



HAL
open science

Développement d'une microbatterie redox-flow en milieu liquide ionique

Nesrine Chaabene

► **To cite this version:**

Nesrine Chaabene. Développement d'une microbatterie redox-flow en milieu liquide ionique. Chimie analytique. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS592 . tel-03408228

HAL Id: tel-03408228

<https://theses.hal.science/tel-03408228>

Submitted on 29 Oct 2021

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

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

Sorbonne Université

Ecole doctorale de Chimie Physique et Chimie analytique de Paris Centre

Laboratoire Interface et Systèmes Electrochimiques

Développement d'une microbatterie redox-flow en milieu liquide ionique

Par Nesrine CHAABENE

Thèse de doctorat de Chimie

Soutenance prévue le xx.xxxxxxxx.xxxx devant le jury composé de :

Mme. Rosaria FERRIGNO	Professeur, Université Claude Bernard, Lyon	Rapporteur
M. Agilio PADUA	Professeur, ENS, Lyon	Rapporteur
Mme. Christine CACHET- VIVIER	Professeur, Université Paris-Est, Créteil	Examinatrice
M. Mathieu SALANNE	Professeur, SU	Examineur
M. Kieu NGO	Maitre de Conférences HDR, SU	Co-encadrant
Mme. Mireille TURMINE	Maitre de Conférences HDR, SU	Directrice de thèse

Remerciement

J'aimerais tout d'abord remercier tous les membres du jury pour avoir accepté de participer à mon jury et examiner l'ensemble de mes travaux.

Je remercie M. François HUET et Hubert PERROT, les directeurs du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques

Au terme de ma thèse, je tiens à remercier Mme Mireille TURMINE, ma directrice de thèse qui a dirigé mes travaux de recherche au LISE. J'ai apprécié sa gentillesse, sa rigueur scientifique et son esprit d'analyse qui m'ont permis d'acquérir des compétences dans plusieