Nyquist pour différents circuits électroniques, A) circuit en série de capacitance et de résistance B) circuit en parallèle de capacitance et de résistance et C) Circuit de Randle.	57
Figure 2-24. A) Graphique d'Arrhenius et B) graphique VFT, pour la conductivité de trimethylsulfonium bis[(trifluorométhyl) sulfonyl]imide (S111 TFSI) en présence de trifluoroéthylacetamide (TFA) ou formamide (FMD) en proportion équivalent avec 1M de LiTFSI, tirée de la référence ¹⁰	58

Chapitre 3

Figure 3-1. General structure of $[C_xC_xIM][FcNTf]$ with cation structure variations and abbreviations.....	65
Figure 3-2. Temperature dependence tendencies for ionic conductivity in pure $[C_xC_xIM][FcNTf]$	73
Figure 3-3. Ionic conductivity tendencies based on variation in alkyl side chain length for pure RIL $[C_xC_xIM][FcNTf]$ and $[FcEIMC_x][NTf_2]$ ¹⁷ RILs and corresponding uncommon ILs ⁴⁷ at 60°C.....	73
Figure 3-4. Cyclic voltammograms of A) 0.3 M $[C_1C_2IM][FcNTf]$ and B) 1 mM $[C_1C_2IM][FcNTf]$ in acetonitrile with 1 M TBAP at different scan rates range (25 to 500 mV s ⁻¹ range).....	76
Figure 3-5. Cyclic voltammograms of A) pure $[C_1C_2IM][FcNTf]$ at different temperatures (50 to 80°C range) at scan rates of 100 mV s ⁻¹ B) pure $[C_1C_2IM][FcNTf]$ at different scan rates (5 to 200 mV s ⁻¹ range) at 80°C.	80
Figure 3-6. Cyclic voltammograms s of A) different concentrations from 10 to 70 wt.% of $[C_xC_xIM][FcNTf]$ in acetonitrile without supporting electrolyte at scan rates of 100mV s ⁻¹ B) oxidation scan of pure $[C_1C_2IM][FcNTf]$ until 5V.....	80
Figure 3.S-1. Synthetic steps of ferrocenyl sulfonyl(trifluoromethanesulfonyl)imide imidazolium base redox ionic liquids (RILs).....	86

Figure 3.S-2: DSC curves of CxCxIm FcNTf. The measurements were done between -70°C and 100°C for 3 cycles with heating rate of 1 °C per minute.....	91
Figure 3.S-3: CVs of 0.3 M of A) chain variation and B) symmetry variation of CxCxIm FcNTf based redox ionic liquid in acetonitrile with 1 M TBAP. The scan rate is 100 mV s ⁻¹	92
Figure 3.S-4: CVs of 1 mM of A) chain variation and B) symmetry variation of CxCxIm FcNTf based redox ionic liquid in acetonitrile with 1 M TBAP. The scan rate is 100 mV s ⁻¹	92
Figure 3.S-5: Randles Sevcik plots of I _p vs v ^{1/2} from 25-500 mV s ⁻¹ for 0.3M CxCxIm FcNTf based redox ionic liquid in acetonitrile with 1 M TBAP. Curve A) chain variation and B) symmetric variation of alkyl chain.	93
Figure 3.S-6: Randles Sevcik plot of I _p vs V ^{1/2} from 25-500 mV s ⁻¹ for 1mM CxCxIm FcNTf based redox ionic liquid in acetonitrile with 1 M TBAP. Curve A) chain variation and B) symmetric variation of alkyl chain.	93
Figure 3.S-7. Absorbance spectra recorded for the bare ITO substrate (upper panel) and for the film of [Fc ⁺ NTf] deposited on the substrate (lower panel). The peak at 640 nm corresponds to the absorbance by the ferrocenium unit.	94

Chapitre 4

Figure 4-1. Cyclic voltammograms recorded with two-electrode cells with 80 wt.% of the ionic liquid in acetonitrile. Each carbon electrode weighed 3.5 mg and contained 80 wt.% of activated carbon. The curves were obtained at a scan rate of 10 mV s ⁻¹ at a temperature of 25°C.	101
Figure 4-2. A: GCD profiles of supercapacitors with different ionic liquids (i = 1 mA). B: Effect of discharge rate on the W _g for the RILSC ([EMIm][FcNTf]) and EDLC ([EMIm][NTf ₂]). Inset of B shows the W _g losses over the first 200 cycles.....	102
Figure 4-3. A: Galvanostatic charge-discharge profiles for the RILSC with 80 wt.% of [EMIm][FcNTf] in acetonitrile at 25°C and a 2 mA current. B: The charging potential profile of the positive electrode showing the processes during charge.	104
Figure 4-4. A: Self-discharge curves recorded at OCP for the three ionic liquids, showing a pronounced voltage decrease for [FcEIm][NTf ₂]. Inset of A: Linear fitting of voltage with t ^{1/2} for double-layer capacitor with [EMIm][NTf ₂]. B: Discharge profiles of individual electrodes for RILSC using [EMIm][FcNTf]. All conditions are as in Figure 3.	106

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1-1. Liste des électrolytes souvent utilisés dans les systèmes de stockage d'énergie avec leurs conductivités respectives. ²²⁻²⁴	11
Tableau 1-2. Tableau de donnée des valeurs de conductivité (σ) et de viscosité (η) pour les solutions d'électrolyte organique et de liquide ionique	27
Tableau 1-3. Les performances des supercapaciteurs en présence de différents électrolytes électroactifs. ⁶⁰	29

Chapitre 3

Table 3-1. Physicochemical properties of $[C_xC_xIM][FcNTf]$ and its corresponding common IL. The values in italic are from other sources (see footnote)	70
Table 3-2. VFT fitting parameters of $[C_xC_xIM][FcNTf]$ in their undiluted state. The parameters for the RILs with C_8 chains are not listed because of unreliable fitting.	74
Table 3-3. Diffusion coefficients of 0.3 M and 1 mM $[C_xC_xIM][FcNTf]$ in acetonitrile with 1M TBAP.	76
Table 3-4. Electrochemical parameters for 0.3 M and 1 mM $[C_xC_xIM][FcNTf]$ in acetonitrile with 1 M TBAP at a scan rate of 100 mV s^{-1} . Oxidation and reduction limit at 0.3M.	77

Chapitre 4

Table 4-1. Specific energy values (during discharge) at different maximum voltages and iR drop obtained for the devices (charge and discharge currents of 2 mA)	105
---	-----

Liste des abréviations

$i_{p,a}$: Courant de pic anodique

$i_{p,c}$: Courant de pic cathodique

C_{dl} : Capacité de double couche

CV : Voltampérométrie cyclique / Cyclic voltammetry

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage/ Differential scanning calorimetry

E° : Potentiel d'équilibre

EC: Capaciteurs électrochimiques / Electrochemical capacitor

EDLC : Capaciteur de double couche / Electric double-layer capacitor

$E_{p,a}$: Potentiel de pic anodique

$E_{p,c}$: Potentiel de pic cathodique

Fc : Ferrocène /ferrocene

GCD : Galvanostatique de charge décharge / Galvanostatic charge-discharge

IL : Liquide ionique / Ionic liquid

LIB : Batteries lithium-ion / Lithium ion battery

LIC : capaciteur à l'ions-lithium/ Lithium Ions Capacitor

PIL : Liquide ionique protique / Protique ionic liquid

PPD: p-Phenylenediamine

RIL : Liquide ionique redox / Redox ionic liquid

R_s : Résistance de solution/ Solution resistance

R_{tc} : Résistance au transfert de charge

RTIL : Liquide ionique à température ambiante / Room-temperature ionic liquid

SIL : Liquide ionique solvate / Solvate (chelate) ionic liquid

T_g : Température de transition vitreuse / Glass Transition Temperature

T_{onset} : Température onset / Onset temperature

TSIL : Liquide ionique à tâche spécifique / Task specific ionic liquid

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche, Pr. Dominic Rochefort, de m'avoir donné la chance de travailler dans son laboratoire. Je suis reconnaissante pour le temps et l'appui qu'il a consacrés tout au long de mon parcours académique et dans mes travaux de recherche. Je le remercie aussi pour toutes les opportunités d'apprentissage qu'il m'a donné et qui ont contribué grandement durant ma formation.

Je veux aussi remercier tous les membres du groupe Rochefort pour leur appui, soutien et aide durant ces deux dernières années. J'aimerais spécialement remercier Bruno Gélinas qui est un collègue de travail exemplaire et dont les conseils m'ont guidé tout au long de ma maîtrise. Je suis reconnaissante pour son implication et son intérêt envers mon projet de recherche. Je tiens aussi à remercier Cédric Lousteau pour son aide et ses conseils lors de ma rédaction. Je remercie aussi Louise Guillaume pour son intérêt et sa contribution envers mon projet lors d'un stage d'été.

J'aimerais remercier le personnel de soutien du département de chimie de l'Université de Montréal pour les formations données, les prêts de matériels, les analyses effectuées, la réparation et la conception des pièces et du matériel. J'aimerais remercier les fonds de recherche du conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) pour leur support financier à la recherche.

Finalement, j'aimerais remercier mes amis pour leurs appuis et leurs encouragements tout au long de mes études. Un grand merci à mes parents qui m'ont supporté, aidé, écouté et encouragé.

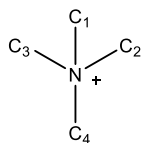
Chapitre 1 : Introduction

1.1. Liquides ioniques

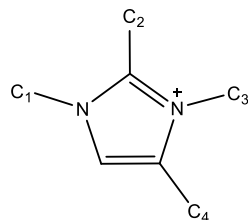
1.1.1. Définition

Les liquides ioniques font partie d'une catégorie de molécules qui peut être délimitée par une définition simple et conventionnelle. Il s'agit de composés entièrement constitués d'ions (cations et anions) et dotés d'un point de fusion inférieur à 100 °C.^{1,2} La restriction sur la température de fusion permet justement de faire une distinction avec les sels fondus à plus haute température tels que les sels inorganiques. Par exemple, le chlorure de sodium (NaCl) est fondu à une température de 801°C. La limitation sur la température de fusion est une mesure arbitraire qui se base sur le point de fusion de l'eau sans tenir compte des propriétés physicochimiques des liquides ioniques. De ce fait, cette définition issue de l'historique du domaine devient de plus en plus controversée avec les développements et les progrès. Au moment même, la définition des liquides ioniques n'est plus autant universelle que lors de sa découverte; tel que dans le cas des liquides ioniques protiques (PIL) et des liquides ioniques solvatés (SIL) (référence section 1.1.3).³ Bien que cette définition ne soit pas assez inclusive, elle est bien acceptée et respectée dans ce domaine. Les structures de base des liquides ioniques les plus étudiées en littérature sont présentées à la Figure 1-1.

Common Cations

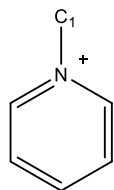


TETRAALKYLAMMONIUM



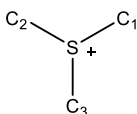
DI, TRI, AND TETRAALKYLIMIDAZOLIUM

[C_xC_xIM]

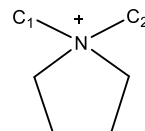


ALKYLPYRIDINIUM

[C_xPY]

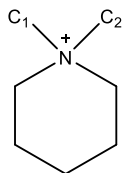


TRIALKYSULFONIUM



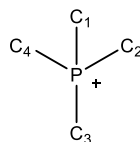
DIALKYLPIRROLIDIUM

[C_xC_xPYR]



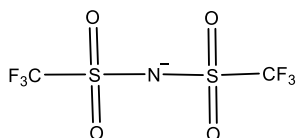
DIALKYLPIPERIDIUM

[C_xC_xPIP]



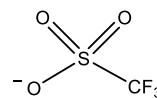
TETRAALKYLPHOSPHONIUM

Common Anions



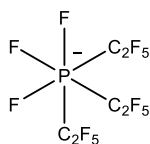
BIS(TRIFLUOROMETHYLSULFONYL)AMIDE

[TFSI] / [NTF₂]



TRIFLUOROMETHYLSULFONATE

[OTF] / [TFO]



TRISPENTAFLUOROETHYL-TRIFLUOROPHOSPHATE

[FAP]

BF₄⁻, PF₆⁻, Cl⁻, Br⁻, C₂SO₄⁻, CuCl₂⁻,

Figure 1-1. Les structures de quelques liquides ioniques connus en littérature (C_x représente le nombre de carbone, exemple C₁=CH₃).⁴

1.1.2. Historique

Le début du domaine des liquides ioniques (IL) a été initié par les recherches de Humphrey Davy au début du 19^e siècle avec les études en décomposition des sels fondus à haute température.⁵ L'un des premiers produits (un intermédiaire de la réaction connu sous le nom de complexe sigma) obéissant à la définition moderne du liquide ionique fut obtenu par la synthèse de Friedel-Crafts au milieu du 19^e siècle.⁶⁻⁸ C'est en 1914 que le 1^{er} liquide ionique à température ambiante («room temperature ionic liquid»:RTIL) a été synthétisé; le nitrate d'éthylammonium ($C_2H_5NH_3^+ NO_3^-$) obtenu par Paul Walden avec un point de fusion de 12,5°C.⁹ C'est seulement une quarantaine d'années plus tard que ce domaine a eu de nouveaux développements intéressants avec l'apparition des chloroaluminates qui constituent la première génération de liquides ioniques.¹⁰ À cette époque, les applications reliées aux liquides ioniques sont surtout limitées aux conditions environnementales contrôlées à cause de leur instabilité dans l'air ambiant et en présence de l'eau. C'est seulement vers la deuxième moitié du 20^e siècle que les liquides ioniques stables aux conditions ambiantes sont apparus. Les liquides ioniques à base d'alkylimidazolium, de hexafluorophosphate et de tétrafluoroborate sont issus de cette période et sont considérés comme les liquides ioniques de la seconde génération.¹¹ Dès lors, les développements des liquides ioniques et leurs applications se sont multipliés. À ce jour, ce domaine présente des possibilités illimitées; une infinité de structures et combinaisons d'ions sont possibles. Par ailleurs, la modulation de structure des liquides ioniques classiques permet de cibler des applications spécifiques. Ces liquides ioniques font partie de la 3^e génération et sont couramment nommés des liquides ioniques fonctionnels ou des liquides ioniques à tâche spécifique (TSILs).^{12,13}

1.1.3. Types de liquide ioniques

Il existe plusieurs classes de liquides ioniques telles que les liquides ioniques aprotiques (APIL), protiques (PIL), inorganiques et solvatés.³ Les deux classes les plus connues et les plus étudiées sont les liquides ioniques aprotiques et protiques. Les liquides ioniques aprotiques seront traités plus en profondeur dans ce mémoire.

Les liquides ioniques protiques (PILs) sont formés par le transfert de proton d'un acide tout comme les réactions acides-bases (Équation 1-1). Un équilibre existe entre l'acide de Bronsted, la base de Bronsted et les ions formés. Avec les liquides ioniques protiques, des espèces neutres peuvent être présentes en faibles quantités à cause d'une réaction de protonation incomplète. Un exemple de liquide ionique est le nitrate d'éthylammonium ($C_2H_5NH_3^+ NO_3^-$), obtenu par la réaction de protonation de l'éthylamine.



Les liquides ioniques aprotiques (APILs), tel que 1-butyl-3-méthylimidazolium ($[C_2C_1Im]$), sont caractérisés par une absence d'échange de proton. Les APILs font partie du plus grand éventail de liquides ioniques en littérature. Contrairement aux liquides ioniques protiques, les liquides ioniques aprotiques sont obtenus par une synthèse de métathèse ionique. La libération de certains groupements chimiques ne se produit qu'à une très haute température qui peut causer la décomposition de l'espèce.

1.1.4. Propriétés physicochimiques

Parmi les nombreuses propriétés démontrées par les liquides ioniques; une faible pression de vapeur, une bonne stabilité thermique, une bonne conductivité ionique, une large fenêtre électrochimique s'y trouvent comme étant des propriétés intrinsèques. Cependant, l'ensemble de ces caractéristiques n'est pas imposé strictement aux liquides ioniques dans le but de les définir ou les caractériser. Donc, dans ce cas, qu'est-ce qui définit vraiment un liquide ionique? Pour répondre à cette question, il faut comprendre les interactions présentes.

Les propriétés chimiques et physiques des liquides ioniques sont très dépendantes de la nature et de la structure des ions qui les composent, puisque ceux-ci affectent grandement leurs interactions intermoléculaires, donc les propriétés qui en résultent. De plus, les liquides ioniques sont souvent référés comme étant une catégorie de matériaux faits sur mesure, afin de cibler certaines caractéristiques via les structures des ions. Cette capacité de moduler les propriétés donne un grand potentiel à la recherche avec une infinité

de combinaisons de structures et de propriétés possibles. Voici certaines tendances et relations structures-propriétés des liquides ioniques.

1.1.4.1. Pression de vapeur

La pression de vapeur est une propriété physique qui peut se définir comme étant le travail ou l'énergie nécessaire pour enlever une molécule de la solution vers le vide. Ce travail doit être capable de compenser l'énergie des interactions intermoléculaires qui retiennent les ions ensemble. Si les ions à l'état liquide forment des paires d'ions, comme dans le cas des molécules polaires, l'énergie des interactions dipolaires est l'énergie requise pour les défaire. Les liquides ioniques démontrent une pression de vapeur beaucoup plus faible que celle des solvants polaires. Cela est une indication de la présence d'une énergie de stabilisation supplémentaire entre les ions dans le cas des liquides ioniques. Un liquide ionique idéal est sous forme quasi lattice à l'état liquide où un ion est entouré d'ions de charge opposée. Cet arrangement donne lieu à un gain d'énergie supplémentaire appelé l'énergie de Madelung, similaire à ce qui est observé avec les cristaux. L'énergie de Madelung est un composant de l'énergie de lattice.³ L'énergie de stabilisation sous forme quasi-lattice (Figure 1-2), bien qu'elle soit supérieure aux interactions dipolaires, est toutefois inférieure à la forme cristalline des sels inorganiques. Ce fait est à l'origine d'un point de fusion faible pour les liquides ioniques. La perte de symétrie et la présence de charges délocalisées sont les deux facteurs principaux qui causent un empilement d'ions non efficace à l'état solide; ce qui contribue aussi à la réduction de leur point de fusion. Les valeurs d'énergie de Madelung peuvent varier selon différentes combinaisons de cations et d'anions ce qui donne lieu à des valeurs de pression de vapeur différentes. Dans le cas des liquides ioniques protiques, une volatilité médiane entre les liquides ioniques aprotiques et liquides moléculaires est souvent observée. En présence des liquides ioniques protiques, des espèces neutres peuvent être présentes, ce qui donne lieu à une pression de vapeur généralement plus élevée. Les valeurs de pression de vapeur et de température de fusion dépendent intimement des interactions ioniques. Plus les ions ont tendance à former des paires d'ions et des espèces neutres, plus ils s'éloignent des propriétés idéales des liquides ioniques. Ainsi, les valeurs de pression de vapeur sont souvent plus élevées.

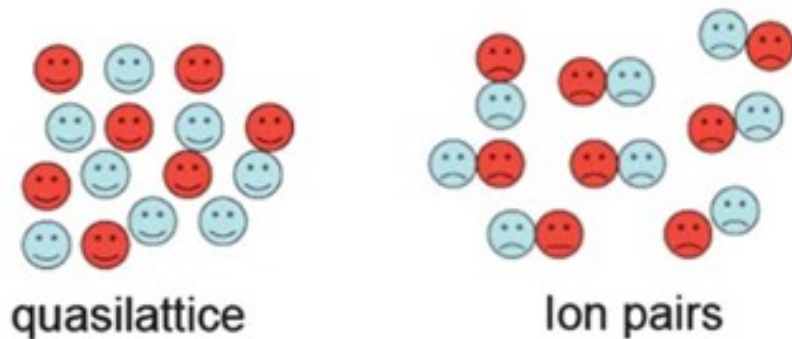


Figure 1-2. Les interactions intermoléculaires en paires d'ions (solvant polaire) et quasilattice (liquide ionique), tirée de la référence³.

1.1.4.2. Point de fusion, transition vitreuse et thermostabilité

Le point de fusion des liquides ioniques est inférieur à 100°C par la définition établie. Dans plusieurs cas, le point de fusion des liquides ioniques est même inférieur à la température de la pièce. Ces derniers sont communément appelés liquides ioniques à température ambiante (RTILs). À la section 1.1.4.1, il est noté que la tendance du point de fusion chez les liquides ioniques est plutôt une conséquence des interactions entre les ions. Les énergies de ces interactions ont généralement une valeur médiane entre les sels inorganiques et les solvants polaires. Les interactions intermoléculaires sont intimement liées aux modifications structurales du cation et de l'anion. Avec l'augmentation des interactions moléculaires, telles que la présence des interactions π stacking et des ions aux charges ponctuelles, une haute valeur de point de fusion est généralement observée. La présence des charges délocalisées et des ions volumineux diminue l'énergie réticulaire («lattice») selon l'Équation 1-2¹⁴ Q_1 et Q_2 représentent la charge des ions, k est la constante Madelung et d la distance entre les ions. Des ions de grandes tailles donnent lieu à une grande valeur d et une faible énergie réticulaire par conséquent. De plus, la présence de l'asymétrie et des groupements flexibles tels que les chaînes alkyl donne lieu à une organisation cristalline plus désordonnée et des points de fusion faibles.

$$E = k \frac{Q_1 Q_2}{d}$$

Équation 1-2

La transition vitreuse (T_g) contrairement à une température de fusion (T_m) implique un changement continu et sans valeur précise lors du balayage calorimétrique (en calorimétrie différentielle à balayage DSC). La transition vitreuse se retrouve dans un intervalle de température et la détermination de sa valeur par méthode expérimentale dépend grandement des conditions dans lesquelles les échantillons sont mesurés. La transition vers l'état vitreux donne lieu à un état amorphe où la mobilité des ions est grandement réduite ou même nulle. Pour certains liquides ioniques, il est difficile d'observer la température de fusion en DSC, puisqu'il est très commun de retrouver les liquides ioniques dans un état de surfusion. Dans ce cas, seule la variation de la capacité de chaleur est observée pour une transition vitreuse lors du cycle de refroidissement.

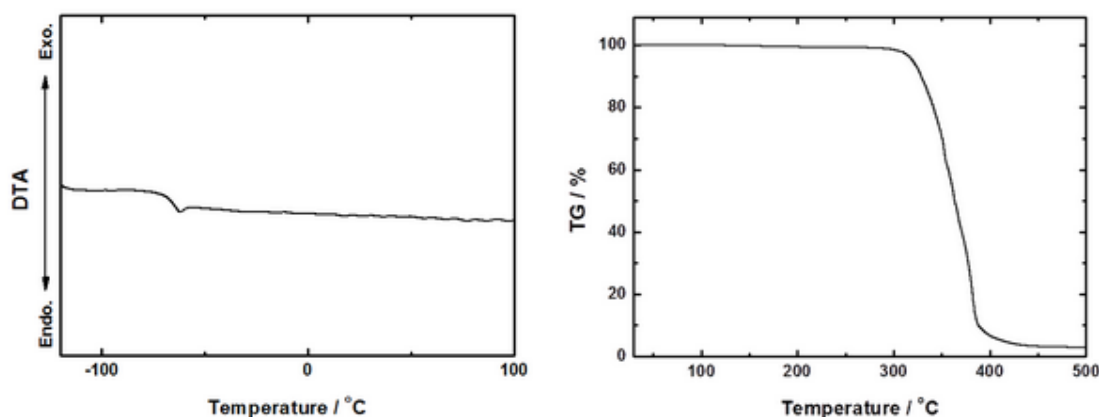


Figure 1-3. À gauche, graphique de DSC. À droit graphique de TGA, tirée de la référence¹⁵.

La stabilité thermique des liquides ioniques est un gros avantage sur le plan de leurs applications. De façon générale, les liquides ioniques sont stables au-delà de 700K.¹⁶ La mesure de la stabilité thermique est faite avec l'analyse thermogravimétrique (TGA) avec un balayage rapide et linéaire en température. La température de dégradation est déterminée par la perte de masse due aux réactions de décomposition du liquide ionique. Les réactions d'évaporation, de combustion, de pyrolyse sont présentes. Tout comme la

température de transition vitreuse, la valeur de la température de décomposition (T_{onset}) est une mesure qui dépend des conditions dans lesquelles l'expérience a lieu. Il est donc important de spécifier les conditions expérimentales, dans le but de comparer les valeurs. Bien que la TGA soit souvent utilisée pour évaluer la température de décomposition, il est démontré en littérature que la décomposition des liquides ioniques commence bien avant la température mesurée de T_{onset} .^{17,18} La stabilité thermique des liquides ioniques dépend de plusieurs facteurs tels que la structure des ions, la nature des substituants sur les ions et aussi la présence des impuretés (eau, chlorure...) dans le composé à mesurer. Selon les bases de données, une meilleure stabilité est obtenue avec l'augmentation de la taille de l'anion et la délocalisation de la charge. De ce fait, la stabilité de l'anion suit la tendance suivante : $[\text{NTf}_2]^- \approx [\text{OTf}]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{FAP}]^- > [\text{Cl}]^- \approx [\text{Br}]^-$.¹⁹ Pour l'impact de la structure cationique, la température de décomposition semble décroître avec l'augmentation des chaînes alkyles. Selon les données expérimentales, les liquides ioniques composés d'un cation imidazolium sont plus stables que ceux basés sur des cations de pyridinium, de phosphonium et d'ammonium.¹⁹ Certaines tendances de la stabilité thermique des liquides ioniques sont illustrées à la Figure 1-4.

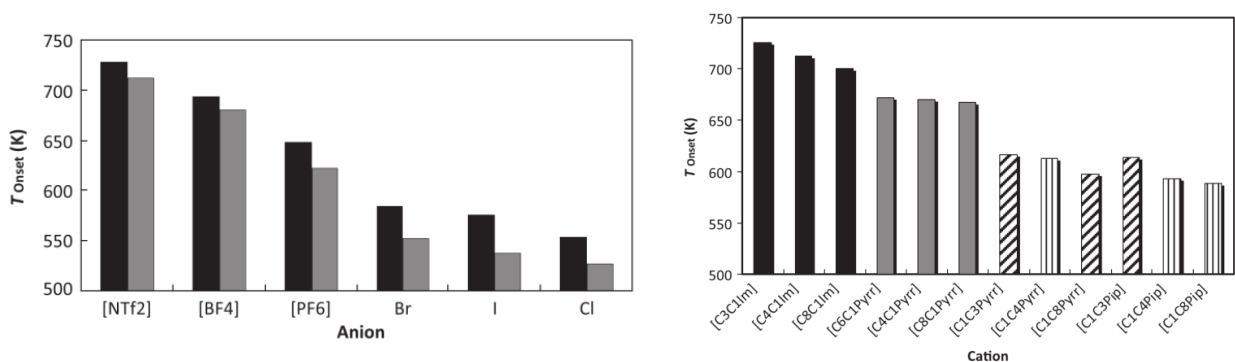


Figure 1-4. À gauche, la variation de T_{onset} , selon différents anions avec $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]^+$ en noir et $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+$ en gris. À droite, La variation de T_{onset} , selon différents cations en présence de $[\text{NTf}_2]^-$, tirée de la référence ¹⁹.

1.1.4.3. Densité

La densité des liquides ioniques est généralement plus élevée que la densité de l'eau, les valeurs varient de 1,0 à 2,3 g cm⁻³ ([C₁₀C₁Im][BF₄] 1,04 g cm⁻³).¹⁶ La densité est une mesure qui dépend grandement de la structure des ions tels que leur taille, la longueur des chaînes alkyle, la nature des substituants et l'interaction cation - anion. Les liquides ioniques avec un anion volumineux et de faibles coordinations ont des valeurs de densités telles qu'illustrées par la tendance suivante : [Cl]⁻ < [BF₄]⁻ < [C₂SO₄]⁻ < [PF₆]⁻ < [Tf₂N]⁻ < [PF₆]⁻ (en présence du même cation 1,3 dialkylimidazolium).¹⁶ De façon générale, une diminution de densité est souvent observée avec l'augmentation de symétrie et la longueur des chaînes alkyle sur le cation.

1.1.4.4. Viscosité, conductivité et propriété de transport

Bien que les liquides ioniques soient une catégorie de molécules de grand intérêt dans plusieurs domaines d'application, certains désavantages sont présents, tels qu'une forte viscosité. La viscosité est une propriété des fluides contre l'écoulement uniforme. Cette résistance est due à la faible mobilité d'ions et à leur forte interaction intermoléculaire. La variation de la viscosité des liquides ioniques possède une plage étendue de 6 à 7600 mPa s à 20°C¹⁹. Cette propriété est dépendante des structures ioniques encore une fois. La présence d'interactions telles que les interactions électrostatiques, les interactions de Van Der Waals, les ponts hydrogène et le π -stacking sont susceptibles d'augmenter la viscosité des liquides ioniques.^{20,21} De ce fait, l'augmentation des chaînes alkyles en substitution par exemple augmente la viscosité due à la présence des interactions Van der Waal. Selon les données de la littérature, les ions avec les plus faibles viscosités sont le [NTf₂]⁻ (anion) et l'imidazolium (cation).

Pour les valeurs de conductivité, bien que les liquides ioniques soient entièrement composés d'ions, leur conductivité est étonnamment faible en comparaison avec les solutions d'électrolyte aqueuses. La valeur de la conductivité, exprimée en S cm⁻¹, prend en compte la somme des contributions des ions *i* en solution, tel qu'indiqué à l'Équation 1-3. Cette valeur dépend de plusieurs facteurs tels que la charge (Z_i), la mobilité

des ions (μ_i), et la concentration (C_i). La principale cause de la faible conductivité des liquides ioniques vient de la faible mobilité des ions et de la délocalisation de la charge. La faible mobilité des ions en solution est due à plusieurs propriétés intrinsèques comme l'influence de la viscosité, la taille des ions et leur association en solution. Bien que la concentration en porteurs de charge soit plus grande dans le cas des liquides ioniques versus les solutions aqueuses d'électrolyte, l'effet n'est pas suffisant pour vaincre la faiblesse en mobilité. D'un autre côté, un grand nombre d'ions en solution peut être l'intérêt majeur pour certaines applications, dans le cas où les solutions aqueuses ou organiques sont limitées par la saturation. En comparaison avec les solutions d'électrolyte aqueuses qui ont une conductivité qui peut atteindre des valeurs de l'ordre du $S\text{ cm}^{-1}$, les liquides ioniques ont des conductivités de l'ordre du $mS\text{ cm}^{-1}$.^{22,23} Une liste des électrolytes souvent utilisés dans les systèmes de stockage d'énergie (qui seront le sujet d'études plus loin dans ce mémoire) est présentée au Tableau 1-1 incluant la conductivité des liquides ioniques purs, des solutions aqueuses et des solutions organiques.

$$\kappa = F \sum_i |z_i| u_i C_i$$

Équation 1-3

Tableau 1-1. Liste des électrolytes souvent utilisés dans les systèmes de stockage d'énergie avec leurs conductivités respectives.²²⁻²⁴

	Électrolyte	Solvant	Conductivité/ mS cm ⁻¹	Applications
Solution Aqueuse	H ₂ SO ₄ (30% masse)	H ₂ O	730	Batterie au plomb
	KOH (29,4 masse)	H ₂ O	540	Batteries alcalines
Solution Organique	TEABF ₄ (1 mol/dm ³)	ACN	60	Capaciteur de double couche
	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ (1 mol/dm ³)	EC+DC	11	Capaciteur de double couche
	LiPF ₆ (1 mol/dm ³)	EC+ DME (1:1)	16,6	Batteries lithium-ion
Liquide Ionique	-	C ₁ C ₂ IM FSI	16,5	Électrochimie
		P13 FSI	8,3	Électrochimie
		C ₁ C ₂ IM NTf ₂	8,4	Électrochimie
Mélange	[EtMeIm] ⁺ [BF ₄] ⁻ (2 mol/dm ³)	ACN	47	Capaciteur de double couche
	[EtMeIm] ⁺ [BF ₄] ⁻ (2 mol/dm ³)	PC	16	Capaciteur de double couche

1.1.5. Liquide ionique fonctionnel

Les liquides ioniques fonctionnels, aussi appelés liquides ioniques à tâche spécifique (TSILs), sont la 3^e génération de liquides ioniques. Cette génération de liquide ionique est obtenue par la modulation structurale des ions avec l'ajout de groupement fonctionnel dans le but d'accomplir des tâches précises. Les TSILs peuvent être obtenus par synthèse organique, où un groupement fonctionnel est attaché de façon covalente à la structure de base du liquide ionique. Dans ce cas, l'ajout de fonctionnalité et la conservation des propriétés bénéfiques des liquides ioniques sont souvent accomplis. Les fonctionnalités peuvent être chimiques, optiques, magnétiques, physiques ou biologiques et les domaines d'application sont divers. Un exemple simple de fonctionnalisation est fait par l'ajout du groupement acide (R-SO₃H) sur les cations imidazolium et

triphénylphosphine (Figure 1-5). Ces liquides ioniques sont utilisés pour la catalyse organique telle que l'estérification.²⁵

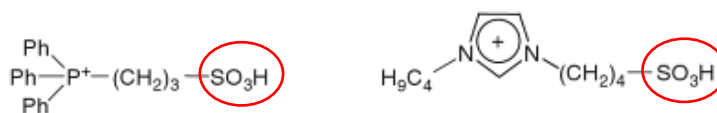


Figure 1-5. Les liquides ioniques à tâche spécifique avec groupement fonctionnel acide.²⁵

Bien que les liquides ioniques fonctionnels aient plusieurs domaines d'application, leur utilisation dans le domaine de l'électrochimie est particulièrement intéressante avec les liquides ioniques redox (RILs). Les liquides ioniques redox sont une sous-catégorie de liquide ionique fonctionnel. Un groupement électroactif est ajouté sur la structure de base du liquide ionique ou un ion intrinsèquement électroactif est présent. Une modification peut être faite autant sur le cation (Figure 1-6A)) que sur l'anion (Figure 1-6B)) dépendant de l'application visée. Le choix du groupement électroactif peut varier selon l'application. Les liquides ioniques redox avec des groupements ferrocène (Fc)²⁶⁻³⁰, 2,5-di-tert butyl-1,4-diméthoxybenzène (DDB)³¹, Tempo³², viologène³³ sont reportés en littérature et sont illustrés à la Figure 1-6.

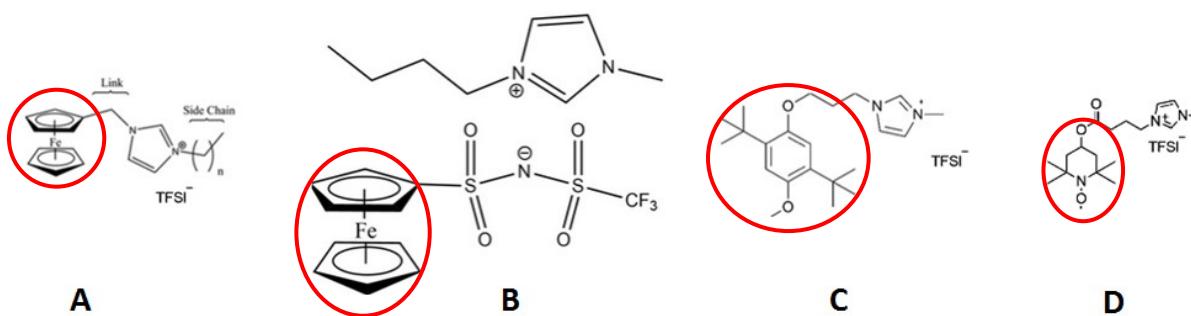


Figure 1-6. Les liquides ioniques redox (RILs) avec les fonctions redox encerclées en rouge.

1.1.6. Applications

Le moteur de la diversification des recherches dans le domaine des liquides ioniques provient de leurs bonnes propriétés intrinsèques qui donnent lieu à une multitude d'applications potentielles. Ainsi, leurs utilisations touchent plusieurs domaines de la chimie et le domaine des matériaux tels que les matériaux fonctionnels, la chimie organique, la chimie analytique, et surtout l'électrochimie. En effet, les liquides ioniques possèdent d'excellentes propriétés en tant qu'électrolyte pour les systèmes de stockage d'énergie tels que les batteries, les supercondensateurs, les piles à combustible, les cellules solaires...etc.³⁴ Quelques applications populaires des liquides ioniques sont présentées à la Figure 1-7.

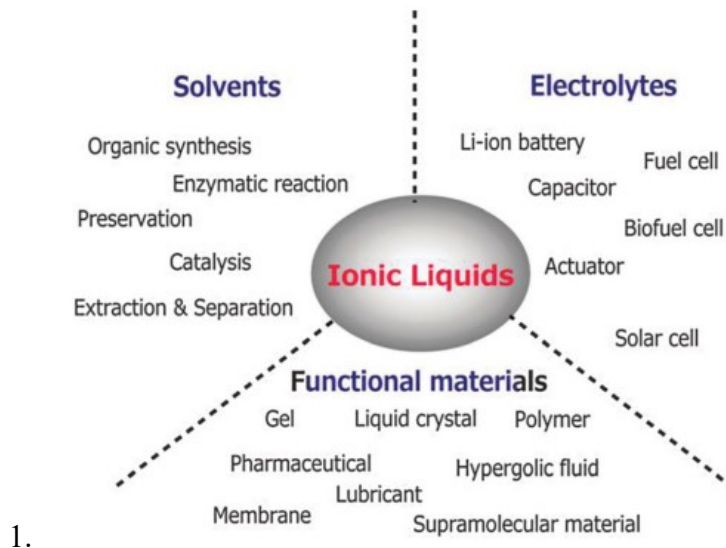


Figure 1-7. Les principaux domaines d'application des liquides ioniques, tirée de la référence³⁵.

L'utilisation des liquides ioniques en tant que solvant a été proposée par Fry, Pienta et Bloon et al. au milieu des années 1980.^{36,37} Avec une pression de vapeur négligeable, une bonne solubilisation des substances organiques et inorganiques, une grande malléabilité des propriétés, les liquides ioniques ont de nombreux avantages par rapport aux solvants organiques. De ce fait, les liquides ioniques sont utilisés dans le domaine de la chimie verte, pour les synthèses ou pour les extractions. Les liquides ioniques sont considérés comme étant des produits plus environnementaux puisque ceux-ci ont une faible volatilité versus les solvants organiques (domaine de la chimie verte).

Un autre domaine d'application intéressant des liquides ioniques se trouve à être l'électrochimie. Pour être utilisés en tant que solution d'électrolyte dans les dispositifs de stockage d'énergie, les liquides ioniques doivent posséder une bonne stabilité chimique, électrochimique et thermique, ainsi qu'une faible pression de vapeur. Ces facteurs sont importants sur le plan de la sécurité versus l'utilisation de solvants organiques. Une des applications potentielles des solutions d'électrolytes liquide ionique est dans les batteries aux ions lithiums (LIBs). De nos jours, les batteries aux ions lithium sont des sources d'énergies très intéressantes, car ils ont une bonne densité d'énergie et une bonne puissance. Bien que les propriétés énergétiques soient désirables, leur sécurité est un frein majeur pour certaines applications telles que les voitures hybrides. La principale faiblesse des dispositifs commercialisés vient des solutions d'électrolyte qui sont généralement composées de solvant organique. Celui-ci réagit avec les composants de la cellule et produit des réactions exothermiques qui peuvent aboutir à l'augmentation rapide de la température et dans des cas extrêmes des feux ou des explosions. Une des solutions pour régler ce problème est d'utiliser des solvants non inflammables et peu volatils, tels que des liquides ioniques. Les liquides ioniques ont une large fenêtre électrochimique. En comparaison avec les solvants aqueux qui ont une limite de 1,23V due à l'oxydation et réduction de l'eau. Pour les liquides ioniques, la fenêtre électrochimique peut aller jusqu'à 5 V (Figure 1-8).³⁸ La fenêtre électrochimique est importante pour les applications dans le domaine des capacitanceurs. L'énergie des capacitanceurs est dépendante du voltage. Plus la fenêtre électrochimique est élevée, plus l'énergie emmagasinée est grande.

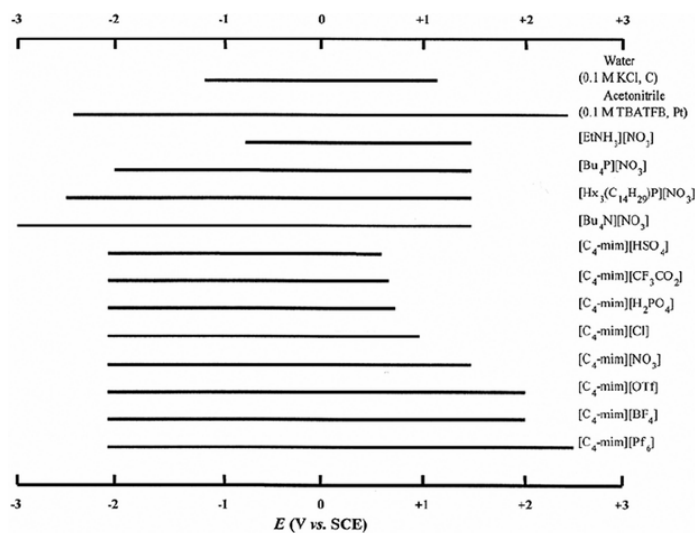


Figure 1-8. Les fenêtres électrochimiques des liquides ioniques, des solvants organiques et des solvants aqueux, tirée de la référence³⁸.

Une solution d'électrolyte pour les dispositifs de stockage d'énergie est souvent composée d'un sel support et d'une espèce électroactive dissolvent dans un solvant. Dans le cas des liquides ioniques, son utilisation en tant que solvant peut remplacer l'ajout des électrolytes de support, puisqu'un liquide ionique est composé entièrement d'ions. Pour les liquides ioniques fonctionnels tels que les liquides ioniques redox, ceux-ci peuvent aussi remplacer l'ajout des espèces électroactives. Dans ce cas, un grand nombre d'espèces électroactives peut se trouver en solution.

L'utilisation des liquides ioniques est encore plus intéressante pour les supercondensateurs. Leur usage en tant qu'électrolyte actif permet d'augmenter davantage l'énergie emmagasinée dans le système. Le fonctionnement et les différentes catégories de supercondensateurs seront détaillés dans la prochaine section.

1.2. Dispositifs de stockage d'énergie : les supercondensateurs

1.2.1. Généralité et enjeux énergétiques

La demande énergétique à l'échelle mondiale provient principalement des sources de combustibles fossiles telles que le pétrole, le charbon et le gaz naturel. L'utilisation excessive des combustibles fossiles va conduire à leur épuisement et engendrer des problèmes économiques. En plus, la consommation des combustibles fossiles cause des méfaits sur l'environnement dû aux émissions des gaz à effet de serre. De ce fait, l'utilisation des sources d'énergies renouvelables est grandement encouragée. Cependant, la plupart des sources d'énergies renouvelables sont dépendantes des conditions météorologiques et de la situation géographique. Dans ce cas, le développement des systèmes de stockage d'énergie est important où l'énergie disponible sur le moment est emmagasinée pour une utilisation ultérieure. De plus, de nos jours, la dépendance envers les dispositifs portatifs pousse les recherches et les développements dans le domaine du stockage d'énergie. Les deux catégories de dispositifs de stockage d'énergie les plus populaires sur le marché commercial sont les batteries et les condensateurs électrochimiques (EC).

1.2.2. Système de stockage d'énergie

Sur le plan énergétique, les dispositifs de stockage d'énergie sont classés selon le graphique de Ragone (Figure 1-9) en fonction de leur densité d'énergie spécifique (« specific energy ») et de leur puissance spécifique (« specific power »). La densité d'énergie spécifique est une mesure quantitative de l'énergie emmagasinée dans un dispositif par unité de masse. Cette mesure est donnée selon une unité en $Wh\ kg^{-1}$. La puissance spécifique définit le maximum de puissance qu'un dispositif peut fournir par masse avec une unité en $W\ kg^{-1}$. Selon le graphique de Ragone, les condensateurs électrostatiques sont peu efficaces pour emmagasiner l'énergie bien qu'ils peuvent se charger et se décharger rapidement (de l'ordre de la milliseconde ms). Les condensateurs électrostatiques ont une grande puissance spécifique et une faible densité d'énergie. Dans

le cas inverse, une batterie peut emmagasiner beaucoup plus d'énergie, mais les temps de charge et de décharge sont généralement plus longs (de l'ordre de l'heure). Entre ces deux systèmes de stockage d'énergie se trouvent les capacitance électrochimiques, autrement appelés les supercapaciteurs. Les capacitance électrochimiques ont plusieurs avantages sur le plan appliqué. Ils sont relativement rapides à charger et à décharger (l'ordre de la seconde). Ils sont plus stables et ont une vie opérationnelle plus longue que les batteries (>100 000 cycles). Bien que les capacitance électrochimiques aient moins d'énergie accumulée, ils peuvent être utilisés en présence de source d'énergies telles que les batteries ou les piles à combustible. Par exemple, les voitures hybrides peuvent utiliser une source d'énergie principale basée sur un système de batterie ou de pile à combustible. Cependant, lors du freinage et de l'accélération, un capacitance est utilisé pour décharger rapidement l'énergie. Avec une plus grande puissance spécifique, les capacitance permettent d'économiser l'énergie au système lors de ces processus, en plus de protéger les batteries contre les méfaits causés par une décharge rapide.

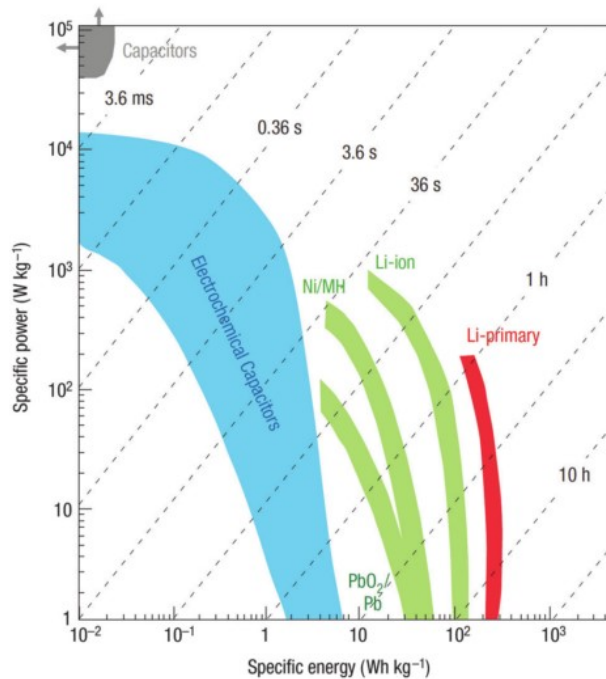


Figure 1-9. Graphique de Ragone représentant la densité d'énergie spécifique et la puissance spécifique des batteries, des capacitance électrochimiques et des capacitance électrostatiques, tirée de la référence³⁹.

1.2.3. Les capacitanceurs électrochimiques/ les supercapaciteurs

Les capacitanceurs électrochimiques (EC) sont autrement appelés supercapaciteurs ou ultracapaciteurs. La distinction entre les capacitanceurs électrostatiques (aussi appelés condensateurs électrostatiques, Figure 1-11A) et les supercapaciteurs vient du fait que les supercapaciteurs ont une amélioration sur la quantité d'énergie emmagasinée. Les supercapaciteurs sont séparés en trois principales catégories : les capacitanceurs de double couche (EDLC), les pseudocapaciteurs et les capacitanceurs hybrides. Les principes de fonctionnement des supercapaciteurs sont tous basés sur l'augmentation de la quantité d'énergie emmagasinée. Pour comprendre le fonctionnement fondamental des capacitanceurs, il faut premièrement définir la notion de la capacitance (C). La définition physique de la capacitance correspond au nombre de charges (q) accumulées à un potentiel (V) donné : $C = q/V$. Dans le cas des capacitanceurs électrostatiques, l'application du potentiel crée une couche d'ions à l'interface solide-liquide qui permet d'accumuler de l'énergie électrique. Une séparation de charge électrostatique est faite en solution. Un gradient d'ions est présent à l'interface de l'électrode et est appelé la double couche (Figure 1-10). L'énergie (E) accumulée dans les capacitanceurs est déterminée selon l'Équation 1-4. Elle dépend de deux facteurs : la capacitance (C) et le voltage (V) au carré. Afin d'améliorer le rapport énergétique des capacitanceurs électrostatiques, énormément de travail a été effectué dans le but d'augmenter la capacitance et le voltage d'opération.

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \qquad \text{Équation 1-4}$$

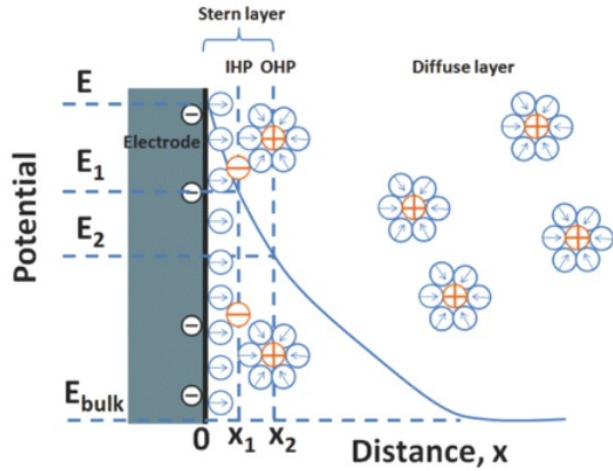
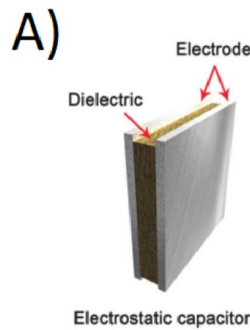


Figure 1-10. Double couche électrique avec la couche Helmholtz interne (Inner Helmholtz plan IHP) et la couche Helmholtz externe (outer Helmholtz plan OHP) tirée de la référence⁴⁰.

Capaciteur



Supercapaciteur

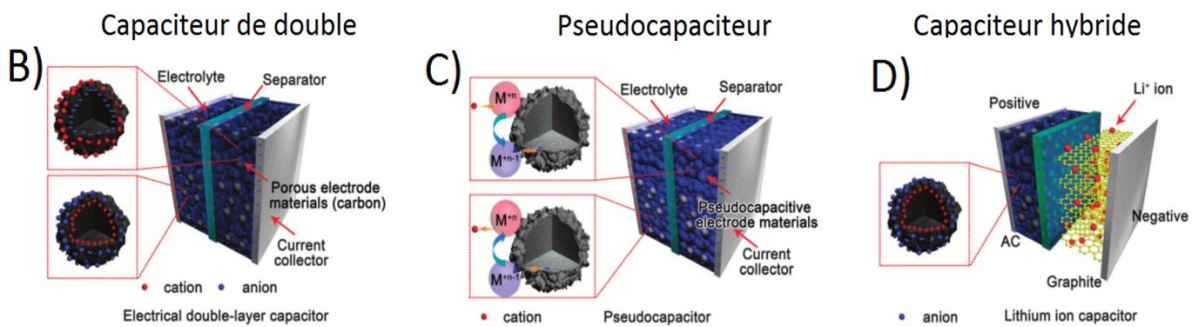


Figure 1-11. La configuration du condensateur électrostatique en A) et du supercondensateur avec le condensateur à double couche (ECDL) en B), le pseudocapaciteur en C) et le condensateur hybride en D), tirée de la référence⁴¹.

1.2.3.1. Les capaciters de double couche (EDLCs)

Les capaciters de double de couche (EDLC) ont un mécanisme d'accumulation d'énergie relativement simple parmi les différentes catégories de supercapaciteurs. Les capaciters de double couche sont similaires aux capaciters électrostatiques sur le plan du mécanisme de stockage d'énergie. Les EDLCs peuvent cependant accumuler davantage d'énergie due à une amélioration de la capacitance. L'augmentation de la capacitance provient des structures poreuses des matériaux d'électrode qui augmente la surface de contact. Les matériaux d'électrode sont souvent composés de carbone avec une haute porosité tels que le carbone activé, le carbone aérogel, le graphène, les nanotubes de carbone... etc. La configuration de l'EDLCs est montrée à la Figure 1-11B). À ce jour, les EDLCs se présentent comme étant une technologie mature. Leur utilisation est la plus répandue parmi l'ensemble des supercapaciteurs disponibles sur le marché commercial. La densité d'énergie de ces dispositifs ne dépasse pas les 10 W h kg^{-1} , mais leur puissance est de l'ordre de 10^3 à 10^5 Wkg^{-1} .⁴²

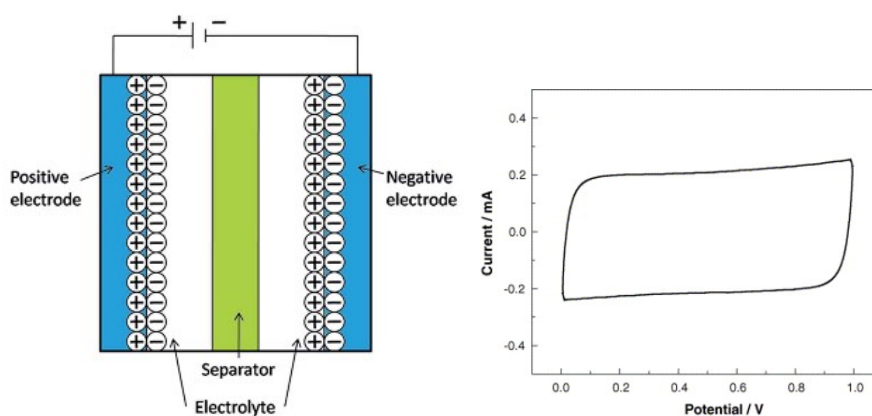


Figure 1-12. Schéma de capteur de double de couche et son voltampérogramme correspondant, tirées des références^{43,44}.

1.2.3.2. Les pseudocapaciteurs

Bien que les capaciters de double couche soient populaires, ils ne sont pas encore très performants sur le plan énergétique. Afin d'augmenter la quantité d'énergie accumulée, les pseudocapaciteurs peuvent être une solution à envisager. Dans le cas des

pseudocapaciteurs, le mécanisme d'accumulation de l'énergie est différent du système EDLC. En plus de la capacitance, ces systèmes ont aussi une contribution des réactions faradiques. Les réactions faradiques sont permises par l'ajout des matériaux électroactifs (redox). Les matériaux électroactifs peuvent être ajoutés sur les électrodes ou dissous dans l'électrolyte. Dans le cas des électrodes, les matériaux électroactifs sont souvent des oxydes métalliques, des hydroxydes (MnO_2 , NiO , Ni(OH) , MnO_2 et Co(OH))⁴⁵ ou des polymères conducteurs (Polyaniline, polypyrrole, PEDOT, polythiophene)⁴⁶. Ces matériaux sont greffés sur les électrodes. La plupart du temps, les électrodes sont à la base de carbone, comme illustré à la Figure 1-11C). Dans le cas où l'électrolyte contient un matériau électroactif, celui-ci est ajouté au solvant en présence d'électrolyte de support. Dans cette situation, les pseudocapaciteurs ressemblent davantage au mécanisme de batterie. La densité d'énergie pour les pseudocapaciteurs peut atteindre des valeurs supérieures à 50 Whkg^{-1} et des puissances $\sim 10^3 \text{ Wkg}^{-1}$.^{47,48} Les électrolytes électroactifs seront discutés plus en détail dans la section 1.2.4.3.

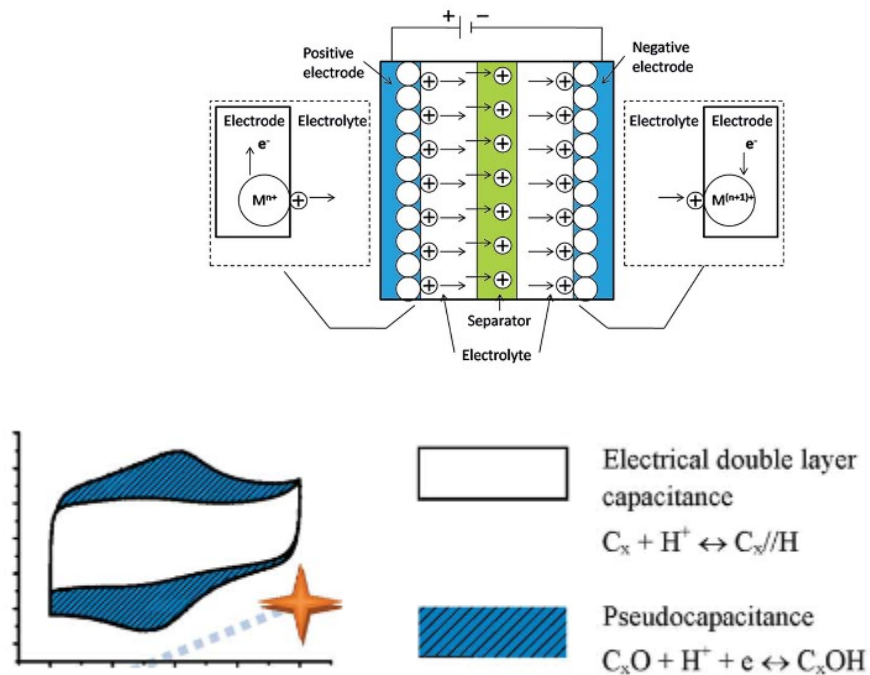


Figure 1-13. Schéma de pseudocapaciteur et son voltampérogramme correspondant, adaptées des références^{43,44,49}

1.2.3.3. Les capaciters hybrides

Le mécanisme d'accumulation d'énergie des capaciters de double couche est fait par l'accumulation électrostatique des charges; les pseudocapaciters est faits via les réactions électrochimiques. Dans le cas des capaciters hybrides, la combinaison de ces deux systèmes (EDLCs et pseudocapaciter) est unie dans un seul et même dispositif. Avec les supercapaciters hybrides, trois grandes sous-catégories sont présentes. Dans un premier temps, il y a l'utilisation de matériel composite qui est formé à partir d'un mélange des matériels d'électrode d'EDLC et de pseudocapacitance. Ensuite, les cellules asymétriques sont composées par une demi-cellule d'électrode EDLCs et par une autre demi-cellule d'électrode de pseudocapaciter. Finalement, des systèmes asymétriques existent avec une composante de batterie. Ces derniers ont des électrodes de pseudocapacitance et des électrodes de type batterie (exemple batterie aux ions lithium) comme à la Figure 1-11D).

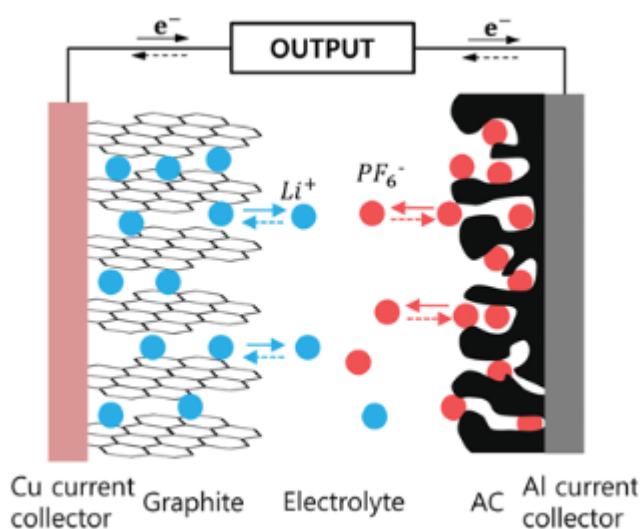


Figure 1-14. Schéma de capacitor hybride, adaptée de la référence⁵⁰.

1.2.4. Électrolytes utilisés dans les supercondensateurs

1.2.4.1. Généralité

Chez les supercondensateurs, la solution d'électrolyte et les matériaux d'électrodes jouent un rôle important dans la performance des dispositifs. C'est pourquoi, beaucoup d'efforts ont été déployés pour le développement de ces deux composantes. Dans le cadre de ce mémoire, il est question d'examiner les développements et les progrès du côté des solutions électrolytes. Les solutions d'électrolyte pour les dispositifs de stockage d'énergie sont généralement composées de solvant, d'électrolyte de support et d'un matériau électroactif (selon les cas). En fonction du type de supercondensateur, une solution d'électrolyte va être favorisée plus que d'autres. Il n'y a pas de solution électrolyte idéale dans ce domaine et chaque type de solution a ses avantages et ses inconvénients. Afin d'améliorer les performances des supercondensateurs, beaucoup d'efforts de recherche ont été faits, et ce sur différents types de solvants et d'électrolytes. Les grandes catégories de solutions d'électrolyte reportées en littérature sont représentées à la Figure 1-15. Dans le cas d'une solution électrolyte idéale pour les supercondensateurs, on retrouve les propriétés telles qu'une large fenêtre électrochimique, une faible viscosité, une haute conductivité ionique et une bonne thermostabilité. Toutes ces propriétés sont justement déterminées par le choix du solvant. Une large fenêtre électrochimique permet d'avoir une plus haute valeur en énergie et en puissance (Équation 1-4). Cet avantage se retrouve chez les solvants non aqueux tels que les liquides ioniques et les solvants organiques. Une haute valeur de conductivité ionique et une faible viscosité permettent d'assurer un meilleur transport des ions en solution. Ce facteur a un impact primordial sur la puissance spécifique et est une caractéristique des solvants aqueux. De plus, les interactions entre les sels, les électrodes et le solvant sont aussi à considérer, puisque ces interactions jouent un rôle important sur la stabilité de la cellule et ses performances à long terme.

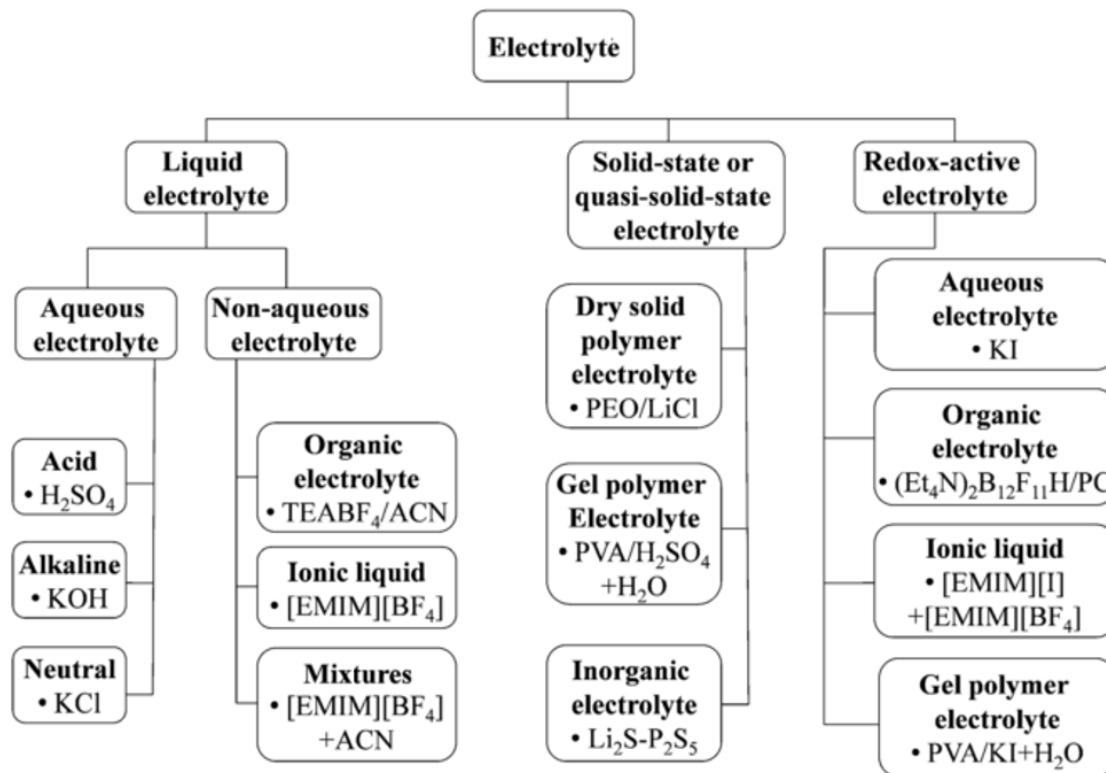


Figure 1-15. Les différentes catégories de solvants utilisés sur le marché et reportés en littérature, tirée de la référence ⁴¹.

1.2.4.2. Électrolyte non aqueux

1.2.4.2.1. Électrolyte organique

D'après la Figure 1-16, 85 % des publications en 2014 portent sur les supercondensateurs avec des solvants aqueux malgré le fait que la plupart des dispositifs commerciaux sur le marché utilisent des solvants organiques. Le principal avantage des électrolytes organiques est la fenêtre électrochimique. Elle est de 2,5 à 2,8 V. Les solvants organiques typiquement utilisés dans les supercondensateurs sont l'acétonitrile (ACN) et le propylène carbonate (PC) (Figure 1-17). Les solvants organiques ne sont pas parfaits, car ils sont plus dispendieux que les solvants aqueux. De plus, les solvants organiques tels que le propylène carbonate (PC), l'éthylène carbonate (EC) et le diméthyle carbonate (DMC) ont des fortes viscosités ce qui aura pour effet d'impacter sur le transport des ions et donc la conductivité des solutions. Finalement, à cause de leur volatilité, de leur inflammabilité

et de leur toxicité, la sécurité reliée à l'utilisation des solvants organiques doit aussi être un facteur à considérer. Les solvants organiques sont le plus souvent utilisés dans les EDLCs avec un mélange d'acétonitrile et d'un sel d'ammonium quaternaire (par exemple : tétraéthylammonium tétrafluoroborate).

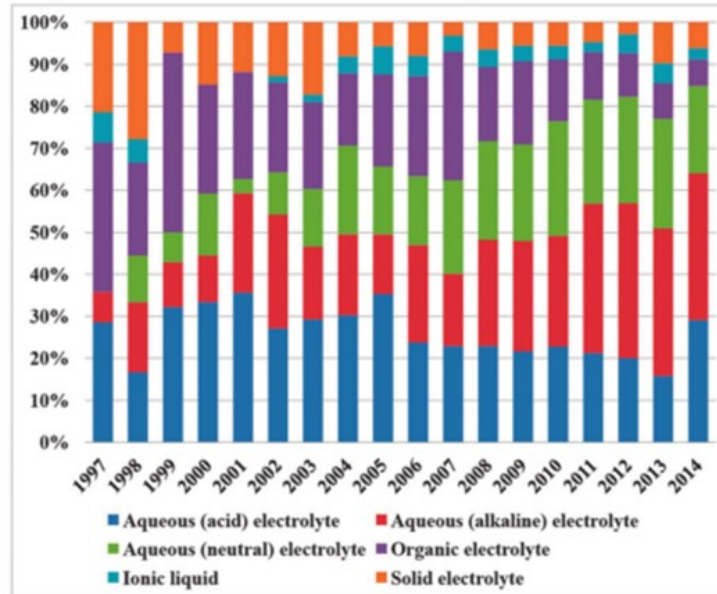


Figure 1-16. Les différentes publications scientifiques de 1997- 2014 basées sur les solvants utilisés dans les supercapaciteurs, tirée de la référence ⁴¹.

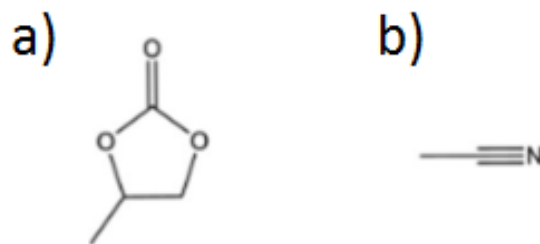
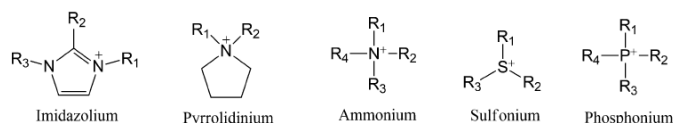


Figure 1-17. La structure moléculaire du propylène carbonate PC en a) et de l'acétonitrile ACN en b).

1.2.4.2.2. Électrolyte liquide ionique

Comme mentionné au chapitre 1.1.6, l'utilisation des liquides ioniques en tant que solution d'électrolyte a plusieurs avantages. Par rapport aux solvants organiques, les liquides ioniques ont de nombreux avantages du point de vue de l'amélioration de la sécurité et de la stabilité à cause de leurs propriétés intrinsèques (telle que la faible volatilité, une bonne thermostabilité et l'inflammabilité). Pour les solvants organiques, la fenêtre électrochimique est généralement aux alentours de 2,5-2,8V. Dans le cas des liquides ioniques, plusieurs groupes de recherche ont reporté des voltages qui peuvent atteindre des valeurs au-delà de 3V. Cependant, la faible conductivité des liquides ioniques est un frein majeur pour son application dans les systèmes de stockage d'énergie. Les mesures de viscosité et de conductivité sont résumées au Tableau 1-2 avec des solutions d'électrolytes organiques et des liquides ioniques pour les supercondensateurs. L'effet d'une faible conductivité et une forte viscosité donne lieu à une plus grande résistance au sein du dispositif. Cette résistance a un grand impact sur la puissance et sur la densité d'énergie des supercondensateurs. Cet effet est encore plus important lors d'un balayage à un haut courant. Les liquides ioniques les plus populaires pour les supercondensateurs sont souvent composés d'anions tétrafluoroborate [BF₄]⁻ et de cations imidazolium à cause de leur avantage sur le plan de la conductivité (Tableau 1-2). D'autres combinaisons d'ions sont aussi présentes en littérature; les cations et les anions souvent utilisés sont énumérés à la Figure 1-18.

Cation



Anion

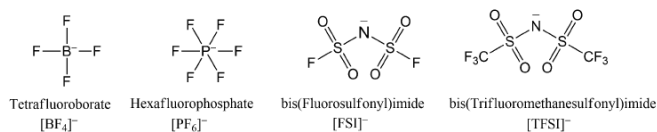


Figure 1-18. Les liquides ioniques utilisés en tant que solvant dans les supercondensateurs.

Tableau 1-2. Tableau de donnée des valeurs de conductivité (σ) et de viscosité (η) pour les solutions d'électrolyte organique et de liquide ionique.

Solution électrolytique	η (cp) à 298,15K	σ (mS cm ⁻¹) à 298,15K
0,65 M TEABF ₄ , Propylène carbonate (PC) ⁵¹	2,5	10,6
0,65 M TEABF ₄ , Acétonitrile (ACN) ⁵¹	0,3	49,6
[EMIm][BF ₄] ^{52,53}	41	14
[EMIm][NTf ₂] ⁵⁴	32,6	9,1

1.2.4.2.3. Électrolyte composé par des mélanges

Pour combler les faiblesses en conductivité et en viscosité des liquides ioniques, des mélanges entre les liquides ioniques et les solvants organiques peuvent être faits. Comme les liquides ioniques sont composés entièrement d'ions, leur utilisation dans les solvants organiques n'a nul besoin de sel support. Selon les études de McEwen et *al.*⁵⁵, l'utilisation du mélange de [EMIm][PF₆] et de [EMIm][BF₄] dans le carbonate permet une augmentation d'environ 25 % de la conductivité par rapport au sel support tel que le TEABF₄. Le mélange liquide ionique et solvant organique améliore grandement les propriétés de transport en solution ce qui augmente la capacitance des supercondensateurs⁵⁶. De plus, en comparaison avec les solutions d'électrolytes organiques, le mélange de liquide ionique et de solvant organique peut aussi augmenter la fenêtre électrochimique. Cette amélioration a été reportée par Ruiz et *al.*⁵⁷ Une fenêtre de potentiel de 3,3-3,5V a été trouvée expérimentalement avec une solution de liquide ionique à base de pyrrolidinium dans du PC. Finalement, afin d'améliorer la performance des supercondensateurs, des optimisations doivent être faites. Dans le cas des mélanges, la taille des ions et la cage de solvation doivent être considérées. Contrairement à la forme pure, les liquides ioniques en solution ont une cage de solvation due à leur interaction avec le solvant. De ce fait, les tailles des pores des électrodes doivent être optimisées en conséquence de ce changement⁵⁸.

1.2.4.3. Électrolyte électroactif

L'augmentation de la capacitance peut venir des électrodes, de la configuration de la cellule, mais peut aussi provenir de l'électrolyte. L'ajout de groupements électroactifs dans les solutions d'électrolyte donne lieu à un mécanisme de stockage d'énergie ressemblant davantage à un système de batteries. L'utilisation d'électrolytes électroactifs peut être faite en présence de l'électrode de carbone ou de l'électrode qui a déjà une contribution en pseudocapacitance par la présence de l'oxyde métallique. Les solvants utilisés pour les électrolytes électroactifs peuvent être sous forme de solution aqueuse, de solution organique, de liquide ionique ou d'un électrolyte solide. Les matériaux électroactifs reportés en littérature comprennent l'hydroquinone (HQ), le bleu de méthylène (MB), le carmine indigo (IC), le p-Phenylenediamine (PPD), le m-phénylène-diamine (MPD), les acides humiques, l'iodure de potassium (KI) et le ferricyanure de potassium ($K_3Fe(CN)_6$), lignosulfonates et le sulfate de cuivre(II). Les structures des additifs électroactifs souvent utilisés en littérature sont présentées à la Figure 1-19.

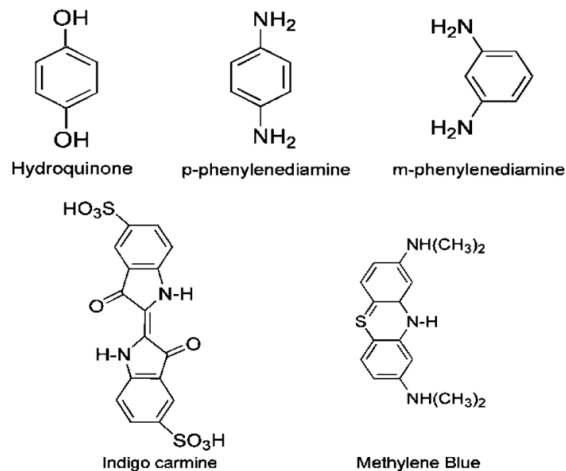


Figure 1-19. Les structures des additifs électroactifs

Une liste incluant la performance de ces dispositifs est donnée au Tableau 1-3. La plupart des électrolytes électroactifs sont utilisés en présence des solvants aqueux. Ce système n'est pas avantageux sur le plan de la fenêtre électrochimique. Récemment,

l'utilisation des liquides ioniques rédox dans les supercondensateurs a été démontrée par Tooming et al.⁵⁹. L'utilisation du 1-éthyl-3-méthylimidazolium iode ([EMIm][I]) dans [EMIm][BF₄] démontre une grande amélioration de l'énergie accumulée. Notamment, un ajout de 5 % masse donne lieu à une augmentation de 50% en capacité spécifique.

Tableau 1-3. Les performances des supercondensateurs en présence de différents électrolytes électroactifs.⁶⁰

Électrode matérielle	Électrolyte avec additif redox	Spécifique capacitance	Énergie densité
Carbone	KOH/ KI	912 F g ⁻¹ à 2 mA cm ⁻²	19,04 W h kg ⁻¹
	H ₂ SO ₄ / hydroquinone	901 F g ⁻¹ à 2,65 mA cm ⁻²	31,33 W h kg ⁻¹
	H ₂ SO ₄ /Bleu de méthylène	23 F g ⁻¹	-
	KOH/ p-phenylenediamine	605,22 F g ⁻¹ à 1 mA cm ⁻²	19.86 W h kg ⁻¹
	[C ₁ C ₂ Im] [BF ₄]/ Cu ²⁺	225 F g ⁻¹ à 1 mA cm ⁻²	45 W h kg ⁻¹
	H ₂ SO ₄ / CuSO ₄ / FeSO ₄	223 mA h g ⁻¹	-

Les électrolytes électroactifs sont une alternative intéressante pour augmenter la capacité même s'il est démontré par Chen et al.⁶¹ qu'il y a un effet d'autodécharge importante. L'autodécharge des électrolytes électroactifs vient d'un processus de transport de masse des ions en solution (Figure 1-20). Ce processus d'autodécharge est une indication de la rétention d'énergie. Un dispositif d'énergie avec une forte autodécharge est peu intéressant, car l'énergie est perdue après la charge selon le processus démontré à la Figure 1-20.

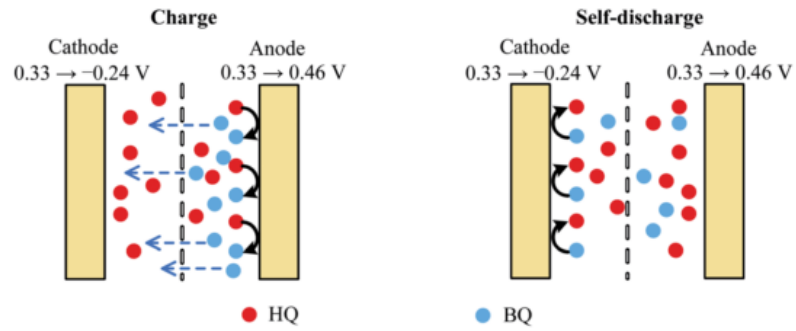


Figure 1-20. Mécanisme de décharge par un processus de diffusion, tirée de la référence⁶¹.

Une des méthodes qui permet de limiter la diffusion des espèces est de créer une barrière physique. L'utilisation de membrane sélective et formation des espèces insoluble est des solutions possibles et est illustrée à la Figure 1-21 .

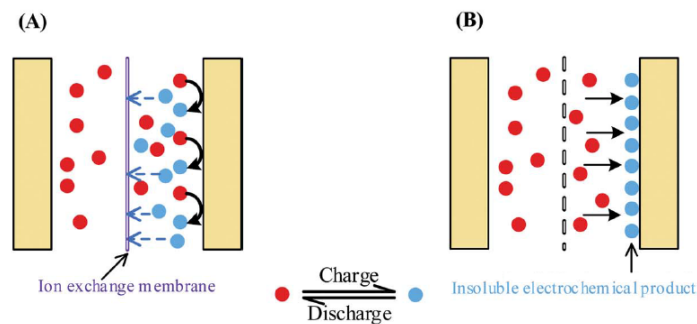


Figure 1-21. Mécanisme de suppression de la décharge, tirée de la référence⁶¹.

1.3. Description du mémoire et objectifs

Le but de ce mémoire est de faire une étude fondamentale sur la relation structure-propriété des liquides ioniques rédox (RIL) et de tester ces propriétés en tant que solution d'électrolyte dans les systèmes de stockage d'énergie. Les résultats des travaux sont présentés sous forme d'articles aux chapitres 3 et 4. Au chapitre 3, les liquides ioniques rédox, basés sur l'anion ferrocenylsulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)imide (FcNTf), ont été synthétisés et analysés. Notamment, les différentes structures du imidazolium, avec des variations de chaînes alkyles en C_xC_xIM (C_x : 1 à 8), ont été étudiées. Le but principal est de comprendre l'impact du cation sur les propriétés physicochimiques et électrochimiques. Le liquide ionique $[C_1C_2IM FcNTf]$ a été sélectionné pour les analyses en haute concentration et sans sel support. Dans le chapitre 4, il est question de tester une des applications potentielles du liquide ionique rédox, avec une solution d'électrolyte de $[C_1C_2IM FcNTf]$. Donc, le but principal de cette application est d'augmenter le gain d'énergie des dispositifs des supercondensateurs. De plus, l'effet de l'autodécharge est analysé pour différent système d'électrolyte afin de mieux comprendre et d'améliorer ces dispositifs. La formation de film à haute concentration de liquide ionique FcNTf permet de réduire l'effet d'autodécharge par rapport aux autres liquides ioniques rédox.

Références

- (1) Seddon, K. R.: Ionic Liquids for Clean Technology. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351-356.
- (2) Johnson, K. E.: What's an ionic liquid. *Electrochem Soc Interface* **2007**, 38-41.
- (3) Austen Angell, C.; Ansari, Y.; Zhao, Z.: Ionic Liquids: Past, present and future. *Faraday Discuss.* **2012**, *154*, 9-27.
- (4) Fatemeh, M.: The Structure of Supported Ionic Liquids at the Interface. 2013.
- (5) Davy, h.: Researches, chemical and philosophical : chiefly concerning nitrous oxide, or diphlogisticated nitrous air, and its respiration. *London : printed for J. Johnson, St. Paul's Church-Yard, by Biggs and Cottle, Bristol* **1800**.
- (6) Nambu, N.; Hiraoka, N.; Shigemura, K.; Hamanaka, S.; Ogawa, M.: A Study of the 1,3,5-Trialkylbenzenes with Aluminum Chloride-Hydrogen Chloride Systems. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 3637-3640.
- (7) Wasserscheid, P.; Welton, T.: *Ionic liquids in synthesis*; Wiley Online Library, 2008; Vol. 1.
- (8) Wilkes, J. S.: A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents. *Green Chem.* **2002**, *4*, 73-80.
- (9) P, W.: Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imp. Sci. Saint-Petersbourg* **1914**, *21*, 405 - 422
- (10) Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L.: Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263-1264.
- (11) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J.: Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965-967.
- (12) Davis Jr, J. H.; Forrester, K. J.; Merrigan, T.: Novel organic ionic liquids (OILs) incorporating cations derived from the antifungal drug miconazole. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8955-8958.
- (13) Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Reichert, W. M.; Mayton, R.; Sheff, S.; Wierzbicki, A.; Davis, J. J. H.; Rogers, R. D.: Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. *Chem. Commun.* **2001**, 135-136.
- (14) H. Davis, J. J.: Task-Specific Ionic Liquids. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072-1077.
- (15) Sato, T.; Morinaga, T.; Ishizuka, T.: *Preparation, Physicochemical Properties and Battery Applications of a Novel Poly(Ionic Liquid)*, 2013.
- (16) About the Contributors. In *Ionic Liquids in Chemical Analysis*; CRC Press, 2008; pp 401-407.
- (17) Crosthwaite, J. M.; Muldoon, M. J.; Dixon, J. K.; Anderson, J. L.; Brennecke, J. F.: Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 559-568.
- (18) Del Sesto, R. E.; McCleskey, T. M.; Macomber, C.; Ott, K. C.; Koppisch, A. T.; Baker, G. A.; Burrell, A. K.: Limited thermal stability of imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids. *Thermochim. Acta* **2009**, *491*, 118-120.
- (19) De Los Rios, A. P.; Fernandez, F. J. H.: *Ionic Liquids in Separation Technology*; Elsevier Science, 2014.
- (20) Gaciño, F. M.; Regueira, T.; Lugo, L.; Comuñas, M. J. P.; Fernández, J.: Influence of Molecular Structure on Densities and Viscosities of Several Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 4984-4999.
- (21) Pensado, A. S.; Comuñas, M. J. P.; Fernández, J.: The Pressure-Viscosity Coefficient of Several Ionic Liquids. *Tribol Lett* **2008**, *31*, 107-118.

- (22) Galiński, M.; Lewandowski, A.; Stępnia, I.: Ionic liquids as electrolytes. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567-5580.
- (23) Zhang, S.; Sun, N.; He, X.; Lu, X.; Zhang, X.: Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, *35*, 1475-1517.
- (24) Ishikawa, M.; Sugimoto, T.; Kikuta, M.; Ishiko, E.; Kono, M.: Pure ionic liquid electrolytes compatible with a graphitized carbon negative electrode in rechargeable lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2006**, *162*, 658-662.
- (25) Cole, A. C.; Jensen, J. L.; Ntai, I.; Tran, K. L. T.; Weaver, K. J.; Forbes, D. C.; Davis, J. H.: Novel Brønsted Acidic Ionic Liquids and Their Use as Dual Solvent-Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5962-5963.
- (26) Balasubramanian, R.; Wang, W.; Murray, R. W.: Redox Ionic Liquid Phases: Ferrocenated Imidazoliums. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9994-9995.
- (27) Gélinas, B.; Rochefort, D.: Synthesis and characterization of an electroactive ionic liquid based on the ferrocenylsulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)imide anion. *Electrochim. Acta* **2015**, *162*, 36-44.
- (28) Forgie, J. C.; El Khakani, S.; MacNeil, D. D.; Rochefort, D.: Electrochemical characterisation of a lithium-ion battery electrolyte based on mixtures of carbonates with a ferrocene-functionalised imidazolium electroactive ionic liquid. *PCCP* **2013**, *15*, 7713-7721.
- (29) Kubler, P.; Sundermeyer, J.: Ferrocenyl-phosphonium ionic liquids - synthesis, characterisation and electrochemistry. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3750-3766.
- (30) Gélinas, B.; Forgie, J. C.; Rochefort, D.: Conductivity and Electrochemistry of Ferrocenyl-Imidazolium Redox Ionic Liquids with Different Alkyl Chain Lengths. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, H161-H165.
- (31) Forgie, J. C.; Rochefort, D.: Electroactive imidazolium salts based on 1,4-dimethoxybenzene redox groups: synthesis and electrochemical characterisation. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 12035-12038.
- (32) Chen, X.; Xu, D.; Qiu, L.; Li, S.; Zhang, W.; Yan, F.: Imidazolium functionalized TEMPO/iodide hybrid redox couple for highly efficient dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 8759-8765.
- (33) Tanabe, K.; Yasuda, T.; Yoshio, M.; Kato, T.: Viologen-Based Redox-Active Ionic Liquid Crystals Forming Columnar Phases. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4271-4274.
- (34) Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B.: Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat Mater* **2009**, *8*, 621-629.
- (35) Kohno, Y.; Ohno, H.: Ionic liquid/water mixtures: from hostility to conciliation. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7119-7130.
- (36) Fry, S. E.; Pienta, N. J.: Effects of molten salts on reactions. Nucleophilic aromatic substitution by halide ions in molten dodecyltributylphosphonium salts. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6399-6400.
- (37) Boon, J. A.; Levisky, J. A.; Pflug, J. L.; Wilkes, J. S.: Friedel-Crafts reactions in ambient-temperature molten salts. *J. Org. Chem* **1986**, *51*, 480-483.
- (38) Plechkova, N. V.; Seddon, K. R.: Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123-150.
- (39) Simon, P.; Gogotsi, Y.: Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater* **2008**, *7*, 845-854.
- (40) Wu, J.; Risalvato, F. G.; Ke, F.-S.; Pellechia, P. J.; Zhou, X.-D.: Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide I. Effects of the Electrolyte on the Selectivity and Activity with Sn Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, F353-F359.
- (41) Zhong, C.; Deng, Y.; Hu, W.; Qiao, J.; Zhang, L.; Zhang, J.: A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* **2015**.

- (42) Whittingham, M. S.: History, Evolution, and Future Status of Energy Storage. *Proceedings of the IEEE* **2012**, *100*, 1518-1534.
- (43) Shi, F.; Li, L.; Wang, X.-l.; Gu, C.-d.; Tu, J.-p.: Metal oxide/hydroxide-based materials for supercapacitors. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 41910-41921.
- (44) Xu, B.; Wu, F.; Chen, R.; Cao, G.; Chen, S.; Wang, G.; Yang, Y.: Room temperature molten salt as electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors. *J. Power Sources* **2006**, *158*, 773-778.
- (45) Deng, W.; Ji, X.; Chen, Q.; Banks, C. E.: Electrochemical capacitors utilising transition metal oxides: an update of recent developments. *RSC Adv.* **2011**, *1*, 1171-1178.
- (46) Snook, G. A.; Kao, P.; Best, A. S.: Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 1-12.
- (47) Wang, H.; Casalongue, H. S.; Liang, Y.; Dai, H.: Ni(OH)₂ Nanoplates Grown on Graphene as Advanced Electrochemical Pseudocapacitor Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7472-7477.
- (48) Wang, Y.; Yang, X.; Qiu, L.; Li, D.: Revisiting the capacitance of polyaniline by using graphene hydrogel films as a substrate: the importance of nano-architecturing. *Energy Environ Sci* **2013**, *6*, 477-481.
- (49) Chen, K.; Song, S.; Xue, D.: Beyond graphene: materials chemistry toward high performance inorganic functional materials. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2441-2453.
- (50) Kim, M.; Xu, F.; Lee, J. H.; Jung, C.; Hong, S. M.; Zhang, Q. M.; Koo, C. M.: A fast and efficient pre-doping approach to high energy density lithium-ion hybrid capacitors. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 10029-10033.
- (51) Barthel, J.; Gores, H.-J.; Schmeer, G.; Wachter, R.: Non-aqueous electrolyte solutions in chemistry and modern technology. In *Physical and Inorganic Chemistry*; Springer Berlin Heidelberg, 1983; Vol. 111; pp 33-144.
- (52) Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D.: Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chem.* **2001**, *3*, 156-164.
- (53) Zhou, Z.-B.; Matsumoto, H.; Tatsumi, K.: Low-Melting, Low-Viscous, Hydrophobic Ionic Liquids: 1-Alkyl(Alkyl Ether)-3-methylimidazolium Perfluoroalkyltrifluoroborate. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6581-6591.
- (54) Tokuda, H.; Tsuzuki, S.; Susan, M. A. B. H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M.: How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19593-19600.
- (55) McEwen, A. B.; McDevitt, S. F.; Koch, V. R.: Nonaqueous Electrolytes for Electrochemical Capacitors: Imidazolium Cations and Inorganic Fluorides with Organic Carbonates. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L84-L86.
- (56) Zhang, X.; Zhao, D.; Zhao, Y.; Tang, P.; Shen, Y.; Xu, C.; Li, H.; Xiao, Y.: High performance asymmetric supercapacitor based on MnO₂ electrode in ionic liquid electrolyte. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3706-3712.
- (57) Ruiz, V.; Huynh, T.; Sivakkumar, S. R.; Pandolfo, A. G.: Ionic liquid-solvent mixtures as supercapacitor electrolytes for extreme temperature operation. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 5591-5598.
- (58) Lin, R.; Huang, P.; Ségalini, J.; Largeot, C.; Taberna, P. L.; Chmiola, J.; Gogotsi, Y.; Simon, P.: Solvent effect on the ion adsorption from ionic liquid electrolyte into sub-nanometer carbon pores. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 7025-7032.
- (59) Tooming, T.; Thomberg, T.; Siinor, L.; Tõnurist, K.; Jänes, A.; Lust, E.: A Type High Capacitance Supercapacitor Based on Mixed Room Temperature Ionic Liquids Containing Specifically Adsorbed Iodide Anions. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A222-A227.

(60) Senthilkumar, S. T.; Selvan, R. K.; Melo, J. S.: Redox additive/active electrolytes: a novel approach to enhance the performance of supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 12386-12394.

(61) Chen, L.; Bai, H.; Huang, Z.; Li, L.: Mechanism investigation and suppression of self-discharge in active electrolyte enhanced supercapacitors. *Energy Environ Sci* **2014**, *7*, 1750-1759.

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

Dans ce chapitre, il est question de traiter des principes de base des méthodes de préparation et d'analyse utilisées. Notamment, le titrage par Karl-Fisher et les mesures de viscosité sont traités dans la sous-section de l'analyse physicochimique. Les configurations électrochimiques en cellule et en solution sont détaillées dans la partie de montage et de préparation des méthodes électrochimiques. Finalement, les méthodes de caractérisation par l'électrochimie sont traitées à la section de l'électrochimie. Pour éviter la redondance, certaines parties ne sont pas décrites dans ce chapitre, mais les informations se trouvent au sein de la partie expérimentale des articles ou dans la partie des informations supplémentaires.

2.1. Analyses physicochimiques

2.1.1. Viscosité

La viscosité des liquides ioniques rédox sous forme pure est mesurée à l'aide du viscosimètre à piston oscillant pour les solutions pures à haute valeur de viscosité. Les viscosimètres à piston oscillant se basent sur le principe de déplacement d'un piston à travers l'échantillon à mesurer. Dans la chambre à échantillon thermostatée, un piston est émergé dans l'échantillon à mesurer. Lors de l'expérience, le piston est soumis à des oscillations et son déplacement est induit par un champ électromagnétique. Le temps de déplacement du piston dépend de la contrainte de cisaillement du liquide analysé. La détermination de la viscosité de l'échantillon est calculée en se basant sur le temps de déplacement du piston. Le schéma de la configuration du viscosimètre à piston oscillant est présenté à la Figure 2-1.

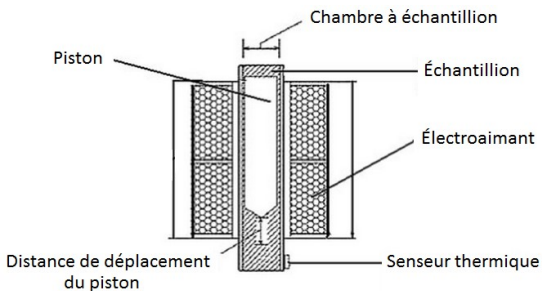


Figure 2-1. Viscosimètre à piston oscillant.^{1,2}

2.1.2. Titrage de Karl-Fisher

La présence de l'eau dans les échantillons constitue une impureté critique pour les mesures en électrochimie, notamment pour les mesures de conductivité et de viscosité. Il est bien connu en littérature que la présence d'eau dans une solution électrolytique telle qu'une fraction de masse de 10^{-4} (W_{H_2O}) peut affecter les valeurs de viscosité. De plus, il faut porter attention à l'entreposage des RILs afin d'éviter l'absorption de l'eau. De ce fait, il est primordial de quantifier la teneur d'eau en solution et à l'état pur. La détermination de l'eau peut être faite par titrimétrie ou coulométrie. La détermination par la méthode coulométrique est mieux adaptée pour les teneurs faibles d'eau allant jusqu'à l'ordre du mg/L.

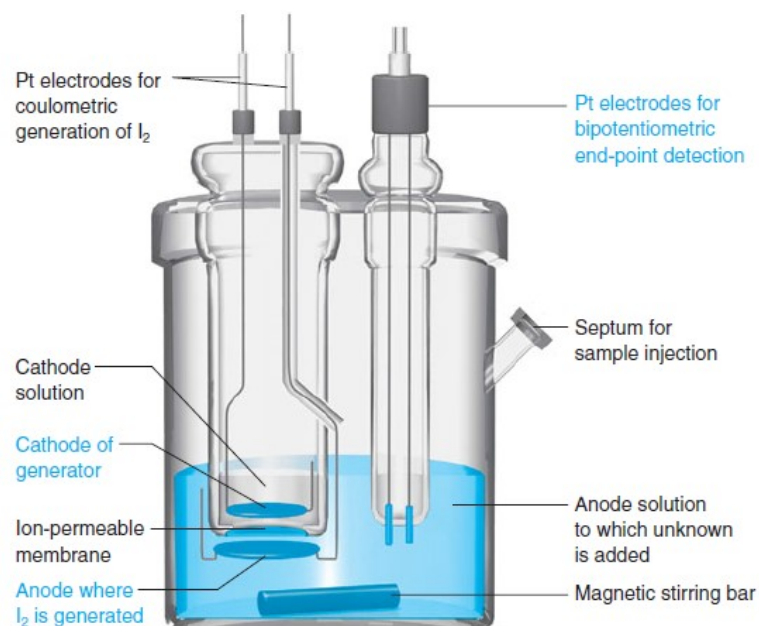
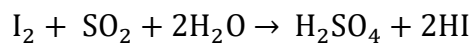
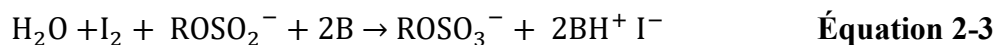
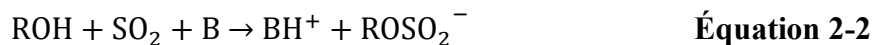


Figure 2-2. Cellule de mesure de Karl-Fisher, tirée de la référence³.

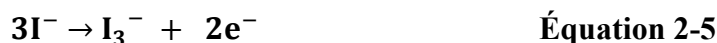
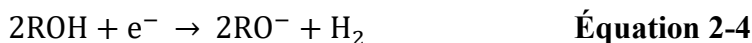
Le titrage coulométrique de Karl-Fisher est effectué dans une cellule similaire à celle présentée Figure 2-2. Selon ce montage, deux électrodes disques (du côté gauche de l'image) et une électrode à double point de platine (du côté droit de l'image) sont présentes. La quantification de l'eau dans l'échantillon se base sur une réaction d'oxydoréduction détaillée à l'Équation 2-1. Selon cette équation, l'eau est consommée par la présence de diiode (I_2). Comme I_2 est à l'état solide et le dioxyde de soufre (SO_2) est à l'état gazeux dans les conditions ambiantes; un mélange réactionnel est préparé avec l'utilisation d'un solvant polaire tel que le méthanol. Avec le mélange d'un alcool (ROH) comme solvant, du SO_2 , d'une base (B) et des ions I^- , le SO_2 réagit avec ROH selon l'Équation 2-2. Les bases typiques utilisées pour cette réaction sont l'imidazole et la diéthanolamine. La réaction résultant du titrage est explicitée par l'Équation 2-3. La présence d' I_2 est due à la réaction d'oxydation des ions I^- en solution par l'électrode en forme de disque. Les ions I^- sont convertis en I_2 avec l'échange de deux moles d'électrons, pour être consommée par la suite par une mole d'eau en présence de méthanol. La stœchiométrie de cette réaction peut être différente dans d'autre solvant.



Équation 2-1



Lors des mesures expérimentales, une solution test est injectée via le septum dans la cellule de Karl-Fisher. En présence d'eau, les réactions précédentes ont lieu jusqu'à la consommation totale de l'eau au point d'équivalence. La détection du point d'équivalence est faite par une méthode ampérostatique. Pour faire la détection du point d'équivalence, un courant constant (5 ou 10 μA) est appliqué aux bornes des électrodes à double point de platine. Ce courant est maintenu par un potentiel de part et d'autre des électrodes. En présence d'eau et en absence d' I_2 dans le mélange réactionnelle, un potentiel plus négatif a lieu. Ce potentiel donne lieu à une réduction du solvant dans le milieu réactionnel et produit un dégagement de H_2 selon la réaction de l'Équation 2-4. Une fois que l'eau est complètement consommée; la présence d' I_2 dans le milieu réactionnel redevient disponible, un plus faible potentiel est nécessaire pour maintenir le courant via la réaction décrite à l'Équation 2-5 et l'Équation 2-6. La variation du potentiel permet la mesure du point d'équivalence.



2.1.3. Résonance Magnétique nucléaire (RMN)

Les structures chimiques des liquides ioniques sont toutes confirmées par la spectroscopie RMN pour avoir la certitude sur le produit obtenu par la synthèse. La RMN est un phénomène où un noyau atomique dans un champ magnétique absorbe des radiations dans des fréquences de l'ordre des ondes radio. Cette perturbation donne lieu à l'absorption d'énergie des spins nucléaires et le déplacement vers un niveau d'énergie supérieur. Après l'absorption d'énergie, le retour vers le niveau d'énergie initial (inférieur) a lieu avec l'accompagnement de l'émission dans les radiofréquences (RF) (Figure 2-3).

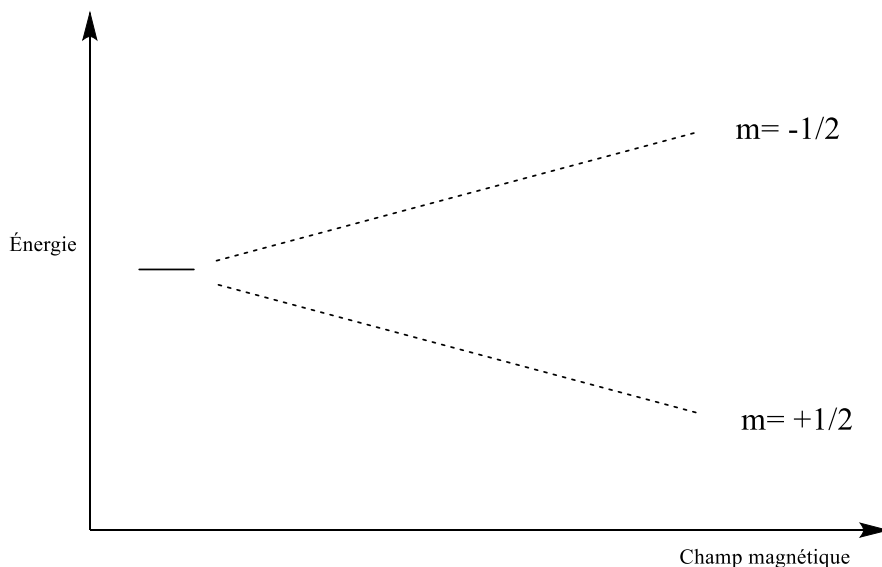


Figure 2-3. Le principe de base de la spectroscopie RMN avec les niveaux d'énergies des spins nucléaire, adaptée de la référence.

L'assignation des pics obtenue en RMN est représentée par les déplacements chimiques qui sont indiqués en premier sous forme de chiffre (unité ppm), suivi par la multiplicité des pics (S= singulet, D=doublet, T = triplet, Q= quadruplet, M= multiplet) et l'intégration en nombre de protons équivalents par la suite. Pour le spectre RMN à la Figure 2-4, les valeurs obtenue sont représentées comme suit : ^1H RMN (DMSO- d_6 , 300 MHz) : δ (ppm) = 1,3705 (T,3H),3,8478 (S,3H) , 4,1981 (Q,2H), 7,7626 (s,1H) , 7,8636 (S,1H), 9,3665 (S,1H).

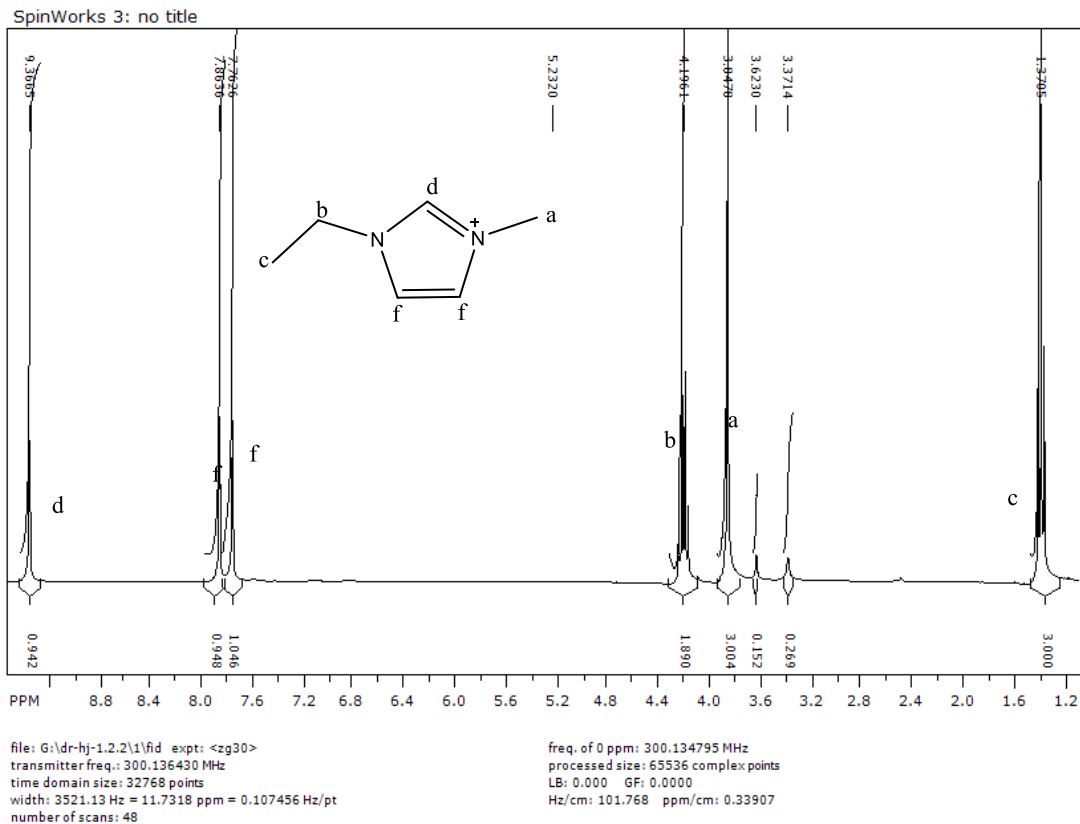


Figure 2-4. Spectre RMN du C₁C₂Im.

2.2. Montage et préparation des méthodes électrochimiques

2.2.1. En solution

Les analyses électrochimiques en solution ont été faites avec un système à trois électrodes utilisant une électrode de platine en tant que travail, une électrode quasi-référence d'argent et une électrode auxiliaire de platine. Ce système de trois électrodes est utilisé pour évaluer les propriétés électrochimiques des espèces électroactives en solution, telles que le coefficient de diffusion, le potentiel d'équilibre, les limites d'oxydation et réduction, la réversibilité...etc. La configuration de la cellule d'électrochimie est présentée à la Figure 2-5.

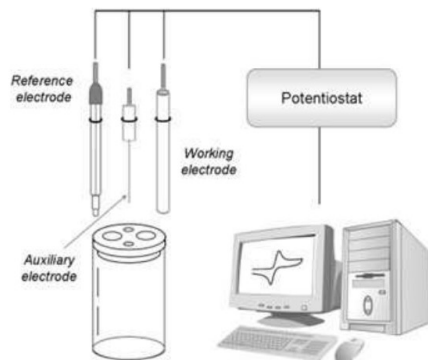


Figure 2-5. Configuration de la cellule avec 3 électrodes pour les mesures en solution, tirée de la référence ⁴.

2.2.2. Fabrication d'électrode

Le système de mesure en cellule utilise des électrodes à base de carbone. La fabrication des électrodes de carbone a été faite selon l'article de Bonnefoi.^{5,6} Un mélange de carbone actif, de noir d'acétylène, de graphite et de Polytetrafluoroethylene (PTFE) dans les proportions respectives de 80 : 7,5 : 7,5 : 5 % masse est utilisé. Le carbone actif utilisé est un carbone de grande surface spécifique (Black Pearls 2000 GP 3848). Le noir d'acétylène (Carbon Black acetylene 50 % compressed 99.9⁺ %) et le graphite (Graphite Timrez BNB AA-170) sont utilisés afin d'augmenter la conductivité des électrodes. Le liant utilisé est le PTFE. Avec ce mélange, un petit volume de quelque mL d'éthanol 95 % est ajouté pour en faire une pâte homogène. Cette pâte est ensuite roulée plusieurs fois sur une surface de verre pour en faire une pellicule unie et lisse. Cette pellicule (Figure 2-6C)) peut ensuite être recoupée selon les tailles spécifiques avec un emporte-pièce (Figure 2-6D)) en électrode avec une masse ou une épaisseur donnée. Les électrodes produites sont ensuite chauffées sous vide à 90°C. Les étapes de fabrication sont illustrées à la Figure 2-6.

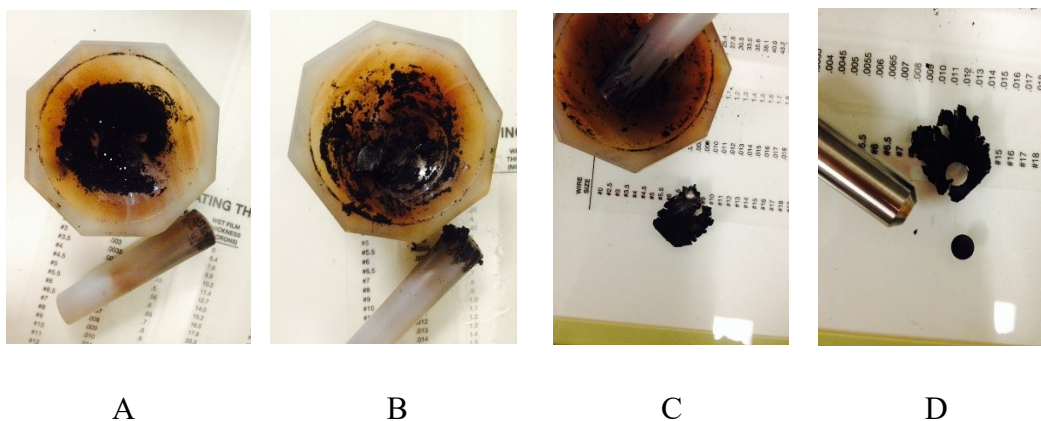


Figure 2-6. Les étapes de fabrication des électrodes A) mélange en poudre des composants, B) pâte formée avec éthanol 95% C) une électrode en forme de pellicule unie, D) une électrode utilisée dans les cellules Swagelok™.

2.2.3. En cellule

Les mesures en cellule sont des analyses qui essaient de simuler un vrai dispositif de stockage d'énergie afin de mieux comprendre les propriétés du système. Ces mesures sont faites en présence d'une cellule de type Swagelok™ telle que présentée à la Figure 2-7. Les cellules sont composées de deux électrodes de carbone, d'un séparateur en papier Kimwipes, de collecteurs de courant et de ressorts. Les électrodes de carbone permettent de maximiser la surface de contact et d'effectuer le transfert des réactions électrochimiques. Les séparateurs qui sont composés de 4 couches de papier, permettent d'éviter le contact entre les électrodes de travail et de faire un court-circuit lors des mesures. Pour la cellule à trois électrodes, un fil de platine est ajouté entre les couches de papier utilisé en tant que séparateurs. Cette troisième électrode permet de suivre la variation de potentiel de la cathode et de l'anode avec certitude.

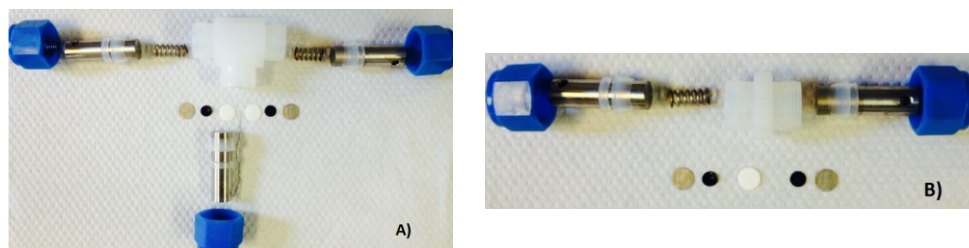


Figure 2-7. Configuration des cellules Swagelok™ à trois A) et deux (B) électrodes

2.3. Analyses électrochimiques

Les techniques électrochimiques utilisées dans ce mémoire sont, la voltampérométrie cyclique (CV) et les cycles de charges, décharges galvanostatiques (GCD) et la spectroscopie d'impédance (ESI). Les méthodes d'analyse électrochimique mentionnées se basent sur l'observation d'une réponse selon une perturbation donnée, elle peut être de façon continue ou alternative.

2.3.1. La voltampérométrie cyclique (CV)

La voltampérométrie cyclique (CV) est une méthode électrochimique très répandue pour les analyses en solution ou en cellule afin de caractériser les propriétés électrochimiques. Cette méthode d'analyse est basée sur l'observation du courant en fonction d'un balayage linéaire du potentiel en fonction du temps. Le balayage linéaire du potentiel se fait dans un intervalle fixé de potentiels et à une vitesse de balayage donnée selon le besoin de l'analyse. Une fois que le potentiel atteint la limite fixée par l'expérience, un balayage inverse est imposé (Figure 2-8 A)). L'ensemble de ces deux processus forme un cycle en CV. Lors des expériences électrochimiques, un cycle ou bien plusieurs cycles peuvent être effectués selon le besoin de l'étude. L'observation de la variation du courant en fonction des variations du potentiel est représentée par un voltampérogramme illustré à la Figure 2-8 B).

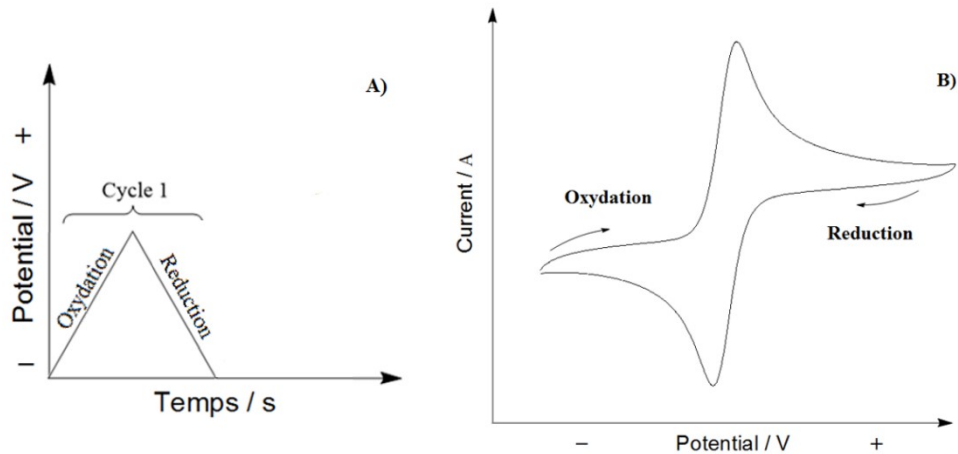


Figure 2-8. A) balayage linéaire du potentiel en CV, B) voltampérogramme correspondant

Les variations de potentiel s'accompagnent d'un changement des niveaux d'énergie des électrons à l'électrode. Selon le sens de balayage du potentiel, vers des valeurs plus positives ou plus négatives, les réactions d'oxydation ou de réduction ont lieu à l'interface de l'électrode. Lors du balayage vers des valeurs de potentiels négatifs, un électron passe de l'électrode vers une espèce électroactive en solution. De ce fait, une réduction de l'espèce électroactive se produit. Ce principe est aussi appliqué à la réaction d'oxydation avec une variation du potentiel vers des valeurs plus positives (Figure 2-9). L'augmentation du courant est due aux réactions électrochimiques ayant lieu à la surface des électrodes.

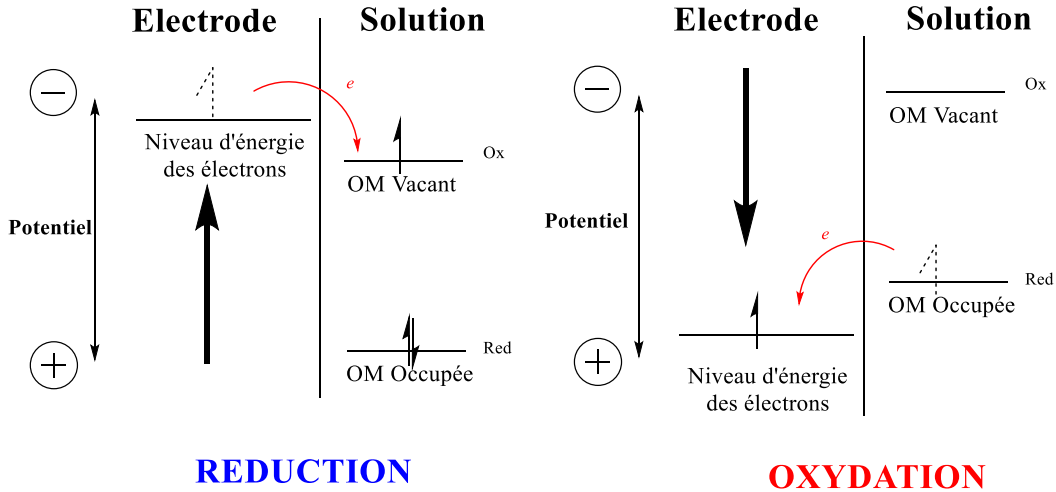


Figure 2-9. Réactions électrochimiques à l'interface de l'électrode-solution, adaptée de la référence⁷.

En présence de réactions électrochimiques, un courant faradique est mesuré. Dans les systèmes à 3 électrodes, le courant est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Le potentiel quant à lui est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode référence. Le voltampérogramme illustré à la Figure 2-8B) a une forme ressemblant à un bec de canard. Cette forme est obtenue suite aux différents processus ayant lieu en solution tels que le transfert et le transport de charge en solution (Figure 2-10). La variation du courant est le résultat des processus de transferts d'électrons à l'interface électrode-solution. Cependant, une fois que les espèces électroactives sont consommées par la réaction électrochimique, le courant se trouve limité par le processus de diffusion. Le processus de diffusion est un des processus du transport de masse. La migration et la convection peut aussi être présente, mais dans notre cas ces processus sont négligeables par l'ajout de sel support et des conditions expérimentales contrôlées, sans agitation ni gradient de température présent.

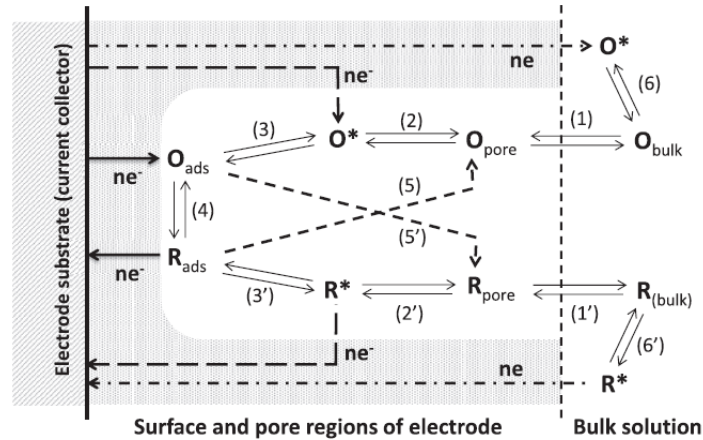


Figure 2-10. Processus de transport et de transfert de charge, tirée de la référence⁷.

L'utilisation du CV permet de recueillir plusieurs informations liées au système électrochimique dont : le coefficient de diffusion, le potentiel d'équilibre (E°), les limites anodiques-cathodiques et la réversibilité du système électrochimique. Le coefficient de diffusion est calculé grâce à l'équation de Randles-Sevcik (Équation 2-7). Selon cette équation, le courant (i_p) est proportionnel au nombre d'électrons échangés (n), à l'aire de l'électrode (A), à la concentration de la solution (C), à la racine carrée du coefficient de diffusion (D) et à la vitesse de balayage (v) du CV. Lorsque le graphique du courant (i_p) en fonction de la racine carrée des différentes vitesses de balayage est tracé, il est possible d'isoler le coefficient de diffusion à l'aide de la pente du graphique Figure 2-12 A).

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Équation 2-7}$$

Le potentiel d'équilibre (E°) est une mesure thermodynamique. C'est un point d'équilibre qui dicte la faisabilité de la réaction d'oxydation ou de réduction par rapport à d'autres réactions. Le potentiel d'équilibre (E°) d'une espèce électroactive est déterminé de façon expérimentale selon l'Équation 2-8 où les potentiels anodiques et cathodiques ($E_{p,a}$ et $E_{p,c}$) sont déterminés selon un voltampérogramme de la Figure 2-8 B).

$$\frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} = E^{\circ} \quad \text{Équation 2-8}$$

Les réactions électrochimiques dépendent de la thermodynamique, mais aussi de la cinétique. La limitation cinétique des processus de transport ou de transfert de charge va affecter la cinétique globale de la réaction. Lorsque la réaction globale est limitée par le transport d'ions, le système est considéré comme étant un réversible (Figure 2-11, a)). Lorsque le système se trouve limité cinétiquement par les processus de transfert de charge, le système est considéré comme étant quasi réversible ou non réversible Figure 2-11 b) c). Pour déterminer si un système est réversible, plusieurs critères doivent être respectés. Premièrement pour un système réversible, le ratio des pics de courant cathodique ($i_{p,c}$) et anodique ($i_{p,a}$) doit être équivalent à 1. Deuxièmement, la séparation des pics de potentiel doit respecter l'Équation 2-9 pour toutes les vitesses de balayage à 25 °C. Finalement, les courants de pic doivent respecter la loi de Randles-Sevcik comme illustré à la Figure 2-12 A) et C).

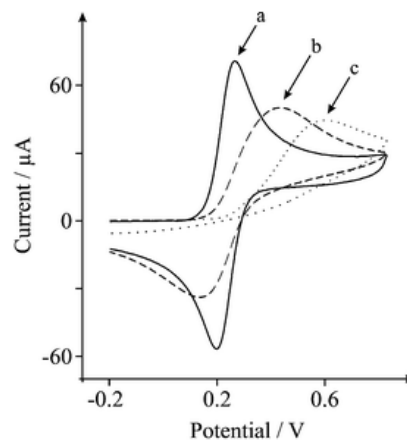


Figure 2-11. Système a) réversible, b) quasi-réversible et c) non réversible, tirée de la référence ⁸

$$E_{p.a} - E_{p.c} = \frac{59,1 \text{ mV}}{n} \quad \text{Équation 2-9}$$

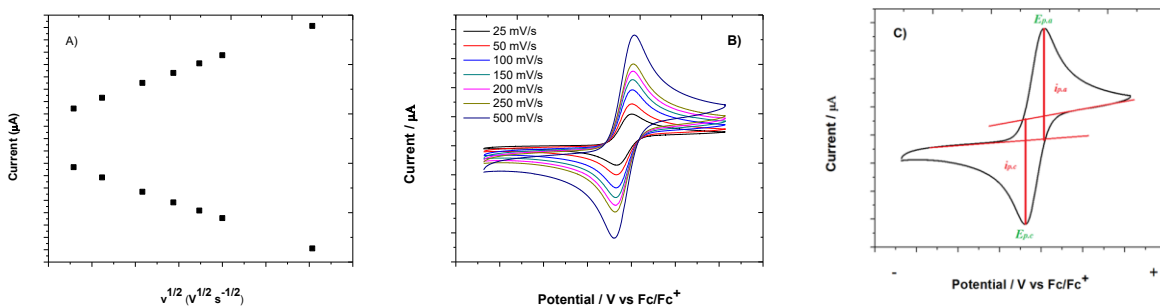


Figure 2-12. A) Graphique de Randles Sevcik, I_p en fonction de $V^{1/2}$ pour la détermination du coefficient de diffusion, B) voltampéromme avec différentes vitesses de balayage et C) voltampéromme et les paramètres électrochimiques

En plus des mesures en solution et la détermination de certaines propriétés électrochimiques, le CV peut aussi être utilisé pour la caractérisation en cellule telle que dans le cas des condensateurs. Les CV des condensateurs de double couche et des pseudocapaciteurs sont illustrés à la Figure 2-13 (le graphique du CV de ces deux systèmes sont expliqué à la section 1.2.3). Avec les mesures en CV, une idée de la stabilité électrochimique peut être déterminée avec les cyclages. De plus, les valeurs de capacitance sont aussi déterminées selon l'Équation 2-10, où (C) est la capacitance, (Q_{cv}) est la charge et (V) le voltage.

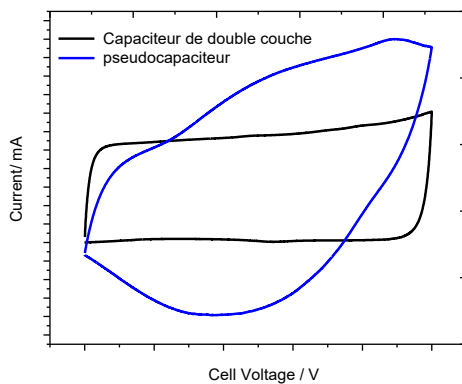


Figure 2-13. Voltampéromme des condensateurs de double couche et des pseudocapaciteurs.

$$C=Q_{cv} /V$$

Équation 2-10

2.3.2. Cycle de charge/décharge galvanostatique (GCD)

Avec le cyclage galvanostatique de charge décharge (GCD), un courant constant est appliqué au système électrochimique afin d'étudier la variation de potentiel dans un intervalle donné Figure 2-14 A). L'intervalle de potentiel de balayage est souvent imposée selon les limites oxydatives et réductrices des molécules présentes en solution analysée (incluant le solvant) afin d'éviter la décomposition de celle-ci. La décomposition de la solution peut affecter la stabilité du système et peut être déterminée à partir des cyclages en GCD Figure 2-14 B). Avec les courbes de charge décharge, plusieurs paramètres de la cellule peuvent être déterminés, notamment la résistance du système, la réversibilité des processus, la capacité, la durée de vie, l'efficacité coulombique et aussi la vitesse de l'autodécharge.

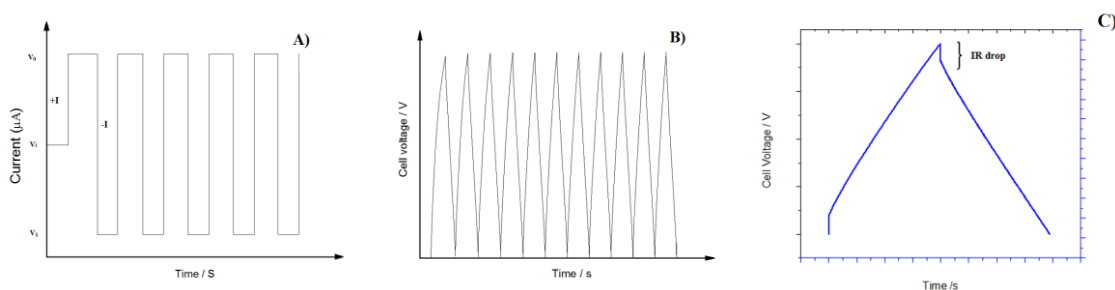


Figure 2-14. Galvanostatique de charge décharge (GCD) avec A) la variation du courant en fonction du temps, B) les cyclages multiples et C) courbe de charge décharge.

La charge (Q) dans un système capacitif peut être calculée selon l'Équation 2-11 à partir des courbes de GCD avec le temps (t) et le courant fixe lors des mesures (I). Cette mesure peut également être faite à partir du voltampérogramme en intégrant l'aire sous la courbe ce qui reviendrait à multiplier le temps et le courant ensemble. Pour calculer la capacité (C), l'équation 2-12 est utilisée, ou la charge (Q) est divisée par la différence de potentiel imposée au système ($\Delta V= V_{\max}-V_{\min}$). Cette mesure est donnée en farad (f) correspondant à des coulombs (C) par volt (V). À partir de la capacité, plusieurs critères de performance de la cellule peuvent être définis telles la puissance (P) et l'énergie (E)

selon l'Équation 2-13 et l'Équation 2-14 (ESR représente la résistance équivalente en série, cette valeur est déterminée à partir de la chute ohmique des courbes de GCD Figure 2-14). Pour évaluer l'efficacité d'un dispositif, l'efficacité coulombique est souvent calculée. Cette mesure permet d'évaluer le rapport d'énergies lors de la charge versus la décharge. Cette mesure est calculée selon l'Équation 2-15.

$$Q = I \times t \quad \text{Équation 2-11}$$

$$C = Q / \Delta V \quad \text{Équation 2-12}$$

$$E = \frac{C \times V^2}{2} \quad \text{Équation 2-13}$$

$$P = \frac{V^2}{4 \times ESR} \quad \text{Équation 2-14}$$

$$CE(\%) = \frac{Q_{\text{discharge}}}{Q_{\text{charge}}} \times 100 \quad \text{Équation 2-15}$$

Dans les supercondensateurs, il y a différentes possibilités de systèmes tels que les pseudocapaciteurs avec une dominance capacitive (Figure 2-15 A)) et les pseudocapaciteurs avec une dominance faradique (batterie) (Figure 2-15 B)). Dans le cas où le système est dominé par un mécanisme faradique, la courbe de charge et décharge ressemble davantage à la Figure 2-16 A) et dans le cas d'un système plus capacitif, la courbe de GCD ressemble à la Figure 2-16 B).

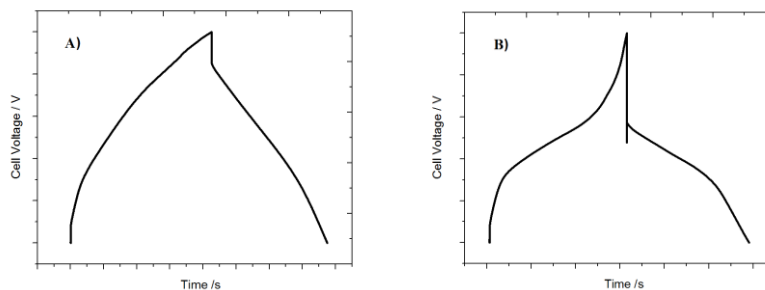


Figure 2-15. Courbe de charge décharge avec les propriétés typiquement de A) pseudocapaciteur avec une dominance capacitive et B) pseudocapaciteur avec une dominance batterie.

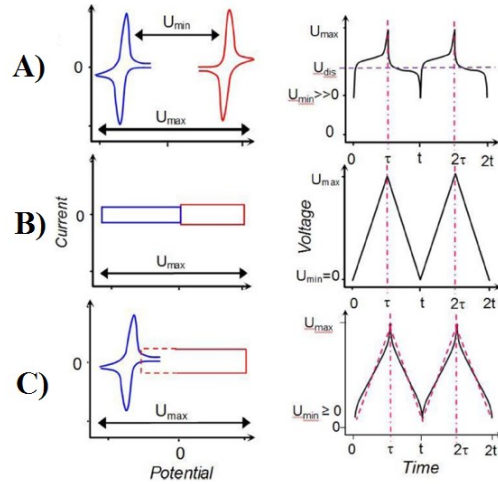


Figure 2-16. Analyse de différentes courbes de GCD pour le système A) purement batterie B) purement capacitif et C) pseudocapacitance, tirée de la référence ⁷.

Le calcul des paramètres de la cellule varie selon les dominantes du système électrochimique. En effet, l'application de l'Équation 2-12 n'est plus juste lorsque le système a une dominance des propriétés de batterie. Dans le cas où la courbe GCD n'est plus linéaire, le concept de la capacitance ne doit pas être appliqué. Un exemple est démontré dans l'article d'Akinwolema et al.⁷ où deux courbes de GCD avec la même variation en temps et en potentiel auront la même capacitance calculée selon l'Équation 2-12. Dans ce cas, il est plus juste de comparer l'énergie aux lieux de capacitance. L'énergie du système est déterminée selon l'Équation 2-16.

$$E = \int_{V_{min}}^{V_{max}} I dV = I \int_{t=0}^{t=t} V(t) dt \quad \text{Équation 2-16}$$

Pour mieux comprendre les systèmes de pseudocapacitance et la provenance des contributions capacitives et faradiques, les courbes GCD sont mesurées avec un système à trois électrodes où la troisième électrode joue le rôle de référence. Dans ce système de mesure, la variation de potentiel de chacune des électrodes est déterminée avec certitude. Avec les mesures à trois électrodes, la symétrie de la cellule est aussi déterminée. Une courbe de GCD à trois électrodes est présentée à la Figure 2-17. Ce graphique illustre une cellule asymétrique avec une plus grande contribution des processus capacitifs à l'électrode négative.

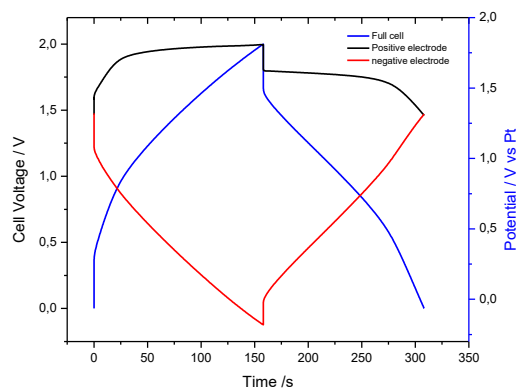


Figure 2-17. Courbe de GCD d'une cellule à trois électrodes

En plus de la caractérisation de la cellule, la vitesse de l'autodécharge peut être analysée avec les courbes de GCD. Dans ce cas, le potentiel de la cellule est mesuré après une pleine charge sans application du courant comme le démontre la Figure 2-18. Une plus rapide décharge du potentiel démontre une perte rapide de l'énergie du système. Dans le cas des pseudocapaciteurs avec électrolyte électroactif, l'autodécharge est souvent plus rapide que dans le cas des condensateurs de double couche en raison des processus de diffusion des espèces en solution.

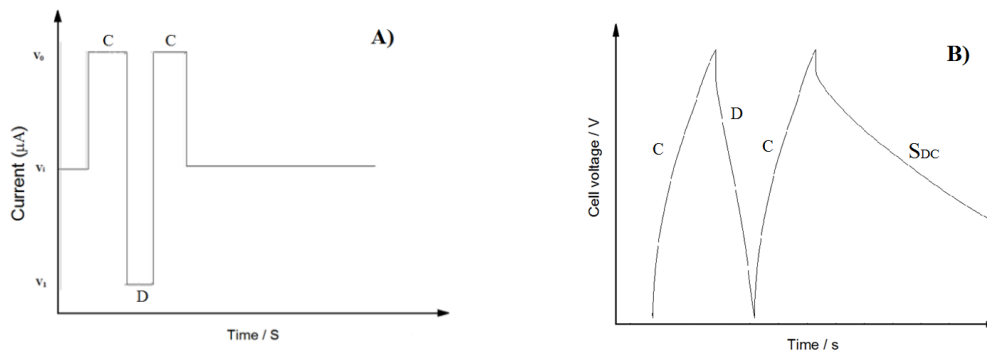


Figure 2-18. A) Programmation de courant pour l'autodécharge et B) courbe d'autodécharge en GCD.

2.3.3. Spectroscopie d'impédance (EIS)

La spectroscopie d'impédance (EIS) est une méthode pour la caractérisation de plusieurs paramètres électrochimiques dans un système selon une fréquence du balayage. Avec l'EIS, la modélisation du système électrochimique en circuit électrique équivalent (circuit de Randles) permet de déduire les valeurs de résistance, de capacitance, ainsi que les processus cinétiques de transfert et transport. Dans le cadre de ce mémoire, l'impédance est utilisée pour évaluer la conductivité des solutions de liquides ioniques à l'état pur.

La mesure de l'impédance d'un système électrochimique est généralement associée à un circuit équivalent. Les circuits d'équivalence sont obtenus par corrélation empirique du spectre d'impédance (à l'aide de programme informatique tel que Zview). Les circuits peuvent être composés de composante simple, avec une résistance ou une capacitance en circuit parallèle ou en série, ou de nature complexe avec plusieurs composantes. Dans le cas d'une réaction chimique à l'interface de l'électrode/solution, un modèle de circuit est souvent utilisé. Celui-ci est appelé circuit de Randles (Figure 2-19). Selon le circuit de Randle, les composantes telles que les résistances (résistance de la solution R_s et résistance de transfert de charge R_{tc}), les capacités (capacité de double couche C_{dl}) et la diffusion (coefficient de Warburg Z_w) peuvent s'y retrouver.

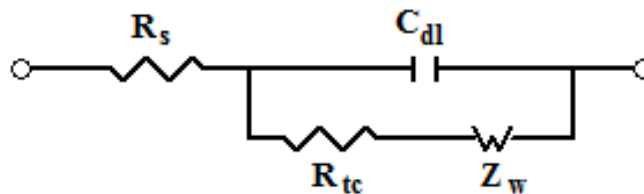


Figure 2-19. Circuit de Randles

La spectroscopie d'impédance, contrairement à d'autres techniques d'analyse électrochimiques, utilise une perturbation de potentiel alternatif. De ce fait, elle est appelée «AC impedance ». Une perturbation du potentiel près de l'équilibre dans une zone où la relation entre le courant et le potentiel est linéaire est imposée lors des mesures (Figure 2-20 A)). En règle générale, une perturbation d'un système hors de son état d'équilibre donne

lieu à la présence de phénomènes de transport et de transfert des espèces électroactives en solution ce qui est à la base des processus électrochimiques. Lors d'une perturbation de potentiel alternatif, une réponse sinusoïdale est produite pour les mesures de courant (Figure 2-20 B)) avec l'accompagnement de déphasage et une différence d'amplitude par rapport au signal initial du potentiel (Figure 2-21).

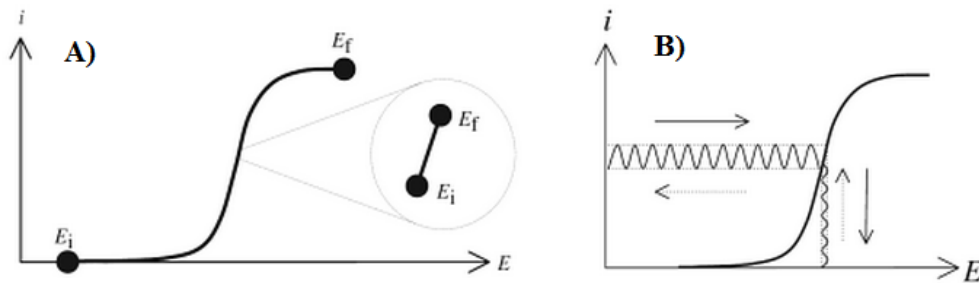


Figure 2-20. Principe de l'analyse en ESI A) graphique du courant en fonction du potentiel et B) perturbation du système avec le potentiel alternatif.

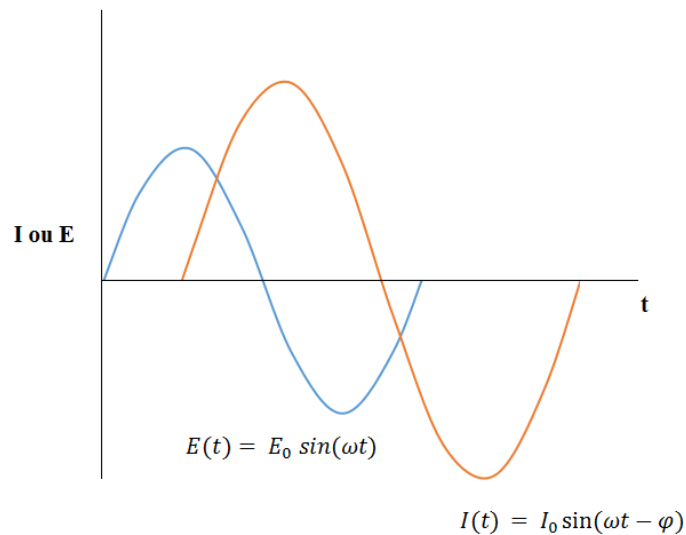


Figure 2-21. Signal sinusoidal en courant (orange) et en potentiel (bleu)

Les équations décrivant le courant ($I(t)$) et le potentiel sinusoïdal ($E(t)$) sont représentées selon l'Équation 2-17 et l'Équation 2-18, où I_0 et E_0 sont respectivement l'amplitude initiale du courant et le potentiel, ω est la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f$) et φ représente le déphasage.

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t - \varphi) \quad \text{Équation 2-17}$$

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad \text{Équation 2-18}$$

Les systèmes électrochimique sont souvent composés de plusieurs éléments tels que la capacitance et la résistance placée en série ou en parallèle (le circuit de Randles). Avec un système qui est composé de résistances et de capacitances, la résistance prend des valeurs réelles ($Z=R$) et la capacitance des valeurs imaginaires ($Z= -jX_c$) selon la convention mathématique établie. La relation entre le potentiel et le courant peut être exprimée selon l'Équation 2-19 avec Z étant défini comme la somme de toutes les résistances et capacitances du système (Équation 2-20). La combinaison en série ou en parallèle des éléments se calcule de façon similaire à un circuit électronique. En série, la somme totale des impédances est calculée. Dans le cas de systèmes en parallèle, l'inverse de l'impédance est égal à l'inverse de toutes les composantes d'impédance en parallèle (Figure 2-22).

$$\vec{E} = Z\vec{I} \quad \text{Équation 2-19}$$

$$Z = \sum R + j \sum X_c = Z_{re} + jZ_{im} \quad \text{Équation 2-20}$$

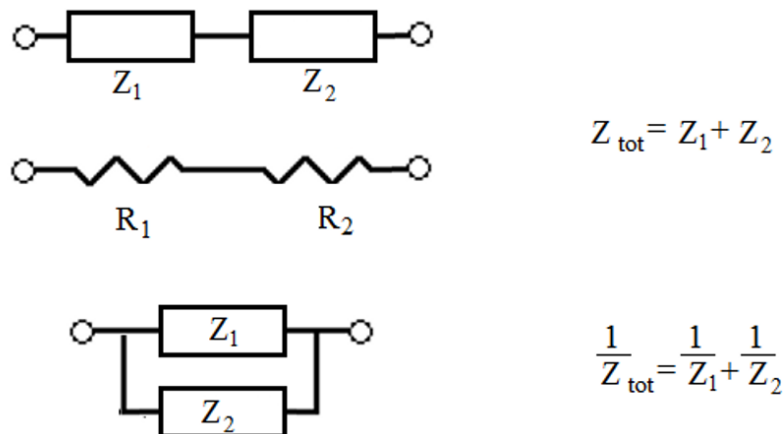


Figure 2-22. Calcul des différentes composantes de circuit en impédance

Les résultats expérimentaux obtenus en impédance sont représentés à partir du diagramme de Nyquist où l'axe des x représente les réelles ($Z_{Re} / \Omega \text{ cm}^{-1}$) et l'axe des y les imaginaires ($-Z_{Im} / \Omega \text{ cm}^{-1}$). Les diagrammes de Nyquist dépendent des circuits électriques

et donc des composants en capacitance ou en résistance liés en série ou en parallèle. Le diagramme de Nyquist est obtenu en calculant les équations mathématiques dont la démonstration ne se fera pas ici. Les paramètres tels que la résistance de la solution, la résistance au transfert de charge peuvent être calculés avec les graphiques de Nyquist correspondants. Quelques graphiques de Nyquist sont présentés à la Figure 2-23.

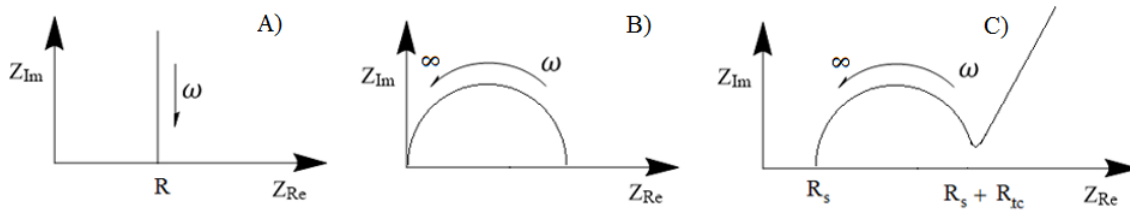


Figure 2-23. Graphiques de Nyquist pour différents circuits électroniques, A) circuit en série de capacitance et de résistance B) circuit en parallèle de capacitance et de résistance et C) Circuit de Randle.

Le calcul de la conductivité peut être fait à partir des mesures d'impédance notamment avec la valeur obtenue pour la résistance de la solution (R_s). En présence d'une cellule de mesure thermostatée, les mesures d'impédance sont effectuées à l'aide de deux électrodes de platine. Les électrodes de platine sont d'excellents catalyseurs de réactions chimiques. De ce fait, la résistance au transfert de charge est négligeable dans ces systèmes. La pente des courbes impédances est généralement utilisée pour calculer la valeur de résistance de la solution. La relation entre la conductivité et la résistance est résumé à l'Équation 2-21 où σ est la conductivité ($S\ m^{-1}$), R est la résistance, S est un la surface des électrodes et l est la distance entre les électrodes. Pour évaluer la valeur de cette constante de cellule, on utilise une solution standard de conductivité connue. La solution standard utilisée est une solution de KCl à 0,117 M ayant une conductivité de $15,00\ mS\ cm^{-1}$ à $25^\circ C$. Dans le cas des liquides ioniques, il est connu dans la littérature qu'ils ont un comportement fragile (Figure 2-24).⁹ De ce fait, ils n'obéissent pas à l'équation d'Arrhenius, mais plutôt à la relation Vogel-Tamman-Fulcher (VFT) (l'Équation 2-22). Deux formes de l'équation VFT sont trouvées dans la littérature : $\sigma_T = \sigma_0 \exp(-B/(T-T_0))$ et $\sigma = \sigma_0 \exp(-B/(T-T_0))$. Nous utiliserons la seconde qui est communément utilisée pour décrire les liquides ioniques.

$$\sigma = \frac{l}{RS} \quad \text{Équation 2-21}$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-B}{T-T_0}\right) \quad \text{Équation 2-22}$$

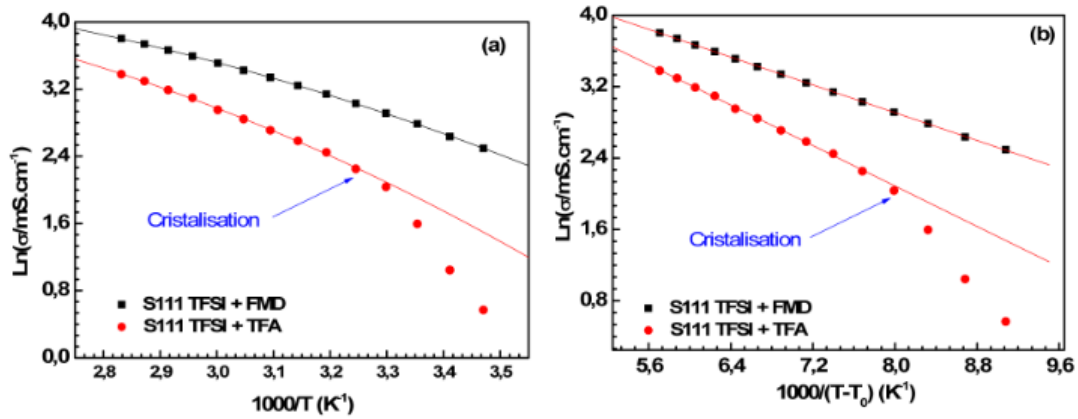


Figure 2-24. A) Graphique d'Arrhenius et B) graphique VFT, pour la conductivité de trimethylsulfonium bis[(trifluorométhyl) sulfonyle]imide (S111 TFSI) en présence de trifluoroéthylacétamide (TFA) ou formamide (FMD) en proportion équivalente avec 1M de LiTFSI, tirée de la référence¹⁰

Référence

- (1) Gupta, S. V.: *Viscometry for Liquids: Calibration of Viscometers*; Springer International Publishing, 2014.
- (2) Direct industry. PAC Piston Viscometer. <http://www.directindustry.com/prod/pac/product-9054-951833.html> (accessed 11 Nov,2015).
- (3) Harris, D. C.: *Quantitative Chemical Analysis*; W. H. Freeman, 2010.
- (4) Álvarez-Lueje, A.; Pérez, M.; Zapata, C.: *Electrochemical Methods for the In Vitro Assessment of Drug Metabolism*, 2012.
- (5) Le Comte, A.; Chhin, D.; Gagnon, A.; Retoux, R.; Brousse, T.; Belanger, D.: Spontaneous grafting of 9,10-phenanthrenequinone on porous carbon as an active electrode material in an electrochemical capacitor in an alkaline electrolyte. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6146-6156.
- (6) Bonnefoi, L.; Simon, P.; Fauvarque, J. F.; Sarrazin, C.; Sarrau, J. F.; Dugast, A.: Electrode compositions for carbon power supercapacitors. *J. Power Sources* **1999**, *80*, 149-155.
- (7) Akinwolemiwa, B.; Peng, C.; Chen, G. Z.: Redox Electrolytes in Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A5054-A5059.
- (8) Brownson, D. A. C.; Kampouris, D. K.; Banks, C. E.: Graphene electrochemistry: fundamental concepts through to prominent applications. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6944-6976.
- (9) Xu, W.; Cooper, E. I.; Angell, C. A.: Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6170-6178.
- (10) Baokou, X.; Anouti, M.: Physical Properties of a New Deep Eutectic Solvent Based on a Sulfonium Ionic Liquid as a Suitable Electrolyte for Electric Double-Layer Capacitors. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 970-979.

Chapitre 3: Electrochemical and physicochemical properties of redox ionic liquids using electroactive anions: influence of alkylimidazolium chain length

Ce chapitre présente les résultats d'une étude sur l'influence de la symétrie et des longueurs de chaîne alkyl du cation aux propriétés électrochimiques et physicochimiques des liquides ioniques redox à base de ferrocenyl.

Ce chapitre a été rédigé sous la forme d'un article scientifique qui a été publié au périodique

Electrochimica Acta, Volume 200 (2016) Pages 283-289

Il est reproduit ici intégralement, incluant la section Supporting Information

Electrochemical and physicochemical properties of redox ionic liquids using
electroactive anions: influence of alkyimidazolium chain length

Han Jin Xie, Bruno Gélinas and Dominic Rochefort^{1}*

Département de chimie, Université de Montréal, CP6128 Succ. Centre-Ville, Montréal,
Québec, Canada H3C 3J7

*Corresponding author: Tél: +1-514-343-6733, Fax: +1-514-343-7586

¹Member of the International Society for Electrochemistry

3.1. Abstract

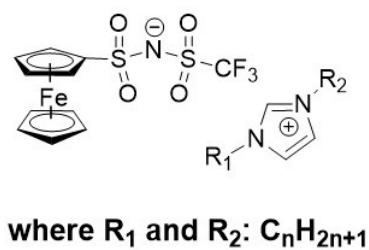
Ferrocenylsulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)imide [FcNTf] is reported as a redox anionic species used to obtain an electroactive ionic liquid with a typical alkylimidazolium cation. Here, several of these redox ionic liquids (RILs) were prepared by combining FcNTf with alkylimidazolium cations in order to understand the influence of symmetry and alkyl chain length on the RIL system. The physicochemical and electrochemical properties are characterized for [C_xC_yIm][FcNTf], where x and y were varied between 1 and 8, both in the pure, undiluted state and in solutions of acetonitrile. In pure form, the ionic conductivity of [C_xC_yIm][FcNTf] was found to range between 0.22 and 0.42 mS cm⁻¹ at 60 °C, and the alkyl chain length was found to have a similar effect on viscosity as in conventional imidazolium-NTf₂ ionic liquids. While an increase in alkyl chain length increases viscosity and decreases mass transport, it was found to have no effect on the redox potential of the ferrocene center. The cyclic voltammetry of [C_xC_yIm][FcNTf] solutions diluted in acetonitrile exhibited behavior which depends on concentration and on the presence of a supporting electrolyte. At concentrations above 50 wt.% and in the absence of any supporting electrolyte, the electroactive anion was found to deposit as a dense film on the electrode upon oxidation. This behavior is linked to formation of Fc⁺NTf⁻ zwitterions, which accumulates in the double-layer and precipitates on the electrode surface. This study also investigates the electrochemical properties of film deposition.

3.2. Introduction

Ionic liquids (ILs) are composed entirely of ions and present a melting point below 100°C.^{1,2} Their potential application in the field of electrochemistry is very attractive due to the potential – depending on the selected ion – to obtain liquid phases with a low vapour pressure, good thermal and chemical stability, good ionic conductivity, and a large electrochemical window of stability. Ionic liquids become increasingly appealing when considering the numerous possibilities for structure modification and ion combinations. The incorporation of functional groups on the cation or anion structure can be used in order to accomplish specific tasks for a specific application.³⁻⁵ The use of redox-active ionic liquids (RILs) is increasingly prevalent in the literature for fundamental studies on electron transfer in concentrated phases as well as for application in energy storage devices. Redox ionic liquids may be considered intrinsically electroactive with the presence of redox-active counter-ions. Examples of RILs include iodide-based ([I]),⁶⁻⁸ metal complexes based on ([Ru],[Co],[Fe])^{9,10} and metallocenium¹¹ or viologen ([C₄VC₇])¹² -based counter ions. Additionally, ILs may be made electroactive by grafting a redox functional group on a common cation or anion structure. Functional groups such as ferrocenyl (Fc),¹³⁻²¹ 2,5-di-tert-butyl-1,4-dimethoxybenzene (DDB),²² TEMPO,^{23,24} and metal complexes^{25,26} have been reported in the literature. Redox ionic liquids could replace traditional redox systems which are used in several electrochemical applications to transfer electrons in homogeneous or heterogeneous reactions. Related to energy storage and conversion RIL can increase the specific energy in pseudocapacitors,^{6,27} achieve internal electron transfer in dye-sensitized solar cells^{8,23} and act as redox shuttles in lithium-ion batteries to prevent cathode over-oxidation^{15,28}.

Designing redox-active ILs with improved properties is required to achieve an application in this area, but insufficient fundamental understanding of the relationship between various structure properties is currently impeding progress. While most examples of RILs were obtained through modification of the cation, our group reported on the first example of anion modification with ferrocene in order to generate an electroactive ionic liquid. A ferrocenylsulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)imide anion (FcNTf)¹⁴ was combined with 1-butyl-3-methylimidazolium, and the resulting RIL's physicochemical and electrochemical properties were discussed in a previous paper. Since only one cation was used in the aforementioned study, the effect of its structure on the ionic liquid's properties was not established. Systematic studies of the effect of structural modifications of the cation in conventional ionic liquids have been previously reported, for example by Watanabe.^{29,30} In this study, we wish to determine the role of the imidazolium alkyl's chain length on the transport and electrochemical properties of electroactive ionic liquids employing a redox anion.

To do so, seven different RILs were prepared based on the ferrocenylsulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)imide anion (FcNTf) and imidazolium cation (C_xC_yIm). Their structures are presented in Figure 3-1. The effect of alkyl chain length and symmetry on the imidazolium was investigated for all cation structures, and viscosity, conductivity and redox properties were measured for the RIL, in pure form as well as in acetonitrile solutions. These properties were compared with conventional, unmodified IL systems found in the literature. Results of cyclic voltammetry experiments on the RIL at high concentrations are discussed to provide additional data on the electrochemistry of these redox liquid phases.



Asymmetric			Symmetric		
Abbreviations	R_1	R_2	Abbreviations	R_1	R_2
C_1C_2Im	CH_3	C_2H_5	C_1C_1Im	CH_3	CH_3
C_1C_4Im	CH_3	C_4H_9	C_2C_2Im	C_2H_5	C_2H_5
C_1C_8Im	CH_3	C_8H_{17}	C_4C_4Im	C_4H_9	C_4H_9
			C_8C_8Im	C_8H_{17}	C_8H_{17}

Figure 3-1. General structure of $[C_xC_xIM][FcNTf]$ with cation structure variations and abbreviations.

3.3. Experimental section

3.3.1. Materials

All reagents and precursor chemicals were obtained from Sigma-Aldrich unless otherwise stated, and all solvents were obtained from Fisher. The trifluoromethanesulfonamide was ordered from Synquest Laboratories. All products were used as received.

3.3.2. Synthesis of RILS

Synthesis of the redox anion ferrocenylsulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)imide (FcNTf) was performed in accordance with a method published earlier.¹⁴ All alkyimidazolium cations were prepared following established procedures, and detailed synthetic steps for the imidazolium cations [C₁C₂Im], [C₄C₄Im], [C₂C₂Im] and [C₁C₈Im] are provided in Figure 3.S-1B.³¹ In short, a solution of the corresponding alkyimidazole and alkylhalides was mixed in an acetonitrile solution. The resulting reaction product was washed with ethyl ether and the final product dried under vacuum at 75 °C before characterization (yield: 98%). For the synthesis of [C₁C₁Im] and [C₈C₈Im], a different procedure (Figure 3.S-1C) was used due to a low reaction yield of pathway B and some difficulty in eliminating impurities from the final product. In this case, sodium imidazolate was added to a 10 ml of THF solution. Two molar equivalents of alkyl halide (1-iodomethane, bromooctane) were then added to the mixture. The mixture was maintained under reflux for four hours. The resulting substance was washed with THF, followed by

dichloromethane and diethyl ether (yields: 67% and 99%). The final steps in RIL synthesis consisted of a recombination reaction of cation and redox anion from the metathesis reaction with NaFcNTf dissolved in water, carried out in an ultrasonic bath for two hours (Figure 3.S-1D). This step was followed by intensive washing with water to eliminate the sodium halide salt. The RILs were dried overnight under vacuum and stored in the glove box for further analysis. Following this drying step, the resulting water concentration in undiluted RIL was found at 144 ppm for [C₁C₂Im][FcNTf] and 170 ppm for the [C₁C₄Im][FcNTf]. These values are similar to those reported for vacuum-dried unmodified ionic liquids.³²

3.3.3. Characterization

All synthesized compounds were characterized by ¹H, ¹³C and ¹⁹F NMR on a Bruker ADVANCE 300 MHz spectrometer at room temperature and by mass spectrometry (MS) on an Agilent ESI-LC-MSD TOF. Elemental analysis was performed on an EAS 1108 apparatus from Fisons Instruments SPA. Detailed results of this characterization are provided in the supporting information. The presence of water in IL was determined through coulometric Karl Fisher titration (Mettler Toledo Coulometric KI Titrator). The determination of *w*_{H₂O} was performed three times for each sample. The density measurement was made through a very simple method with an electronic balance (Mettler Toledo XS105 Dual Range) and a 1 ml syringe. The viscosity values were obtained by a viscometer from Cambridge Applied Systems between 50 °C and 80 °C, at temperature intervals of 4 °C. Thermal properties were obtained by DSC analysis on a TA Q2000. Two heating cycles were done on each RIL with a scan rate of 1 °C min⁻¹ at temperatures

ranging $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. The ionic conductivity was measured by AC impedance using a Parstat 2273 potentiostat from Princeton Applied Research, with a flow conductivity Orion (018012) cell composed of two platinized Pt electrodes that were calibrated daily with a standard solution of 0.117 M KCl (0.015 S cm^{-1} at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$). The measurement was carried out from 1 MHz to 1 Hz at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, at temperature intervals of $4\text{ }^{\circ}\text{C}$. A BioLogic SP-50 potentiostat was used for cyclic voltammetry (CV) and AC impedance measurements, using a three-electrode setup composed of a silver wire quasi-reference electrode, a Pt wire counter electrode, and a platinum disk working electrode with a surface area of 0.0194 cm^2 . All RILs were diluted in acetonitrile solution with 1 M TBAP and the total volume of solution in the cell for each experiment was about 1.5 mL . All potentials are reported to the mid-point potential of the ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc^+) redox couple which was determined separately in the given electrolyte.

3.4. Results and discussion

3.4.1. Physicochemical properties of RILs based on FcNTf

The thermal properties of the RILs obtained by DSC analysis (see curves in Figure 3.S-2) are summarized in Table 3-1. An endothermic peak ascribed to the melting point (T_m) is observed for all RILs, but only upon the first heating cycle. No exothermic peaks corresponding to crystallization temperature (T_{cr}) are seen at a $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ rate due to slow crystallization kinetics, which is a common behavior of ionic liquids. Such slow kinetics are caused by the asymmetric structure of the FcNTf anion moiety and the high viscosity of RILs. All FcNTf-based RILs are solids at room temperature; however, they are frequently found in a super-cooled state for several days at ambient conditions prior to crystallization¹⁴, thus permitting cyclic voltammetry experiments on the pure phase (see Section 3.4.2). For all cooling cycles, a glassy transition temperature (T_g) of similar value is observed, despite different cooling cycles. Common ILs generally tend to form a glass state rather than a crystalline state upon cooling. This is due to low energy gain in crystal formation rather than a loss of entropy,³³⁻³⁵ which often leads to observation of a T_g instead of a T_{cr} . In Table 3-1, a decreasing T_m is observed along with an increasing alkyl side chain length on imidazolium, due to larger cation size and increased interactions between the chains. Furthermore, linear alkyl substituents on the cation may also generate multiple rotation degrees of freedom, which also contribute to a lower T_m value.³⁶ The variance in T_m along with alkyl side chain for RILs follows a tendency similar to the one observed with common redox ILs.²⁹ No clear trend may be established as a function of chain length symmetry on the cation structure. The presence of a symmetrical structure generally

provides more efficient ion–ion packing - and thus a higher crystalline order - and increases T_m . For the systems studied, symmetry has a limited influence over columbic attraction, which appears to be the dominant force. In comparison with conventional unmodified ionic liquids, the physicochemical properties of RILs showed an increase of T_m and T_g , likely due to additional π - π intermolecular interactions between ferrocene units between the FcNTf anions. The DSC analysis of $[C_1C_8Im][FcNTf]$ and $[C_8C_8Im][FcNTf]$ showed no T_m and T_g due to their super cooled state within the temperature range measured. Density values are also listed in Table 3-1 for all RILs except $[C_1C_1Im][FcNTf]$ which is in a solid form at room temperature. A decrease in density with an increased cation size and decreased symmetry are observed.^{37,38} This tendency is typical for common imidazolium-based ILs and results from less densely-packed ions.³⁹⁻⁴¹

Table 3-1. Physicochemical properties of $[C_xC_xIm][FcNTf]$ and its corresponding common IL. The values in italic are from other sources (see footnote)

RILs [FcNTf]	T_m /°C	T_g /°C	Density/g cm ⁻³ (20 °C)	ILs [NTf ₂]	T_m /°C	T_g /°C	Density/g cm ⁻³ (20 °C)
C_1C_1Im	89.2	-23.47	-	$C_1C_1Im^b$	26	-	<i>1.57</i>
C_1C_2Im	64.7	-32.54	1.53	$C_1C_2Im^b$	-18	-87	<i>1.53</i>
C_2C_2Im	58.1	-34.57	1.42	$C_2C_2Im^{c,d}$	-11	-	<i>1.47</i>
C_1C_4Im	55.2	-36.20	1.51	$C_1C_4Im^b$	-3	-87	<i>1.44</i>
C_4C_4Im	51.0	-38.64	1.35	C_4C_4Im	-	-	-
C_1C_8Im	-	-	1.39	$C_1C_8Im^b$	-	-80	<i>1.33</i>
C_8C_8Im	-	-	1.28	C_8C_8Im	-	-	-

^bWatanabe and co-worker²⁹, ^cAndrzej and co-wokers⁴², ^dGardas and co-workers⁴³.

3.4.2. Ionic conductivity of undiluted RILs

Next, the ionic conductivity and electrochemical response of the pure redox ionic liquid phases were studied to provide a better understanding of the cation's impact on RIL properties. The ionic conductivity of pure RILs, as measured by impedance spectroscopy, is shown in Figure 3-2 as a function of temperature. As a comparison between conventional and modified ionic liquids, the ionic conductivity of RIL [C₁C₂Im][FcNTf] and [C₁C₂Im][NTf₂] is 0.136 mS cm⁻¹ and 13.78 mS cm⁻¹, respectively, at 40 °C.²⁹ The decrease in ionic conductivity of the ferrocenyl-modified IL is due to the presence of a larger anion, which significantly lowers ion mobility. With different cation sizes, higher ionic conductivity is observed with shorter cation alkyl chains due a decreased number of van der Waals interactions between side chains. This tendency is similar to that of conventional ILs reported in the literature.^{29,44,45} The ionic conductivity's dependency on temperature does not follow the typical linear Arrhenius law seen with diluted solutions, and a slight curvature is observed at lower temperatures. Most ionic liquids do exhibit such fragile behavior, which is not attributable only to the presence of the FcNTf anion.⁴⁶ Therefore, the ionic conductivity curve in Figure 3-2 has been fitted with an empirical Vogel-Fulcher-Tamman model (VFT) shown in Equation 3-1.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-B}{T-T_0}\right) \quad \text{Equation 3-1}$$

Where σ is ionic conductivity, σ_0 is the infinite ionic conductivity, T is the absolute temperature, and B and T_0 are fitting parameters, with the B parameter in this model related to the activation energy for ionic conductivity. The values obtained are 684 K, 1199 K, 915

K, and 1159 K for $[C_1C_2Im][FcNTf]$, $[C_2C_2Im][FcNTf]$, $[C_1C_4Im][FcNTf]$, $[C_4C_4Im][FcNTf]$, respectively. An increase in the value of the B parameter with increased alkyl chain length is observed for our RILs (Table 3-2). Watanabe *et al.* published a systematic study of the physicochemical properties of several imidazolium-NTf₂ ionic liquids with different alkyl chain lengths.²⁹ They found B parameter values from the VFT fitting ranging between 604 and 625 K for ILs with short chains ($[C_1C_1Im][NTf_2]$ to $[C_1C_4Im][NTf_2]$) as well as increasing values for chains with more than four carbon atoms. They also demonstrated that conductivity, diffusivity and viscosity had the same structural dependency. The $[C_1C_1Im]^+$ and $[C_1C_2Im]^+$ cations provided ILs with the same properties, and a decrease in conductivity and diffusivity (along with increased viscosity) was observed with alkyl chains having more than four carbon atoms. This tendency appears to apply also to ionic liquids modified with ferrocene. Figure 3-3 shows a comparison of the conductivity of three families of ionic liquids with different alkyl chains: the unmodified $[C_1C_xIm][NTf_2]$, the redox ionic liquids $[FcEC_xIm][NTf_2]$ where the cation bears the ferrocene, and $[C_1C_xIm][FcNTf]$ with the redox anion. All three ionic liquids show a very similar decrease in conductivity with a single alkyl chain length increase.

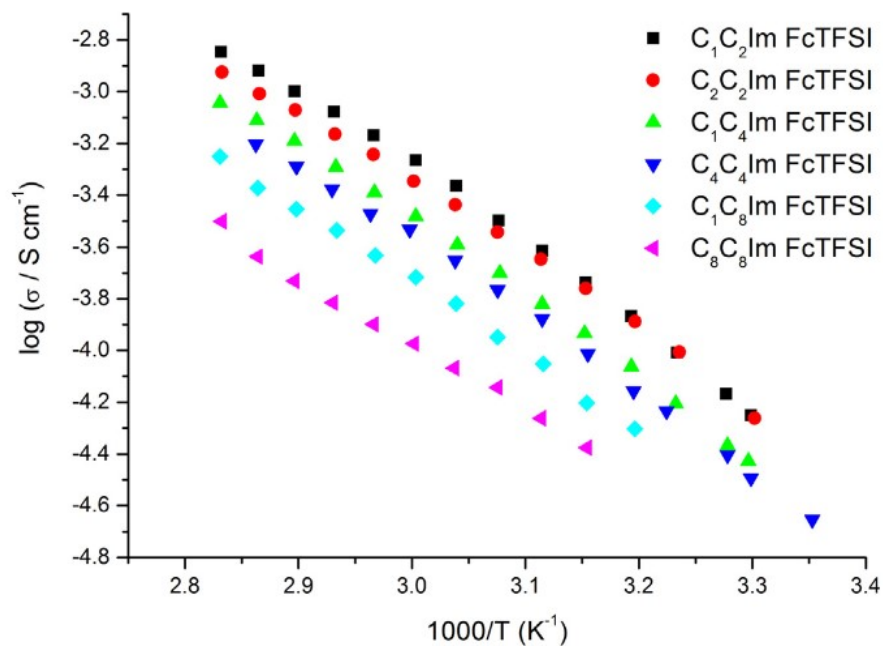


Figure 3-2. Temperature dependence tendencies for ionic conductivity in pure $[C_xC_xIM][FcNTf]$

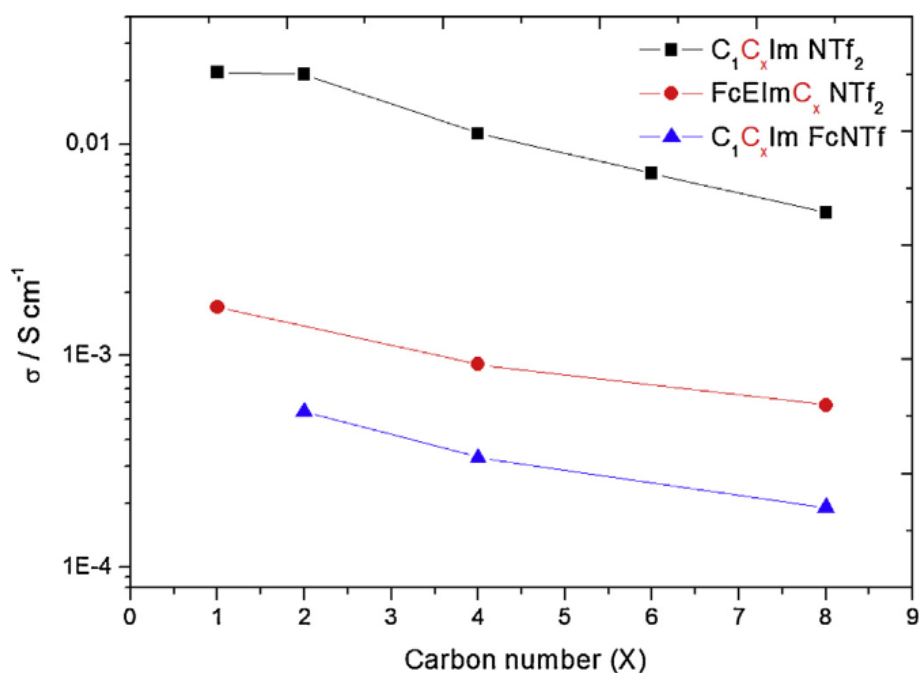


Figure 3-3. Ionic conductivity tendencies based on variation in alkyl side chain length for pure RIL $[C_xC_xIM][FcNTf]$ and $[FcEIMC_x][NTf_2]$ ¹⁷ RILs and corresponding uncommon ILs⁴⁷ at 60°C

Table 3-2. VFT fitting parameters of [C_xC_xIm][FcNTf] in their undiluted state. The parameters for the RILs with C₈ chains are not listed because of unreliable fitting.

RILs	B/k	T ₀ /k	σ ₀ / S m ⁻¹
C ₁ C ₂ Im FcNTf	684	223,69	0,28
C ₂ C ₂ Im FcNTf	1199	184,59	1,46
C ₁ C ₄ Im FcNTf	915	207,66	0,49
C ₄ C ₄ Im FcNTf	1159	189,46	0,88
C ₁ C ₈ Im FcNTf	3558	86,208	3,34 x10 ²
C ₈ C ₈ Im FcNTf	10939	102,42	8,09x 10 ⁶

3.4.3. Diffusion in diluted solutions

The diffusion of RILs diluted in acetonitrile has been characterized at 0.3 M and 1 mM in the presence of 1 M TBAP as supporting electrolyte, in order to assess the role of cation size in transport. This would suggest that the strong interaction between RIL ions would be maintained even at low concentrations. The CVs obtained at various scan rates for [C₁C₂Im][FcNTf] at both concentrations are presented in Figure 3-4. The curves show a reversible electrochemical system with a mid-point potential shifted to values higher than that of ferrocene, due to the electron-withdrawing effect of the -(SO₂)N(SO₂)CF₃ group in FcNTf. A large peak splitting ($\Delta E_{p,a-p,c}$) is observed for all scan rates at a concentration of 0.3 M (Figure 3-4 A), which is caused by solution resistance. The diffusion coefficients were calculated using the Randles-Sevcik equation⁴⁸:

$$i_p = 0.4463 n F A C \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D^{1/2} \quad \text{Equation 3-2}$$

Where i_p is the peak current (A), n the equivalent number of electrons exchanged during the reaction, A the surface area of the electrode (cm^2), C the concentration (mol/cm^3), D the diffusion coefficient (cm^2/s), T the temperature (K), v the potential scan rate (V/s), and F and R the Faraday (C/mol) and ideal gas ($\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$) constants, respectively.

The CV curves and Randles-Sevcik plots obtained for all RILs are shown in Figures Figure 3.S-3 to Figure 3.S-6 and the diffusion coefficient values are listed in Table 3-3. At high concentrations (0.3 M), an effect on chain length is noted in the $[\text{C}_8\text{C}_8\text{Im}][\text{FcNTf}]$ and $[\text{C}_1\text{C}_8\text{Im}][\text{FcNTf}]$ ionic liquids. The impact of cation structure on anion transport properties indicates a partial association between cation and anion in the 0.3 M solution. However, the ion association and impact of viscosity become less significant for the 1 mM solution, where all diffusion coefficient values are located within the same range. This is likely caused by maximum solvation of both species as the concentration of ionic liquid is lower in solution. Therefore, in diluted solutions the cation size has little impact on the transport properties of the anionic electroactive species. In comparison with ferrocene, the $[\text{FcNTf}]$ anions diffuse less rapidly because of a significantly larger radius. Our previous work showed that the diffusion coefficient of $[\text{FcNTf}]$ ($D_{\text{FcNTf}} = 1.03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) was only half the value for ferrocene ($D_{\text{Fc}} = 1.99 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) in diluted solutions (1 mM in CH_3CN with 0.1 M TBAP).¹⁴ The electrochemical parameters of RIL are listed in Table 3-4 for 0.3 M and 1 mM solutions. As the redox active-group is linked to anion structure, no obvious cation influence can be reported for the 1 mM solutions. All mid-point potential (E') values, as well as $\Delta E_{\text{pa-pc}}$ and oxidation and reduction limits, fall within the same range of values. The $\Delta E_{\text{pa-pc}}$ values obtained at 0.3 M are significantly larger than those in the 1 mM

solutions due to higher solution viscosity. The mid-point potentials (E') for the 0.3 M solutions are also found to be slightly higher than those obtained in the 1 mM solutions and some effect of the cation on the E' is noted. This is a result of a difference between the diffusion coefficients of the oxidized (neutral) and reduced (anionic) species which distorts the CV at high concentrations of RIL. This effect was explained in a previous publication.¹⁴

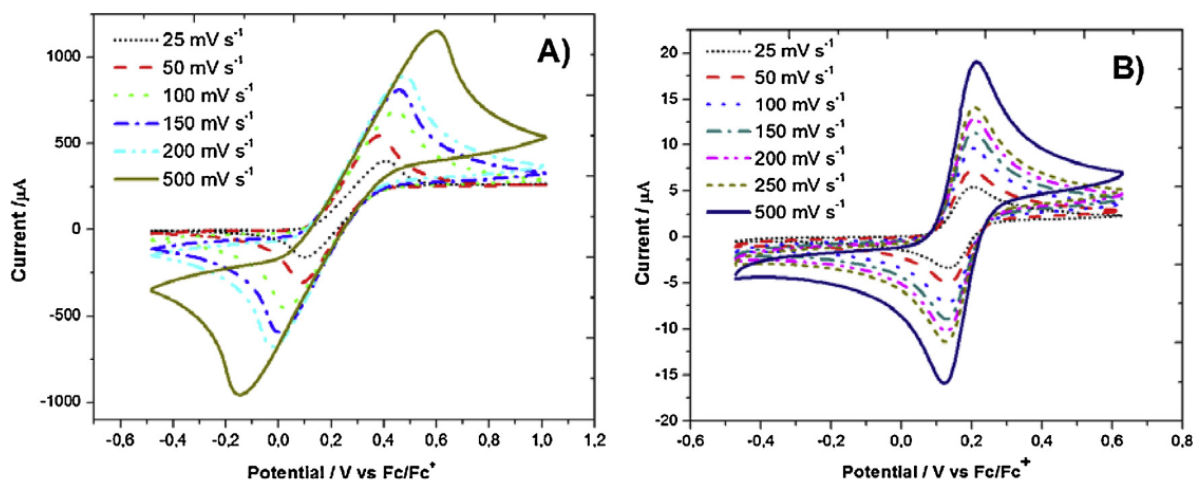


Figure 3-4. Cyclic voltammograms of A) 0.3 M $[C_1C_2IM][FcNTf]$ and B) 1 mM $[C_1C_2IM][FcNTf]$ in acetonitrile with 1 M TBAP at different scan rates range (25 to 500 $mV s^{-1}$ range)

Table 3-3. Diffusion coefficients of 0.3 M and 1 mM $[C_xC_xIM][FcNTf]$ in acetonitrile with 1M TBAP.

RILs	0.3 M in acetonitrile	1 mM in acetonitrile
	$D_{red}/cm^2 s^{-1}$	$D_{red}/cm^2 s^{-1}$
$C_1C_1Im FcNTf$	5.11×10^{-7}	1.70×10^{-5}
$C_1C_2Im FcNTf$	5.28×10^{-7}	1.87×10^{-5}
$C_2C_2Im FcNTf$	5.85×10^{-7}	1.78×10^{-5}
$C_1C_4Im FcNTf$	5.65×10^{-7}	1.52×10^{-5}
$C_4C_4Im FcNTf$	5.18×10^{-7}	1.57×10^{-5}
$C_1C_8Im FcNTf$	4.46×10^{-7}	1.51×10^{-5}
$C_8C_8Im FcNTf$	2.77×10^{-7}	1.73×10^{-5}

Table 3-4. Electrochemical parameters for 0.3 M and 1 mM [C_xC_xIm][FcNTf] in acetonitrile with 1 M TBAP at a scan rate of 100 mV s⁻¹. Oxidation and reduction limit at 0.3M.

RILs	0.3M		1mM		Oxidation limits /V	Reduction limits /V
	E'/V	ΔE _{pa-pc} /V	E'/V	ΔE _{pa-pc} /V		
C ₁ C ₁ Im FcNTf	0.228	0.400	0.208	0.068	2.05	-1.24
C ₁ C ₂ Im FcNTf	0.235	0.418	0.207	0.071	2.05	-1.29
C ₂ C ₂ Im FcNTf	0.268	0.454	0.211	0.074	2.09	-1.24
C ₁ C ₄ Im FcNTf	0.229	0.399	0.208	0.069	2.08	-1.22
C ₄ C ₄ Im FcNTf	0.251	0.431	0.211	0.073	1.95	-1.31
C ₁ C ₈ Im FcNTf	0.294	0.443	0.208	0.072	2.08	-1.23
C ₈ C ₈ Im FcNTf	0.23	0.407	0.204	0.069	2.08	-1.32

3.4.4. Electrochemistry

Due to its low viscosity in the pure state, the [C₁C₂Im][FcNTf] RIL was selected for all remaining studies on the electrochemical behavior of the redox anion. While the [C₁C₁Im][FcNTf] RIL may provide slightly lower viscosity, its 90 °C melting point complicates the measurement process. Figure 3-5A shows the cyclic voltammograms for pure [C₁C₂Im][FcNTf] at different temperatures between 50 °C and 80 °C. As discussed above, once melted, these RILs remain in a super cooled liquid state for a substantial period of time, allowing CV experiments to be made below T_m. The CV curves in Figure 3-5A indicate that the transport properties are improved at higher temperatures, as the liquid becomes less viscous. A noticeable feature of these curves is the different shapes of the oxidation and reduction peaks. The maximum peak current is significantly higher during the oxidation process than during reduction. This difference may be an effect of a migrational contribution to mass transport which increases the flux of FcNTf anion to the positively-poised electrode, since it is the sole anionic species found in the ionic liquid. This is further evidenced by looking at the effect of scan rate on current (Figure 3-5B). The current increases with scan rate; however, this increase does not show the linear dependency with $v^{1/2}$ expected for a purely diffusional regime (see inset of Figure 3-5B). The oxidation current also decays rapidly in a manner that cannot be explained by diffusion of the electroactive species. We recently reported on this behavior, which was also observed in a [C₁C₄Im][FcNTf] RIL solution at high concentration and in the absence of a supporting electrolyte.¹⁴ We demonstrated that a blue film was deposited on the electrode surface as a result of the oxidation of Fc⁰NTf⁻ to the zwitterion Fc⁺NTf⁻. The shape of the curves in Figure 3-5 show that formation of this film, which passivates the electrode, is

therefore also obtained in the pure RIL and for different cations, confirming that it is related to the electroactive anion's structure. The absorbance spectrum of the film deposited on ITO obtained after sweeping the potential above 2 V vs. Ag/Ag⁺ (Supporting Information, Figure 3.S-7) shows a peak at 640 nm which is indicative of ferrocenium⁴⁹ and supports the hypothesis of the presence of Fc⁺NTf. This process is reversible in the sense that a reduction peak is observed during the backwards potential sweep and no residual film can be noticed visually after the reduction occurred. However, there is a considerable difference in voltammetric charge between the oxidation and the reduction processes which could be ascribed to dissolution of the film or to incomplete reduction. The whole deposition process is still under investigation.

Further details on the deposition process were obtained from the CV curves recorded at different concentrations of the [C₁C₂Im][FcNTf] RIL in acetonitrile with no supporting electrolyte (Figure 3-6A). Although they were severely distorted because of the high resistance of the solution (no TBAP), the curves for the 10 and 50 wt.%, show processes that may be ascribed to mixed diffusion and migration transport. The oxidation current is maintained upon inversion of the potential sweep in the range of 1.5 to 0.4 V, showing that the electrode is not passivated upon oxidation of the FcNTf anion. At 60 and 70 wt.%, the curve shows the same pattern as for pure RIL, in which the oxidation current drops rapidly to 0 after the peak value, thus indicating passivation of the electrode due to film formation. This film is dense and thick enough to prevent any further oxidation, even of the solvent, as no other oxidation processes are observed up to 5 V (Figure 3-6B). In all cases, this process is reversible and reduction of the Fc⁺NTf species back to soluble Fc⁰NTf is observed during the reverse sweep. While the exact process leading to film

formation under such specific conditions is not fully solved at the moment, it may be hypothesized that at high concentrations, the combination of high viscosity and strong interactions between the FcNTf anions (possible π - π interactions between Fc) allows high enough amounts of the oxidized Fc⁺NTf zwitterion to exist near the electrode to enable deposition of this species into a film.

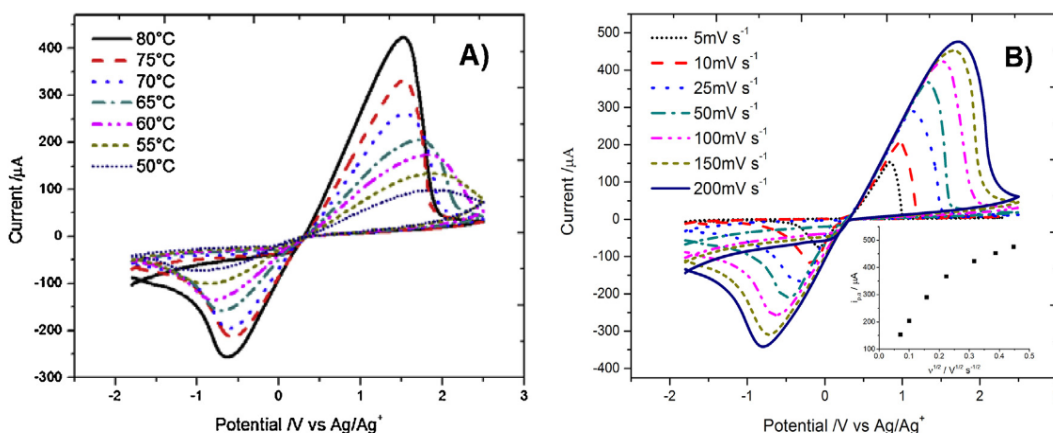


Figure 3-5. Cyclic voltammograms of A) pure [C₁C₂IM][FcNTf] at different temperatures (50 to 80°C range) at scan rates of 100 mV s⁻¹ B) pure [C₁C₂IM][FcNTf] at different scan rates (5 to 200 mV s⁻¹ range) at 80°C.

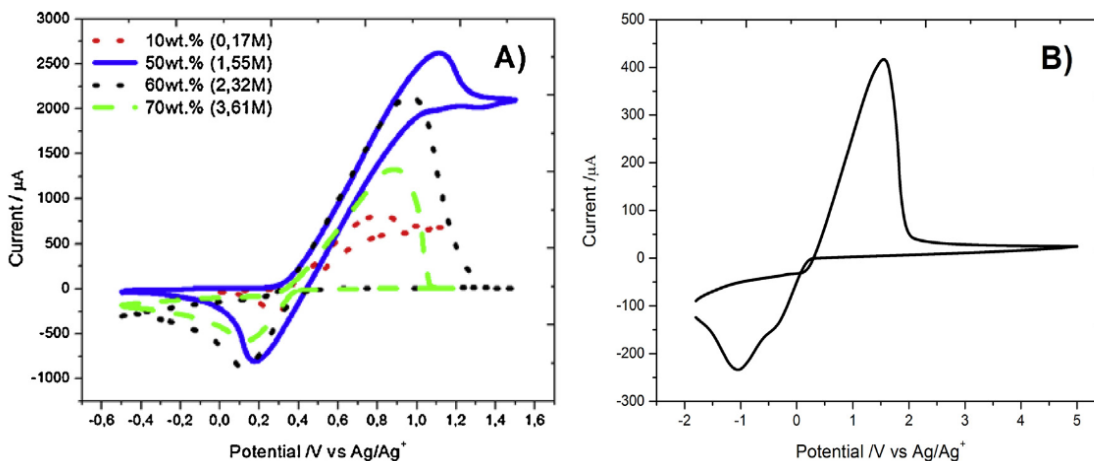


Figure 3-6. Cyclic voltammograms of A) different concentrations from 10 to 70 wt.% of [C_xC_xIM][FcNTf] in acetonitrile without supporting electrolyte at scan rates of 100 mV s⁻¹ B) oxidation scan of pure [C₁C₂IM][FcNTf] until 5V.

3.5. Conclusion

The properties of ionic liquids using alkylimidazolium cations and the redox anion ferrocenylsulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)imide (FcNTf) are reported herein, in an effort to understand their structure-property relationships. In particular, this study focuses on the effect of alkylimidazolium chain length and symmetry on the ionic liquid's physicochemical and electrochemical properties. Variations in cation structure have negligible impact when the RIL is diluted in acetonitrile, due to the dissociation of cation and anions in solution. At high concentrations of RILs and in pure phases, shorter alkyl chains provide lower viscosity and higher ionic conductivity and diffusion coefficients. However, reducing the chain length increased the melting point due to higher lattice free energy, as is the case in unmodified ionic liquids. In pure phases but also in highly concentrated solutions (>50 wt.%) and in the absence of supporting electrolytes, a film is deposited at the electrode surface upon oxidation of the FcNTf anion to the neutral species $[\text{Fc}^+\text{NTf}]$. This deposition is believed to result from the accumulation of the zwitterion at the electrode surface; such accumulation is made possible by high viscosity and strong existing interactions between the FcNTf anions. The potential applications of this type of electroactive ionic liquids in redox-active electrolyte supercapacitors are currently being investigated, as film formation may prevent diffusion of the oxidized species to the negative electrode, thus suppressing device self-discharges⁵⁰.

3.6. Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), under their Discovery grant program.

References

- (1) Johnson, K. E.: What's an ionic liquid. *Electrochem Soc Interface* **2007**, 38-41.
- (2) Seddon, K. R.: Ionic Liquids for Clean Technology. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351-356.
- (3) H. Davis, J. J.: Task-Specific Ionic Liquids. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072-1077.
- (4) Giernoth, R.: Task-Specific Ionic Liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2834-2839.
- (5) Cole, A. C.; Jensen, J. L.; Ntai, I.; Tran, K. L. T.; Weaver, K. J.; Forbes, D. C.; Davis, J. H.: Novel Brønsted Acidic Ionic Liquids and Their Use as Dual Solvent–Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5962-5963.
- (6) Tooming, T.; Thomberg, T.; Siinor, L.; Tõnurist, K.; Jänes, A.; Lust, E.: A Type High Capacitance Supercapacitor Based on Mixed Room Temperature Ionic Liquids Containing Specifically Adsorbed Iodide Anions. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A222-A227.
- (7) Thorsmølle, V. K.; Rothenberger, G.; Topgaard, D.; Brauer, J. C.; Kuang, D.-B.; Zakeeruddin, S. M.; Lindman, B.; Grätzel, M.; Moser, J.-E.: Extraordinarily Efficient Conduction in a Redox-Active Ionic Liquid. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 145-149.
- (8) Bidikoudi, M.; Zubeir, L. F.; Falaras, P.: Low viscosity highly conductive ionic liquid blends for redox active electrolytes in efficient dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15326-15336.
- (9) Komurasaki, A.; Funasako, Y.; Mochida, T.: Colorless organometallic ionic liquids from cationic ruthenium sandwich complexes: thermal properties, liquid properties, and crystal structures of [Ru([small eta]5-C5H5)([small eta]6-C6H5R)][X] (X = N(SO2CF3)2, N(SO2F)2, PF6). *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7595-7605.
- (10) Leone, A. M.; Weatherly, S. C.; Williams, M. E.; Thorp, H. H.; Murray, R. W.: An Ionic Liquid Form of DNA: Redox-Active Molten Salts of Nucleic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 218-222.
- (11) Inagaki, T.; Mochida, T.: Metallocenium Ionic Liquids. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 572-573.
- (12) Bodappa, N.; Broekmann, P.; Fu, Y.-C.; Furrer, J.; Furue, Y.; Sagara, T.; Siegenthaler, H.; Tahara, H.; Vesztegom, S.; Zick, K.; Wandlowski, T.: Temperature-Dependent Transport Properties of a Redox-Active Ionic Liquid with a Viologen Group. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 1067-1077.
- (13) Balasubramanian, R.; Wang, W.; Murray, R. W.: Redox Ionic Liquid Phases: Ferrocenated Imidazoliums. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9994-9995.
- (14) Gélinas, B.; Rochefort, D.: Synthesis and characterization of an electroactive ionic liquid based on the ferrocenylsulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)imide anion. *Electrochim. Acta* **2015**, *162*, 36-44.
- (15) Forgie, J. C.; El Khakani, S.; MacNeil, D. D.; Rochefort, D.: Electrochemical characterisation of a lithium-ion battery electrolyte based on mixtures of carbonates with a ferrocene-functionalised imidazolium electroactive ionic liquid. *PCCP* **2013**, *15*, 7713-7721.
- (16) Kubler, P.; Sundermeyer, J.: Ferrocenyl-phosphonium ionic liquids - synthesis, characterisation and electrochemistry. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3750-3766.
- (17) Gélinas, B.; Forgie, J. C.; Rochefort, D.: Conductivity and Electrochemistry of Ferrocenyl-Imidazolium Redox Ionic Liquids with Different Alkyl Chain Lengths. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, H161-H165.
- (18) Weaver, J. E. F.; Breadner, D.; Deng, F.; Ramjee, B.; Ragogna, P. J.; Murray, R. W.: Electrochemistry of Ferrocene-Functionalized Phosphonium Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19379-19385.

- (19) Mochida, T.; Miura, Y.; Shimizu, F.: Assembled Structures and Cation–Anion Interactions in Crystals of Alkylimidazolium and Alkyltriazolium Iodides with Ferrocenyl Substituents. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 262-268.
- (20) Fontaine, O.; Lagrost, C.; Ghilane, J.; Martin, P.; Trippé, G.; Fave, C.; Lacroix, J. C.; Hapiot, P.; Randriamahazaka, H. N.: Mass transport and heterogeneous electron transfer of a ferrocene derivative in a room-temperature ionic liquid. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *632*, 88-96.
- (21) Nyamori, V. O.; Gumede, M.; Bala, M. D.: Synthesis, characterisation and properties of ferrocenylalkylimidazolium salts. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1126-1132.
- (22) Forgie, J. C.; Rochefort, D.: Electroactive imidazolium salts based on 1,4-dimethoxybenzene redox groups: synthesis and electrochemical characterisation. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 12035-12038.
- (23) Chen, X.; Xu, D.; Qiu, L.; Li, S.; Zhang, W.; Yan, F.: Imidazolium functionalized TEMPO/iodide hybrid redox couple for highly efficient dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 8759-8765.
- (24) Li, C.-T.; Lee, C.-P.; Lee, C.-T.; Li, S.-R.; Sun, S.-S.; Ho, K.-C.: Iodide-Free Ionic Liquid with Dual Redox Couples for Dye-Sensitized Solar Cells with High Open-Circuit Voltage. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1244-1253.
- (25) Audic, N.; Clavier, H.; Mauduit, M.; Guillemin, J.-C.: An Ionic Liquid-Supported Ruthenium Carbene Complex: A Robust and Recyclable Catalyst for Ring-Closing Olefin Metathesis in Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9248-9249.
- (26) Yao, Q.; Sheets, M.: An ionic liquid-tagged second generation Hoveyda–Grubbs ruthenium carbene complex as highly reactive and recyclable catalyst for ring-closing metathesis of di-, tri- and tetrasubstituted dienes. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3577-3584.
- (27) Sun, G.; Li, K.; Sun, C.: Electrochemical performance of electrochemical capacitors using Cu(II)-containing ionic liquid as the electrolyte. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *128*, 56-61.
- (28) Khakani, S. E.; Forgie, J. C.; MacNeil, D. D.; Rochefort, D.: Redox Shuttles for Lithium-Ion Batteries at Concentrations up to 1 M Using an Electroactive Ionic Liquid Based on 2,5-di-tert-butyl-1,4-dimethoxybenzene. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A1432-A1438.
- (29) Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M.: Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6103-6110.
- (30) Tokuda, H.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Tsuzuki, S.; Hayamizu, K.; Watanabe, M.: Physicochemical Properties and Structures of Room-Temperature Ionic Liquids. 3. Variation of Cationic Structures. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2833-2839.
- (31) Gruzdev, M. S.; Ramenskaya, L. M.; Chervonova, U. V.; Kumeev, R. S.: Preparation of 1-butyl-3-methylimidazolium salts and study of their phase behavior and intramolecular interactions. *Russ. J. Gen. Chem.* **2009**, *79*, 1720-1727.
- (32) O'Mahony, A. M.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G.: Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 2884-2891.
- (33) Branco, L. C.; Rosa, J. N.; Moura Ramos, J. J.; Afonso, C. A. M.: Preparation and Characterization of New Room Temperature Ionic Liquids. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3671-3677.
- (34) Hu, Z.; Margulis, C. J.: Room-Temperature Ionic Liquids: Slow Dynamics, Viscosity, and the Red Edge Effect. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1097-1105.
- (35) Larsen, A. S.; Holbrey, J. D.; Tham, F. S.; Reed, C. A.: Designing Ionic Liquids: Imidazolium Melts with Inert Carborane Anions. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7264-7272.
- (36) Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B.: Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochim. Acta* **2000**, *357–358*, 97-102.

- (37) Hu, Y.; Peng, X.: Effect of the Structures of Ionic Liquids on Their Physical Chemical Properties. In *Structures and Interactions of Ionic Liquids*; Zhang, S., Wang, J., Lu, X., Zhou, Q., Eds.; Springer Berlin Heidelberg, 2014; Vol. 151; pp 141-174.
- (38) Marsh, K. N.; Boxall, J. A.; Lichtenhaler, R.: Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review. *Fluid Phase Equilibria* **2004**, *219*, 93-98.
- (39) Seemann, H.; Winter, R.; Royer, C. A.: Volume, expansivity and isothermal compressibility changes associated with temperature and pressure unfolding of staphylococcal nuclease1. *J. Mol. Biol.* **2001**, *307*, 1091-1102.
- (40) Gomes de Azevedo, R.; Esperança, J. M. S. S.; Najdanovic-Visak, V.; Visak, Z. P.; Guedes, H. J. R.; Nunes da Ponte, M.; Rebelo, L. P. N.: Thermophysical and Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate over an Extended Pressure Range. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 997-1008.
- (41) Gomes de Azevedo, R.; Esperança, J. M. S. S.; Szydlowski, J.; Visak, Z. P.; Pires, P. F.; Guedes, H. J. R.; Rebelo, L. P. N.: Thermophysical and thermodynamic properties of ionic liquids over an extended pressure range: [bmim][NTf2] and [hmim][NTf2]. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 888-899.
- (42) Domańska, U.; Rękawek, A.; Marciniak, A.: Solubility of 1-Alkyl-3-ethylimidazolium-Based Ionic Liquids in Water and 1-Octanol. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1126-1132.
- (43) Tomé, L. I. N.; Carvalho, P. J.; Freire, M. G.; Marrucho, I. M.; Fonseca, I. M. A.; Ferreira, A. G. M.; Coutinho, J. A. P.; Gardas, R. L.: Measurements and Correlation of High-Pressure Densities of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1914-1921.
- (44) Widegren, J. A.; Saurer, E. M.; Marsh, K. N.; Magee, J. W.: Electrolytic conductivity of four imidazolium-based room-temperature ionic liquids and the effect of a water impurity. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2005**, *37*, 569-575.
- (45) Stoppa, A.; Zech, O.; Kunz, W.; Buchner, R.: The Conductivity of Imidazolium-Based Ionic Liquids from (−35 to 195) °C. A. Variation of Cation's Alkyl Chain. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 1768-1773.
- (46) Xu, W.; Cooper, E. I.; Angell, C. A.: Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6170-6178.
- (47) Tokuda, H.; Tsuzuki, S.; Susan, M. A. B. H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M.: How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19593-19600.
- (48) Bard, A. J.; Faulkner, L. R.: *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*; Second ed.; John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- (49) Taylor, A. W.; Licence, P.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Ferrocenyl- and Ferrocenium-Based Ionic Liquids. *Chemphyschem* **2012**, *13*, 1917-1926.
- (50) Xie, H. J.; Gélinas, B.; Rochefort, D.: Redox-active electrolyte supercapacitors using electroactive ionic liquids. *Electrochem. Commun.* **2016**, *66*, 42-45.

3.7. Supporting information

Electrochemical and physicochemical properties of redox ionic liquids using electroactive anions: influence of alkylimidazolium chain length

Han Jin Xie, Bruno Gélinas, and Dominic Rochefort*

Département de chimie, Université de Montréal, CP6128 Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec,
Canada H3C 3J7

*Corresponding author: Tel: +1-514-343-6733, Fax: +1-514-343-7586

List of Contents:

- Synthetic procedure of redox ionic liquids and imidazolium cation
- Thermal analysis
- Electrochemical analysis and additional figures
- UV-Vis spectrum

Synthetic procedure of redox ionic liquids and imidazolium cation

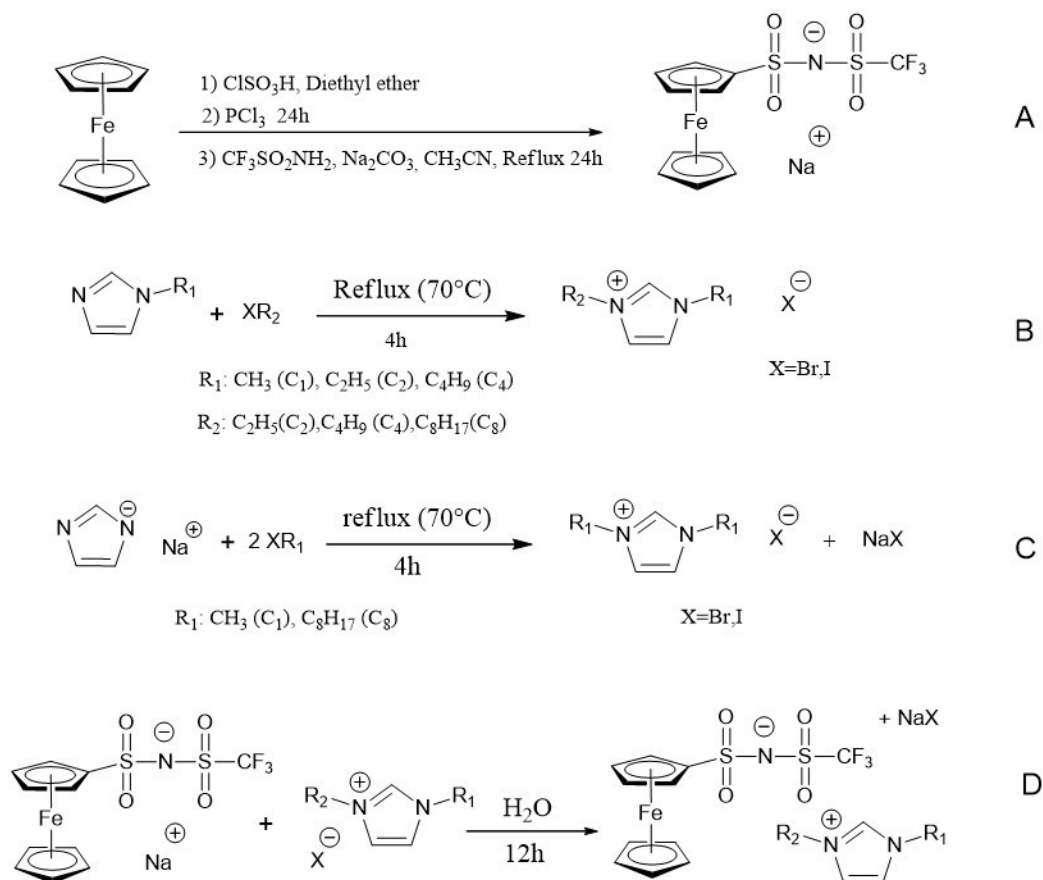
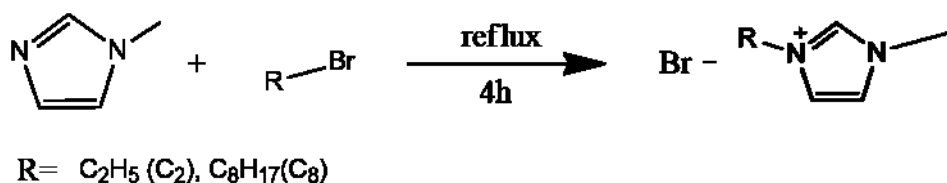


Figure 3.S-1. Synthetic steps of ferrocenyl sulfonyl(trifluoromethanesulfonyl)imide imidazolium base redox ionic liquids (RILs)

The synthesis of redox ionic liquids follows the general process described by Gelinas¹. The synthesis of cation $\text{C}_1\text{C}_2\text{Im}$, $\text{C}_4\text{C}_4\text{Im}$, $\text{C}_2\text{C}_2\text{Im}$, $\text{C}_1\text{C}_8\text{Im}$ (Figure 3.S-1) was achieved by preparing a solution of alkylimidazole and alkyl halides in acetonitrile. The resulting reaction product was washed with diethyl ether and the final product was dried under vacuum at 75°C before characterization. For the synthesis of $\text{C}_1\text{C}_1\text{Im}$ and $\text{C}_8\text{C}_8\text{Im}$ FcNTf a different procedure has been used due to a low reaction yield and difficulties to

eliminate impurities from final product. Instead, imidazole sodium derivative was added to a 10 ml of THF solution. Two molar equivalents of alkyl halide (1-iodomethane, bromooctane) were then added to the mixture which was maintained under reflux for 4 hours. The resulting substance was washed by THF, then by dichloromethane and diethyl ether. The final steps of ionic liquids synthesis consist of a recombination reaction of cation and anion in water achieved over 2 hours in an ultrasonic bath. This step was followed by intensive washing with water in order to eliminate as much as possible the unwanted salts present in solution.

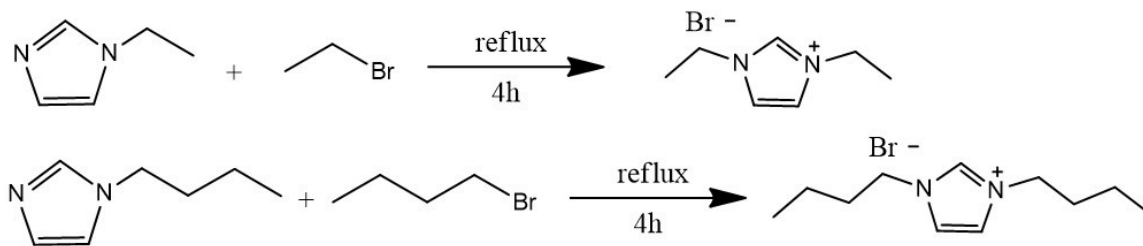


1- Methylimidazole was dissolved in 10 ml of acetonitrile, then a molar equivalent of alkyl bromide (bromoethane, bromooctane) was added. The resulting mixture was stirred for 4 hours at 70 °C. Then, the solvent was evaporated with a rotary evaporator and a yellow liquid was obtained. The resulting solution was washed several time with diethyl ether in order to remove unreacted species. The final product was dried under vacuum overnight.

1- Ethyl-3-methylimidazolium bromide [$\text{C}_1\text{C}_2\text{Im}$][Br]: Yield 99%. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) = 1.37 (t,3H), 3.84 (s,3H), 4.19 (m,2H), 7.76 (s,1H), 7.86 (s,1H), 9.36 (s,1H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz): δ (ppm) = 15.57; 36.20; 44.61; 122.45; 124.06; 136.72. (ESI) m/z: [M^{*+}](calcd for $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2$): 111.09167 Found: 111.09199. Elemental analysis: Calcd for $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrN}_2$: N 14.66; C 37.72; H 5.80; Found: N 14.44; C 37.25; H 5.98.

1- octyl-3-methylimidazolium bromide [$\text{C}_1\text{C}_8\text{Im}$][Br]: Yield 99%. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) = 0.83 (t,3H), 1.22 (m,10H), 1.76 (m,2H), 3.85 (s,3H), 4.16 (t,2H), 7.75 (s,1H), 7.81 (s,1H), 9.26 (s,1H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz): δ (ppm) = 13.88; 22.00; 25.4; 25.29; 28.43; 29.36; 31.10; 35.72; 48.67; 122.21; 123.52; 136.47. (ESI) m/z:

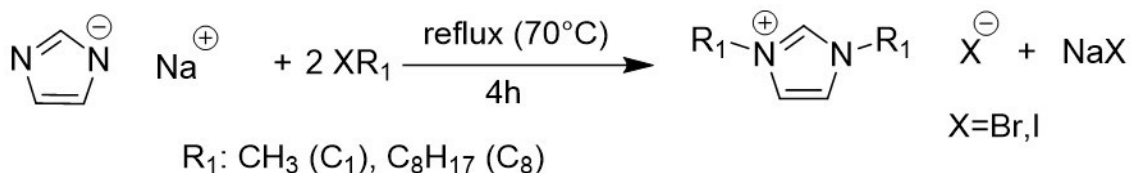
[M⁺](calcd for C₁₂H₂₃N₂): 195.18558 Found: 195.18597. Calcd for C₁₂H₂₃BrN₂: N10.11; C 51.84; H 9.78; Found: N 10.16; C 51.92; H 8.61.



1- Ethylimidazole and 1-Butylimidazole were dissolved in 10 ml of acetonitrile, then a molar equivalent of alkyl bromide (bromoethane, 1-bromobutane) was added. The resulting mixture was stirred for 4 hours at 70 °C and the solvent evaporated to give a yellow liquid. The resulting solution was washed several time with diethyl ether and the final product was dried under vacuum overnight.

1,3- diethylimidazolium bromide [C₂C₂Im][Br]: Yield 97%. ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = 1.40 (t,6H), 4.21 (m,4H), 7.87 (s,2H), 9.44 (s,1H). ¹³C NMR (DMSO-d₆, 125 MHz): δ (ppm) = 15.06; 44.09; 122.03; 135.45; (ESI) m/z: [M⁺](calcd for C₇H₁₃N₂):125.10732 Found:125.10721. Calcd for C₇H₁₃BrN₂: N 13.66; C 40.99; H 6.39. Found: N 13.55; C 40.48; H 6.49.

1,3- dibutylimidazolium bromide [C₄C₄Im][Br]: Yield 99%. ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm)= 0.84 (t,6H), 1.20 (m,4H), 1.74 (m,4H), 4.18 (t,4H), 7.88 (d,2H), 9.49 (s,1H). ¹³C NMR (DMSO-d₆, 125 MHz): δ (ppm) = 13.25; 18.61; 31.36; 48.53; 122.39; 135.98. (ESI) m/z: [M⁺](calcd for C₁₁H₂₁N₂): 181.16993 Found: 181.16975 Calcd for C₁₁H₂₁BrN₂: N 10.72; C 50.58; H 8.10; Found: N 10.54; C 50.01; H 8.27.



Imidazole sodium derivative was added to 10 ml of THF. Two molar equivalents of alkyl halide (1-iodomethane, bromooctane) were then added to the mixture which was

maintained under reflux for 4 hours. The resulting substance was washed with THF, then dichloromethane and diethyl ether. The final product was dried under vacuum overnight.

1,3- methylimidazolium bromide [C_1C_1Im][Br]:

Yield 67%. 1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) = 3.84 (s,6H), 7.68 (d,2H), 9.04 (s,1H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz): δ (ppm) = 136.96; 123.44; 35.65; 30.52. (ESI) m/z: [M^{*+}] (calcd for $C_5H_9N_2$): 97.07602 Found: 97.07642. Calcd for $C_5H_9IN_2$: N 12.50; C 26.80; H 4.05; Found: N 12.28; C 26.67; H 4.29.

1,3- dioctylimidazolium bromide [C_8C_8Im][Br]: Yield 99%. 1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) = 0.83 (m,6H), 1.22 (m,20H), 1.78 (m,4H), 4.17 (t,4H), 7.84 (s,2H), 9.35 (s,1H). [M^{*+}](calcd for $C_5H_9N_2$): 395.928 Found: 395.92765. ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz): δ (ppm) = 13.86, 21.99, 25.41, 28.25, 28.52, 31.10, 48.75, 122.44, 135.95. Calcd for $C_{19}H_{37}BrN_2$: N 7.50; C 61.11; H 9.99; Found: N 7.58; C 60.48; H 9.99.

5 g of ferrocenylsulfonyl (trifluoromethanesulfonyl)imide was dissolved in 3 mL of water and then a molar equivalent of alkylimidazolium iodine was added to the solution. The resulting solution was refluxed for 3 hours at 50 °C while stirring. The black liquid was diluted in dichloromethane and washed 3 times with water. The final organic phase was dried with magnesium sulfate. The filtrate was concentrated on a rotary evaporator, resulting a dark viscous liquid. All ionic liquids were dried with under vacuum overnight and stored in a glove box for further use.

1,3- Dimethylimidazolium Ferrocenylsulfonyl(trifluoromethanesulfonyl)imide [C_1C_1Im][FcNTf]: Yield 46%. 1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ (ppm) = 3.82 (s,6H), 4.27 (m,7H), 4.52 (t,2H), 7.6586 (d,2H), 9.00 (s,1H). ^{19}F NMR (DMSO- d_6 , 282 MHz): δ (ppm) = -77.65. ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz): δ (ppm) = 35.61; 68.08; 68.68; 69.91; 94.05; 117.92; 122.23; 123.39; 136.98. (ESI) m/z: [M^{*+}](calcd for $C_{11}H_9F_3FeNO_4S_2^-$): 395.92879 Found: 395.928. (ESI) m/z: [M^{*+}](calcd for $C_5H_9N_2^+$): 97.07642 Found: 97.07602. Calcd for $C_{17}H_{20}F_3FeN_3O_4S_2$: N 8.52; C 38.96; H 3.68; S 13.00. Found: N 8.28; C 39.53; H 3.60; S 12.34.

1- Ethyl-3-methylimidazolium ferrocenylsulfonyl(trifluoromethanesulfonyl)imide [C₁C₂Im][FcNTf]: Yield 83%. ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = 1.38 (t,3H), 3.81 (s,3H), 4.15 (q,2H), 4.26 (s,7H), 4.51 (t,2H), 7.66 (s,1H), 7.74 (s,1H) 9.07 (s,1H). ¹⁹F NMR (DMSO-d₆, 282 MHz): δ (ppm) = -77.63. ¹³C NMR (DMSO-d₆, 125 MHz): δ (ppm) = 15.57; 36.20; 44.61; 68.60; 69.20; 70.44; 94.60; 119.29; 121.91; 122.45; 124.06; 136.72. (ESI) m/z: [M*⁻](calcd for C₁₁H₉F₃FeNO₄S₂⁻): 395.92877 Found: 395.928. (ESI) m/z: [M*⁺](calcd for C₆H₁₁N₂⁺): 111.09199 Found: 111.09167. Calcd for C₁₉H₂₄F₃FeN₃O₄S₂: N 8.12; C 39.46; H 5.84; S 12.39. Found: N 8.22; C 40.04; H 3.93; S 113.02.

1-Octyl-3-methylimidazolium ferrocenylsulfonyl(trifluoromethanesulfonyl)imide [C₁C₈Im][FcNTf]: Yield 86%. ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = 0.84 (t,3H), 1.24 (m,10H), 1.74 (m,2H), 3.81 (s,3H), 4.11 (t,2H), 4.25(m,7H), 4.51(m,2H), 7.66(s,1H), 7.73(s,1H), 9.06(s,1H). ¹⁹F NMR (DMSO-d₆, 282 MHz): δ (ppm) = -77.65. ¹³C NMR (DMSO-d₆, 125 MHz): δ (ppm) = 13.88; 21.99; 25.43; 28.27; 28.41; 29.32; 31.10; 35.70; 48.72; 68.08; 68.67; 69.90; 94.06; 117.92; 122.21; 123.56; 136.43. (ESI) m/z: [M*⁻](calcd for C₁₁H₉F₃FeNO₄S₂⁻): 393.93239 Found: 393.93267. (ESI) m/z: [M*⁺] (calcd for C₁₂H₂₃N₂⁺): 195.18597 Found: 195.18558. Calcd for C₂₃H₃₂F₃FeN₃O₄S₂: N 7.10; C 46.70; H 5.45; S 10.84. Found: N 7.09; C 46.33; H 5.45; S 10.94.

1,3- Diethylimidazolium ferrocenylsulfonyl(trifluoromethanesulfonyl)imide [C₂C₂Im][FcNTf]: Yield 68%. ¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ (ppm) = 1.48 (t,6H), 4.24 (q,4H), 4.34 (m,7H), 4.60 (s,2H), 7.85 (s,2H), 9.23 (s,1H). ¹⁹F NMR (DMSO-d₆, 282 MHz): δ (ppm) = -77.64. ¹³C NMR (DMSO-d₆, 125 MHz): δ (ppm) = 14.97; 44.14; 68.08; 68.68; 69.91; 94.05; 117.93; 122.05; 135.34 (ESI) m/z: [M*⁻](calcd for C₁₁H₉F₃FeNO₄S₂⁻): 395.92874 Found:395.928. (ESI) m/z: [M*⁺](calcd for C₇H₁₃N₂⁺): 125.10721 Found: 125.10732. Calcd for C₁₈H₂₂F₃FeN₃O₄S₂: N 8.06; C 41.47; H 4.25; S 12.30 Found: N 7.90; C 41.30; H 4.34; S 12.24.

1,3- Dibutylimidazolium ferrocenylsulfonyl(trifluoromethanesulfonyl)imide [C₄C₄Im][FcNTf]: Yield 90%. ¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ (ppm) = 0.90 (t,6H), 1.25 (m, 4H), 1.78 (m, 4H), 4.16 (t,4H), 4.29 (s,6H), 4.54 (t,2H), 7.79 (s,2H), 9.18 (s,1H). ¹⁹F NMR (DMSO-d₆, 282 MHz): δ (ppm) = -77.67. ¹³C NMR (DMSO-d₆, 125 MHz): δ (ppm) = 13.73; 19.25; 31.74; 49.05; 68.59; 69.19; 70.43; 94.58; 119.31; 121.90; 122.93;

136.39.(ESI) m/z: [M^{*+}](calcd for C₁₁H₂₁N₂): 181.16993 found: 181.16998. [M^{*-}](calcd for C₁₁H₉F₃FeNO₄S₂⁻): 395.92801 Found: 395.92936. Calcd for C₂₂H₃₀F₃FeN₃O₄S₂: N 7.28; C 45.76; H 5.24; S 11.11. Found: N 7.39; C 45.35; H 5.34; S 11.13.

1,3- Dioctylimidazolium ferrocenylsulfonyl(trifluoromethanesulfonyl)imide [C₈C₈Im][FcNTf]: Yield 68%. ¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ (ppm) = 0.84 (t,6H), 1.23 (m,20H), 1.77(m,4H), 4.14 (t,4H), 4.27 (s,6H), 4.52 (t,2H), 7.78 (s,2H), 9.19 (s,1H). ¹⁹F NMR (DMSO-d₆, 282 MHz): δ (ppm) = -77.66. ¹³C NMR (DMSO-d₆, 125 MHz): δ (ppm) = 13.87; 22.00; 25.41; 28.23; 28.43; 29.19; 48.80; 68.08; 68.65; 69.90; 94.07; 122.23; 122.43; 135.88. (ESI) m/z: [M^{*+}](calcd for C₁₉H₃₇N₂): 293.29555 found: 293.29513. [M^{*-}](calcd for C₁₁H₉F₃FeNO₄S₂⁻): 395.92765 Found: 395.928. Calcd for C₂₃H₃₂F₃FeN₃O₄S₂: N 6.09; C 52.25; H 6.72; S 9.30. Found: N 6.64; C 53.01; H 7.03; S 9.79.

Thermal analysis

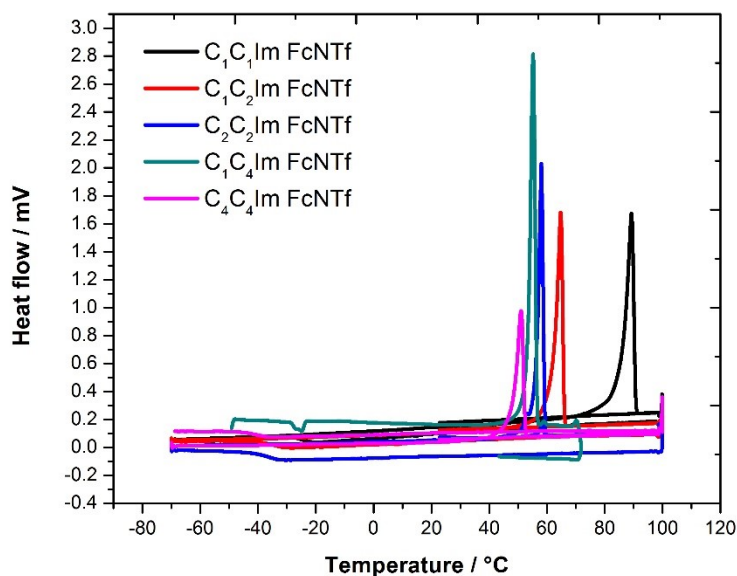


Figure 3.S-2: DSC curves of C_xC_xIm FcNTf. The measurements were done between -70°C and 100°C for 3 cycles with heating rate of 1 °C per minute.

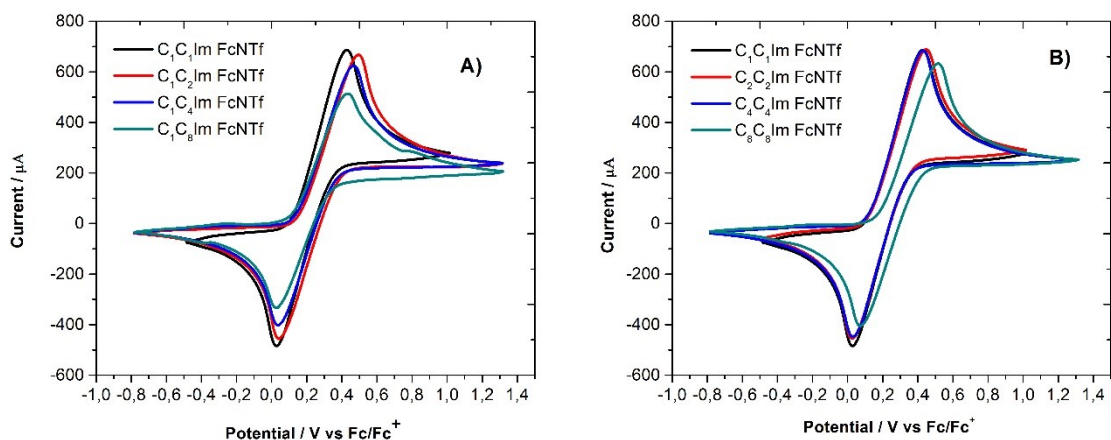


Figure 3.S-3: CVs of 0.3 M of A) chain variation and B) symmetry variation of C_xC_xIm FcNTf based redox ionic liquid in acetonitrile with 1 M TBAP. The scan rate is 100 mV s⁻¹.

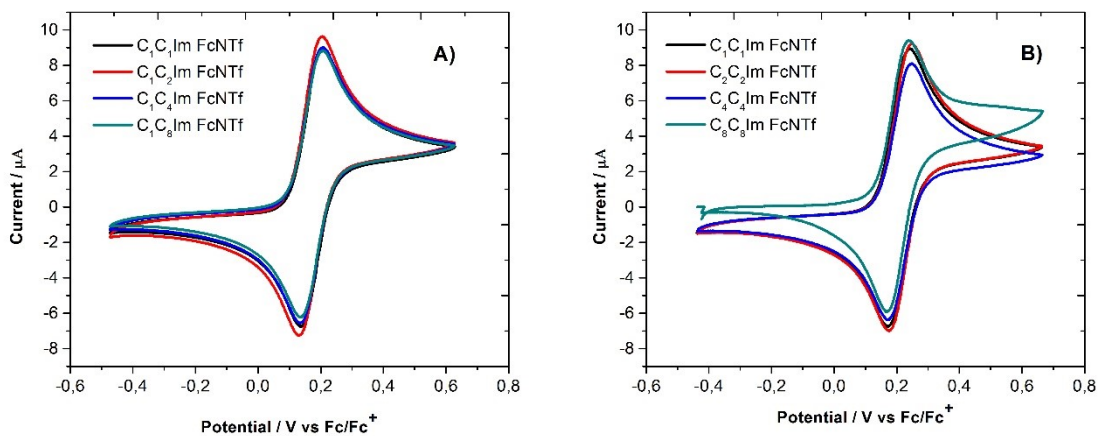


Figure 3.S-4: CVs of 1 mM of A) chain variation and B) symmetry variation of C_xC_xIm FcNTf based redox ionic liquid in acetonitrile with 1 M TBAP. The scan rate is 100 mV s⁻¹.

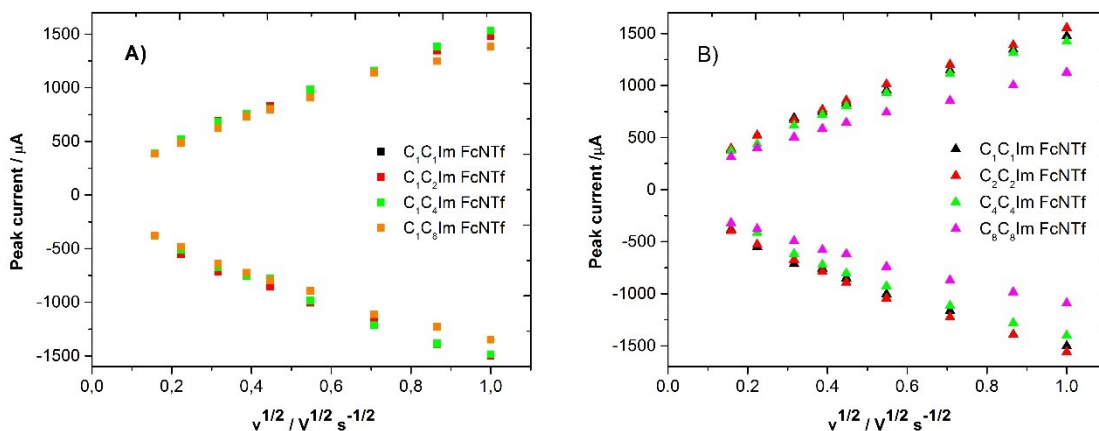


Figure 3.S-5: Randles Sevcik plots of I_p vs $v^{1/2}$ from 25-500 mV s^{-1} for 0.3M $\text{C}_x\text{C}_x\text{Im FcNTf}$ based redox ionic liquid in acetonitrile with 1 M TBAP. Curve A) chain variation and B) symmetric variation of alkyl chain.

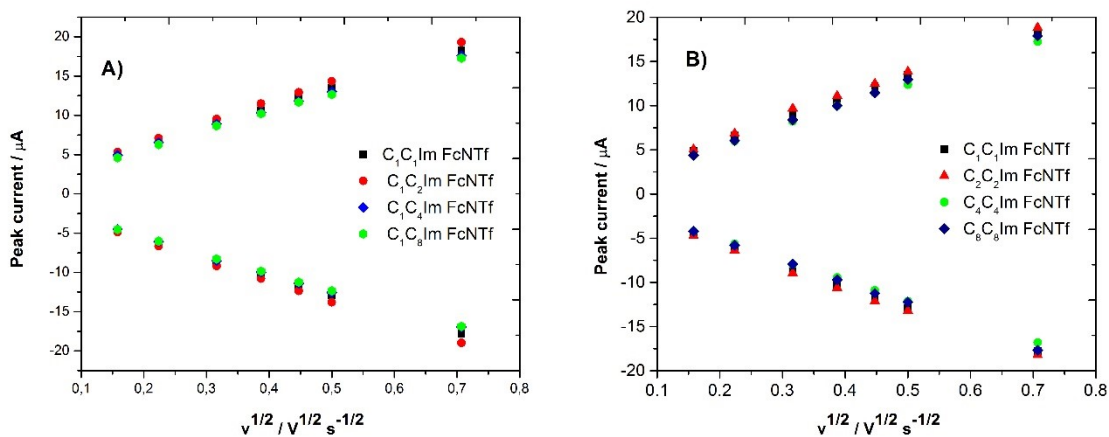


Figure 3.S-6: Randles Sevcik plot of I_p vs $V^{1/2}$ from 25-500 mV s^{-1} for 1mM $\text{C}_x\text{C}_x\text{Im FcNTf}$ based redox ionic liquid in acetonitrile with 1 M TBAP. Curve A) chain variation and B) symmetric variation of alkyl chain.

UV-Vis spectrum

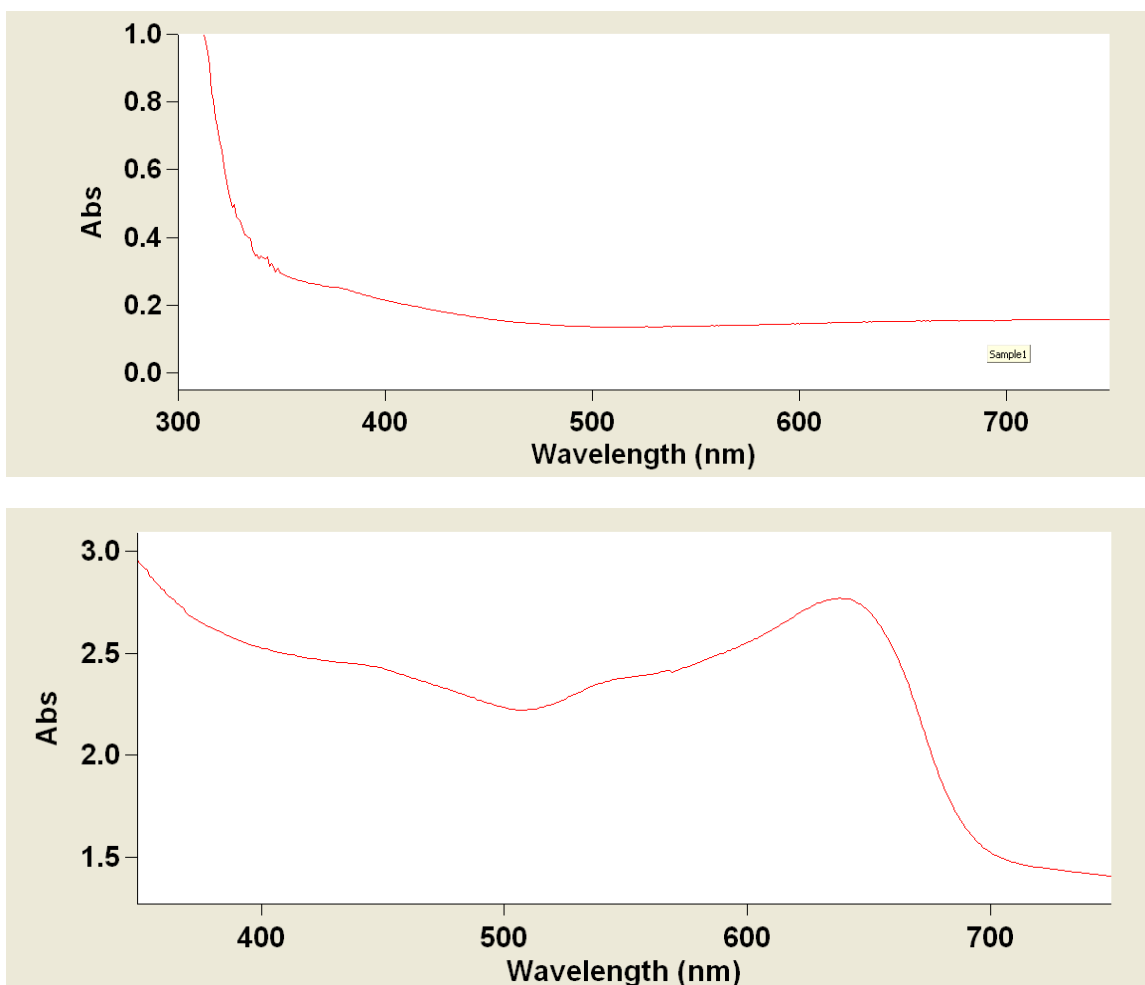


Figure 3.S-7. Absorbance spectra recorded for the bare ITO substrate (upper panel) and for the film of $[\text{Fc}^+\text{NTf}^-]$ deposited on the substrate (lower panel). The peak at 640 nm corresponds to the absorbance by the ferrocenium unit.

Chapitre 4: Redox-active electrolyte supercapacitors using electroactive ionic liquids

Ce chapitre présente les résultats d'une étude sur les supercondensateurs avec les électrolytes à base de liquide ionique électroactif

Ce chapitre a été rédigé sous la forme d'un article scientifique qui a été publié au périodique

Electrochemistry Communication, Volume 66, May 2016, Pages 42–45

Redox- active electrolyte supercapacitors using electroactive ionic liquids

*Han Jin Xie, Bruno Gélinas and Dominic Rochefort**

Département de Chimie, Université de Montréal, CP6128 Succ. Centre-Ville, Montréal,
Québec,
Canada H3C 3J7

* Corresponding author (Phone: 1-514-343-6733)

4.1. Abstract

Here we present redox ionic liquid supercapacitors (RILSCs) which use electrolytes made from ionic liquids modified with an electroactive function to increase the energy density of activated carbon electrodes via faradaic reactions. More specifically, two different ionic liquids were made by modifying either the imidazolium cation or the bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion with ferrocene in order to determine the importance of the electroactive ion's polarity. The functionalization of an ionic liquid with ferrocene led to high concentrations of redox moieties in the electrolyte (2.4 M) and a large maximum operating voltage (2.5 V). An energy density of up to 13.2 Wh per kg (both electrodes) was obtained which represents an 83 % increase vs. the unmodified ionic liquid. When the ionic liquid's anion is modified with ferrocene, the self-discharge at the positive electrode is fully suppressed due to the deposition of a film on the electrode. The results presented herein demonstrate that electroactive ionic liquids constitute a promising alternative to conventional solute in solvent electrolytes found in energy storage devices, and are particularly well-suited for redox-active electrolyte supercapacitors.

4.2. Introduction

Redox- active electrolyte supercapacitors (RESC) are obtained by dissolving electroactive species in the electrolyte as a mean to increase the energy density of carbon-based capacitors.²⁻⁵ Some of the most common redox centers previously used to modify carbon electrodes were also investigated as redox additives in RESCs. The oxidation of hydroquinone (at 0.38 M concentration in H₂SO₄ electrolyte) into benzoquinone attained

901 F g⁻¹ at low current density (2.65 mA cm⁻²) during the charging step of a KOH-activated carbon capacitor, while the same electrode provided 320 F g⁻¹ in the absence of hydroquinone.³ Similar enhancements in capacitance were obtained by adding KI at 0.08 M in H₂SO₄ electrolyte (increase from 472 to 912 F g⁻¹ at 2 mA cm⁻²)⁶. Other redox additives with activated carbon electrodes reported in recent years include VOSO₄, *p*-phenylenediamine, acetylferrocene, and methylene blue.^{5,7,8} RESCs are most often using aqueous electrolytes due to a higher solubility of redox molecules in water compared to organic solvents. For the same reason, ionic liquids have not been extensively studied as electrolyte in RESCs despite the fact that they could present the advantage of an increased maximum operating voltage. For example, Sun *et al.* reported on the reduction of Cu²⁺ dissolved in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMImBF₄) ionic liquid at porous carbon electrodes, providing a cell voltage of 2.0 V.⁹ So far, a compromise must be done between fast transport and high solubility of the redox molecule (obtained in aqueous electrolytes) and a high cell voltage (obtained with organic solvents and ionic liquids).

Clearly, RESCs may benefit from the development of electroactive electrolytes specifically formulated for this purpose, and which should *i*) allow high concentrations in redox species, *ii*) present a high maximum voltage, and *iii*) include a self-discharge suppression mechanism. This work demonstrates that electroactive ionic liquids, in which a redox moiety is covalently linked to one of the ions¹⁰⁻¹², may be used to meet these challenges. No study on redox ionic liquid supercapacitors (RILSCs) has ever been reported in the past, and the importance of the ionic liquid structure on charge storage and self-discharge requires investigation. Therefore, two redox ionic liquids (RILs) obtained

by modifying either the cation or the anion with ferrocene, are studied here as redox-active electrolytes for carbon-based RILSCs. The RIL with the Fc attached on the cation was used to demonstrate self-discharge in RILSCs. Electrolytes based on these ionic liquids were applied in carbon-based supercapacitor cells to establish how the polarity of the electroactive ion impacts energy storage and self-discharge processes in RILSCs.

4.3. Experimental Section

The synthesis and characterization of both electroactive ionic liquids are detailed in previous studies.^{1,13} The unmodified ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [EMIm][NTf₂] was purchased from Iolitec and used without further purification. The water content of all ILs was found between 144 and 170 ppm after vacuum drying, which are typical values.¹⁴ The electrodes were prepared by mixing activated carbon (Black Pearl 2000, Cabot)¹⁵, acetylene black (Alfa Aesar), graphite (Alfa Aesar) and PTFE (1 μm particles, Sigma-Aldrich) in a mortar, at a ratio of 80:7.5:7.5:5 based on weight. The mixture was then pressed into a film, from which 15 mm-diameter disks were cut. These electrodes were assembled in Swagelok cells in a glovebox, with four stacked paper disks soaked with the electrolyte used as separators. For the three-electrode setup, a Pt wire (quasi-reference electrode) was inserted between the paper disks to prevent contact with the electrodes. Cyclic voltammograms and galvanostatic charge/discharge measurements were made with a VMP3 potentiostat from BioLogic.

4.4. Results and discussion

Two imidazolium redox ionic liquids (RILs), each with one ion modified with ferrocene, were selected to provide faradaic reactions and increase the specific energy (W_g , Wh kg^{-1}) of carbon-based supercapacitors. The structures of their reduced form are presented in Figure 4-1. The redox ionic liquid 1-(methylferrocenyl)-3-ethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [FcEIm][NTf₂], presents a ferrocene on the cation which forms a dication upon oxidation and remains in the liquid phase. The details of the synthesis and characterization of the electrochemical properties of [FcEIm][NTf₂] were previously published.¹³ The second RIL was obtained by modifying ferrocene with an anionic function, the structure of which is inspired by the NTf₂ anion (Figure 4-1). In 1-ethyl-3-methylimidazolium ferrocenylsulfonyl-(trifluoromethylsulfonyl)-imide, [EMIm][FcNTf], the anion is the electroactive species and has been shown to deposit on electrodes when oxidized to the zwitterion [Fc⁺NTf⁻]^{0,1}

Figure 4-1 shows the cyclic voltammetric curves obtained with three different solutions composed of 80 wt.% of ionic liquid in acetonitrile. The oxidation and reduction of the ferrocenyl moiety in [FcEIm][NTf₂] and [EMIm][FcNTf] appear clearly on the CV, while the unmodified [EMIm][NTf₂] yielded a featureless, rectangular curve typical of double-layer charging. The use of RILs-CH₃CN mixtures results in higher cell reproducibility, due to the former's high melting points (> 55 °C) and high viscosity (> 1000 cP at 60 °C). Mixtures with RIL concentration between 10 and 80 wt.% in CH₃CN were evaluated and while the 40 wt.% provided the highest specific energy (compromise between concentration and viscosity) the 80 wt.% will be studied in details hereon due to

its ability to prevent self-discharge (discussed later) which was not observed in more diluted mixtures. These 80 wt.% mixtures in acetonitrile have a concentration of 2.4 M in ferrocene centers, a figure three times higher than the ferrocene concentration in acetonitrile at saturation.¹⁶

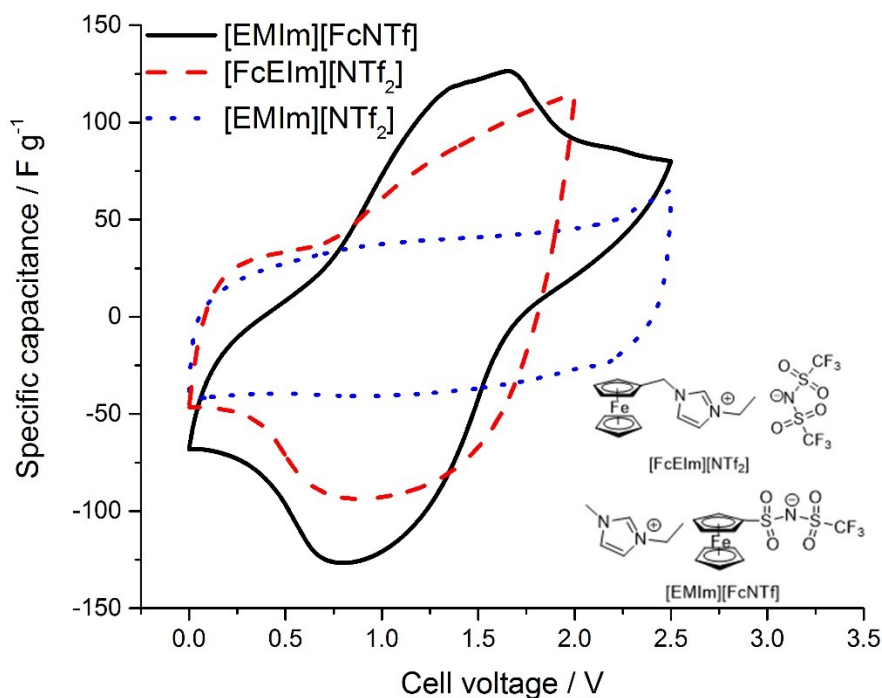


Figure 4-1. Cyclic voltammograms recorded with two-electrode cells with 80 wt.% of the ionic liquid in acetonitrile. Each carbon electrode weighed 3.5 mg and contained 80 wt.% of activated carbon. The curves were obtained at a scan rate of 10 mV s^{-1} at a temperature of 25°C .

Galvanostatic charge-discharge (GCD) experiments were carried out to evaluate the energy density of the devices employing the two different electroactive ionic liquids (Figure 4-2). The redox processes observed in Figure 4-1 with both $[\text{FcEIm}][\text{NTf}_2]$ and $[\text{EMIm}][\text{FcNTf}]$ RILs are also evidenced in the curvature of the GCD profiles in Figure 4-2 A. The gravimetric specific energy (W_g) for discharge was calculated from the integration

of area under the curve (see Table 4-1), according to Equation 4-1, rather than by evaluating the capacitance which tends to overestimate charge storage involving faradaic processes¹⁷:

$$W_g = \frac{I}{w} \int_{t=0}^{t=t} U(t)dt \quad \text{Equation 4-1}$$

where I is the current (A), w is the total weight of both electrodes (kg), and $U(t)$ is the non-linear function of the voltage over time (V s).

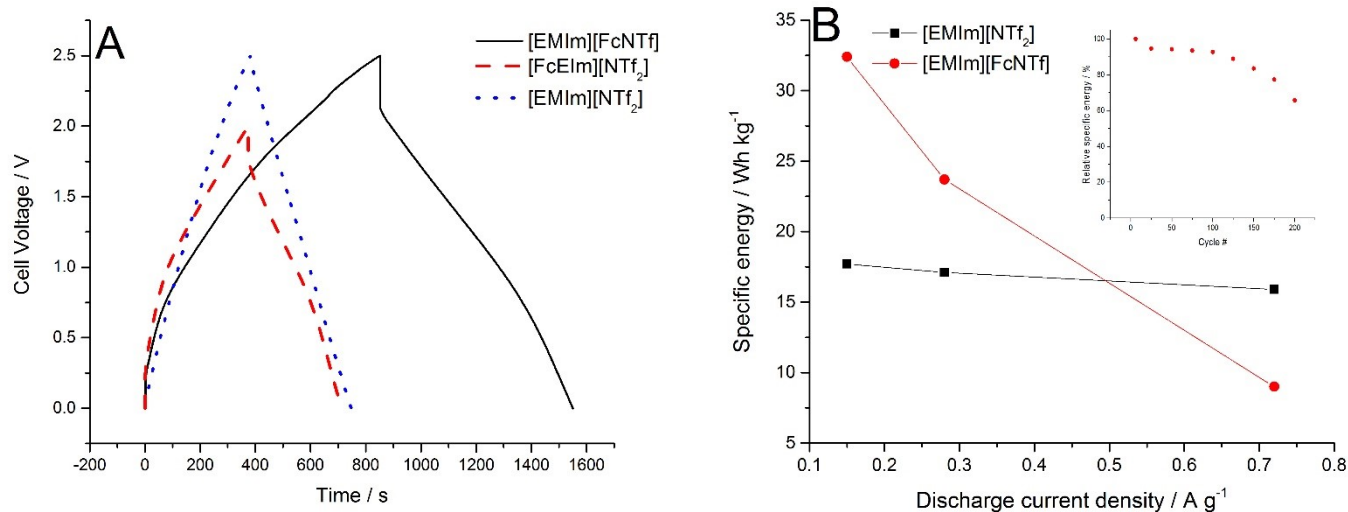


Figure 4-2. A: GCD profiles of supercapacitors with different ionic liquids ($i = 1$ mA). B: Effect of discharge rate on the W_g for the RILSC ([EMIm][FcNTf]) and EDLC ([EMIm][NTf₂]). Inset of B shows the W_g losses over the first 200 cycles.

The gravimetric specific energy values, based on total weight of both electrodes for the RILSCs presented here, are presented in Table 4-1. The values obtained with the [EMIm][FcNTf] redox ionic liquid represent a significant increase from equivalent double-layer devices using either the unmodified ionic liquid [EMIm][NTf₂] or the conventional electrolyte 1 M TBAP in CH₃CN. No significant gain in energy was obtained with the RIL [FcEIm][NTf₂] because of a less efficient oxidation of the Fc-based cation and of self-

discharge (see below). To better understand the reactions involved at each electrode during GCD, the charge-discharge profiles obtained with [EMIm][FcNTf] RIL in a three-electrode Swagelok setup with a Pt wire quasi-reference inserted in the separator are presented in Figure 4-3. The profiles in Figure 4-3 A show a double-layer charge storage mechanism at the negative electrode and more complex behavior at the positive electrode. Figure 4-3 B presents the charging mechanism at the positive electrode. The first region shows a linear potential increase which is attributed to the [FcNTf]⁻ anions populating the double-layer (capacitive charging). As the charge accumulates, the potential increases to a value where the ferrocenyl unit on [FcNTf]⁻ becomes oxidized to [Fc⁺NTf]⁰, resulting in a potential plateau which is typical when faradaic processes dominate. This plateau corresponds to the rise in current in the CV presented in Figure 4-1, and maintains the same potential up to 2 V (full cell voltage), a higher maximum voltage (by a factor of 2) compared to most of the RESCs based on aqueous electrolytes.⁵ Upon discharging the device, the reverse processes occur, according to the profile in Figure 4-3A. This deposition/dissolution process occurs at the positive electrode every cycle and is part of the storage and self-discharge suppression mechanisms described below.

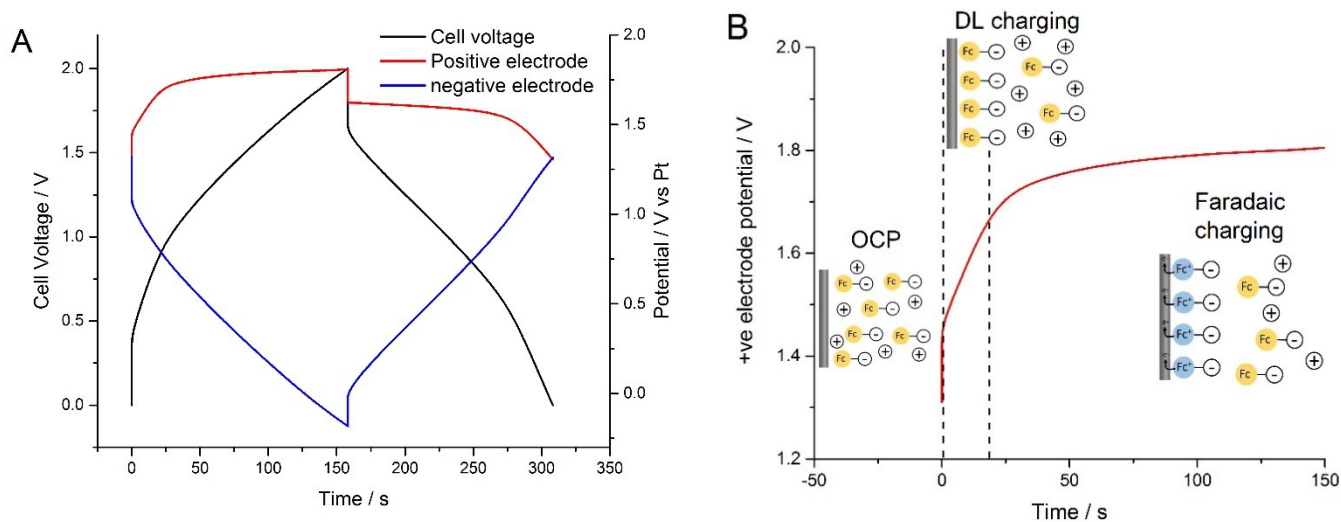


Figure 4-3. A: Galvanostatic charge-discharge profiles for the RILSC with 80 wt.% of [EMIm][FcNTf] in acetonitrile at 25°C and a 2 mA current. B: The charging potential profile of the positive electrode showing the processes during charge.

Table 4-1. Specific energy values (during discharge) at different maximum voltages and iR drop obtained for the devices (charge and discharge currents of 2 mA)

	Electrolyte (in CH ₃ CN)				
	1 M TBAP	80 wt.% [EMIm][NTf ₂]	80 wt.% [FcEMIm][NTf ₂]	80 wt.% [EMIm][FcNTf]	40 wt.% [EMIm][FcNTf]
Specific energy, 2.0 V / Wh kg ⁻¹	6.4	7.2	9.0	13.2	21.6
Specific energy, 2.5 V / Wh kg ⁻¹	n/a	17.1	n/a	23.7	n/a
iR drop / mV	35	45	426	513	250

Self-discharge (SDC) represents a major issue with RESCs.¹⁸ In conventional EDLCs, SDC occurs mainly through diffusion of the ions away from the double-layer where they accumulated during charge storage. In RESCs, SDC is more rapid because a shuttle discharge mechanism (reduction oxidized species at the negative electrode) adds up to the diffusion-based SDC.¹⁸ Such charge-shuttling issues may be addressed by the use of ion-selective membranes to retain redox species in one compartment, but at the cost of an increased internal resistance, which lowers the device's overall power output. The deposition of insoluble species may also prevent SDC through charge-shuttling.¹⁹ This shuttling effect is clearly seen in Figure 4A with the device based on the cationic RIL [FcEMIm][NTf₂] (blue dotted line), which discharged at OCP at a faster rate than the EDLC device based on the [EMIm][NTf₂] ionic liquid electrolyte (red dash curve). The inset in Figure 5A shows the linear dependency of voltage with $t^{1/2}$ for SDC for the [EMIm][NTf₂] device, demonstrating the diffusion-based self-discharge mechanism in EDLC. A very similar SDC is noted with the RILSC based on the anionic ferrocenyl ([FcNTf]⁻) species, suggesting a diffusion-based discharge while the charging mechanism involves faradaic reactions. To clarify this behavior, the SDC was then studied more closely, using a reference electrode in the cell. The profiles of individual electrodes shown in Figure 4B

demonstrate that voltage loss over time results exclusively from the negative electrode, where charge storage occurs in the double-layer. After a sharp initial decrease due to ohmic drop, the potential of the positive electrode remained constant for three hours. After 20 h of OCP, the potential of the positive electrode was still 1.3 V (not shown). This slow discharge is explained by the formation of a film at the positive electrode upon oxidation of $[\text{FcNTf}]^-$ to $[\text{Fc}^+\text{NTf}]^0$. This behavior was reported earlier and was found to occur in highly concentrated solutions of RIL based on $[\text{FcNTf}]^-$ and in the absence of any other salt.¹ The zwitterionic oxidized species $[\text{Fc}^+\text{NTf}]^0$ of neutral charge has a limited solubility in the electrolyte and precipitates out on the electrode surface, resulting in a stable passivation layer and thereby efficiently suppressing self-discharge of the RILSC. This suppression does not occur in RILSC using the cationic ferrocenyl species $[\text{FcEIm}][\text{NTf}_2]$ which remain in the electrolyte as a dication upon oxidation.

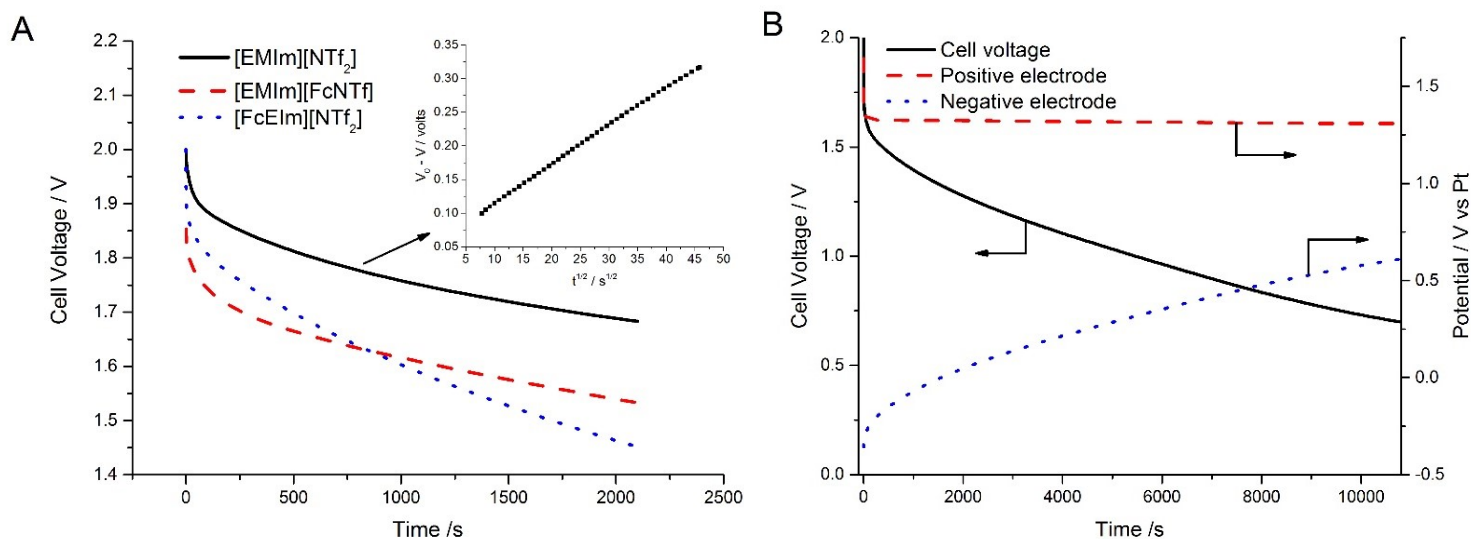


Figure 4-4. A: Self-discharge curves recorded at OCP for the three ionic liquids, showing a pronounced voltage decrease for $[\text{FcEIm}][\text{NTf}_2]$. Inset of A: Linear fitting of voltage with $t^{1/2}$ for double-layer capacitor with $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$. B: Discharge profiles of individual electrodes for RILSC using $[\text{EMIm}][\text{FcNTf}]$. All conditions are as in Figure 3.

4.5. Conclusions

This study provided another example on the potential design of ionic liquids which outperform traditional solvents in fulfilling specific tasks. The redox ionic liquids provided higher specific energy by adding a faradaic component to the charge storage mechanism of activated carbon electrodes. The redox moieties were linked directly to the structure of the ionic liquid's ions, allowing concentrations up to 2.4 M in ferrocenyl units in acetonitrile which increased the specific energy of the device by 83% (vs. unmodified ionic liquid). While redox ionic liquid electrolyte capacitors with Fc attached to the cation provided an important self-discharge rate, the Fc-anion [FcNTf] enabled the complete suppression of self-discharge at the positive electrode. While the rate dependency of the specific energy and stability could be improved, these findings suggest that electroactive ionic liquids are particularly well-suited for use in redox-active electrolyte supercapacitors.

4.6. Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), under their Discovery Grants Program.

References

- (1) Gélinas, B.; Rochefort, D.: Synthesis and characterization of an electroactive ionic liquid based on the ferrocenylsulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)imide anion. *Electrochim. Acta* **2015**, *162*, 36-44.
- (2) Frackowiak, E.; Fic, K.; Meller, M.; Lota, G.: Electrochemistry Serving People and Nature: High-Energy Ecocapacitors based on Redox-Active Electrolytes. *Chemosuschem* **2012**, *5*, 1181-1185.
- (3) Roldan, S.; Blanco, C.; Granda, M.; Menendez, R.; Santamaria, R.: Towards a Further Generation of High-Energy Carbon-Based Capacitors by Using Redox-Active Electrolytes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1699-1701.
- (4) Frackowiak, E.; Meller, M.; Menzel, J.; Gastol, D.; Fic, K.: Redox-active electrolyte for supercapacitor application. *Faraday Discuss.* **2014**, *172*, 179-198.
- (5) Senthilkumar, S. T.; Selvan, R. K.; Melo, J. S.: Redox additive/active electrolytes: a novel approach to enhance the performance of supercapacitors. *Journal of Material Chemistry A* **2013**, *1*, 12386-12394.
- (6) Senthilkumar, S. T.; Selvan, R. K.; Lee, Y. S.; Melo, J. S.: Electric double layer capacitor and its improved specific capacitance using redox additive electrolyte. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 1086-1095.
- (7) Tachibana, M.; Ohishi, T.; Tsukada, Y.; Kitajima, A.; Yamagishi, H.; Murakami, M.: Supercapacitor using an electrolyte charge storage system. *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)* **2011**, *79*, 882-886.
- (8) Roldan, S.; Granda, M.; Menendez, R.; Santamaria, R.; Blanco, C.: Supercapacitor modified with methylene blue as redox active electrolyte. *Electrochim. Acta* **2012**, *83*, 241-246.
- (9) Sun, G.; Li, K.; Sun, C.: Electrochemical performance of electrochemical capacitors using Cu(II)-containing ionic liquid as the electrolyte. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *128*, 56-61.
- (10) Fontaine, O.; Lagrost, C.; Ghilane, J.; Martin, P.; Trippé, G.; Fave, C.; Lacroix, J. C.; Hapiot, P.; Randriamahazaka, H. N.: Mass transport and heterogeneous electron transfer of a ferrocene derivative in a room-temperature ionic liquid. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *632*, 88-96.
- (11) Miura, Y.; Shimizu, F.; Mochida, T.: Preparation, Properties, and Crystal Structures of Organometallic Ionic Liquids Comprising 1-Ferrocenyl-3-alkylimidazolium-Based Salts of Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide and Hexafluorophosphate. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10032-10040.
- (12) Balasubramanian, R.; Wang, W.; Murray, R. W.: Redox Ionic Liquid Phases: Ferrocenated Imidazoliums. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9994-9995.
- (13) Gélinas, B.; Forgie, J. C.; Rochefort, D.: Conductivity and Electrochemistry of Ferrocenyl-Imidazolium Redox Ionic Liquids with Different Alkyl Chain Lengths. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, H161-H165.
- (14) O'Mahony, A. M.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G.: Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 2884-2891.
- (15) Gambou-Bosca, A.; Belanger, D.: Chemical Mapping and Electrochemical Performance of Manganese Dioxide/Activated Carbon Based Composite Electrode for Asymmetric Electrochemical Capacitor. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A5115-A5123.
- (16) Brisset, J.-L.: Solubilities of Various Nitroanilines in Water-Pyridine, Water-Acetonitrile, and Water-Ethylene Glycol Solvents. *J. Chem. Eng. Data* **1985**, *30*, 381-383.

- (17) Akinwolemiwa, B.; Peng, C.; Chen, G. Z.: Redox Electrolytes in Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A5054-A5059.
- (18) Chen, L. B.; Bai, H.; Huang, Z. F.; Li, L.: Mechanism investigation and suppression of self-discharge in active electrolyte enhanced supercapacitors. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1750-1759.
- (19) Mai, L.-Q.; Minhas-Khan, A.; Tian, X.; Hercule, K. M.; Zhao, Y.-L.; Lin, X.; Xu, X.: Synergistic interaction between redox-active electrolyte and binder-free functionalized carbon for ultrahigh supercapacitor performance. *Nat. Commun.* **2013**, *4*.

Chapitre 5 : Conclusion

5.1. Conclusions générales

En résumé, ce mémoire regroupe l'ensemble de deux articles traitant le domaine émergent des liquides ioniques fonctionnels avec la fonctionnalité redox. L'ensemble des travaux a contribué à approfondir les connaissances fondamentales concernant le développement des liquides ioniques fonctionnels et suggère les avantages et les limites potentielles pour l'application.

Dans un premier temps, l'effet des chaînes alkyle du cation sur les propriétés électrochimiques et physicochimiques a été évalué. Les variations des propriétés physicochimiques et électrochimiques ont été étudiées. Bien que plusieurs variations de chaîne alkyle aient été ciblées dans les études, peu d'impact a été observé sur l'ensemble des propriétés en solution diluée. Ce point est intéressant pour les futures recherches et développements dans le domaine. À haute concentration, la formation de film a lieu avec la présence de zwitterion en oxydation. Cette formation a lieu dans un système à haute concentration (>50 wt. %) et sans électrolyte.

Avec les connaissances des systèmes des liquides ioniques redox, une application mise sur les avantages et limitée sur les inconvénients peut être possible. L'utilisation des liquides ioniques en tant que solution d'électrolyte est avantageuse sur plusieurs points dans le cas des supercondensateurs. Le renforcement de la sécurité et l'augmentation de l'énergie sont les exemples les plus flagrants. De plus, la formation de film à la surface de l'électrode joue un rôle dans la prévention de l'autodécharge par diffusion et l'effet de navette redox. Ce problème est typique dans les supercondensateurs en présence d'électrolyte redox.

5.2. Travaux futurs

Dans le but d'avoir une compréhension plus profonde du système à haute concentration et des phénomènes reliés à la formation des films à l'électrode, les analyses de surface doivent être faites. Notamment, les structures à surface et la composition du film formée doivent être analysées. Il sera aussi question de confirmer si le film contient un arrangement purement de zwitterion ou la participation des cations imidazolium s'y trouve aussi. De plus, la caractérisation de la surface doit aussi être évaluée. Notamment la présence de porosité et la taille des pores ne sont pas connues. Les modifications sur la surface de l'électrode ont un impact primordial sur les mesures d'électrochimie.

Ces points mentionnés ont déjà été abordés au cours d'une étude. Cependant plusieurs difficultés sont présentes. Premièrement la surface et la composition sont difficilement d'accès. Pour avoir un film sans modification, il faut, en premier, former un film avec une solution d'électrolyte concentrée. Ensuite, il est question de séparer la forme oxydée plaquée sur l'électrode de la solution sans modifier la surface du film. Cette séparation est difficile à faire, puisque la forme oxydée sous forme de film et la forme non oxydée en solution ont les mêmes propriétés. Le couplage entre l'électrochimie et AFM a été tenté. Cependant, avec une haute concentration de liquide ionique, la détection du signal avec AFM est impossible à obtenir de manière fiable. De plus, plusieurs méthodes de lavage ont été tentées, mais la surface est souvent altérée à différents niveaux. Ces questionnements concernant la formation de film doivent être approfondis et d'autres méthodes d'analyse doivent être testées.

Une démonstration de l'application dans les supercondensateurs avec les solutions d'électrolyte redox est intéressante sur plusieurs points. Les résultats obtenus et présentés peuvent ouvrir la voie à d'autres applications en stockage d'énergie. Notamment les systèmes de condensateur hybrides sont des exemples. Le condensateur à l'ion-lithium (LIC) est un système parmi tant d'autres. Ce système ressemble davantage aux systèmes de batterie, dont les recherches ont déjà été démarrées dans notre groupe.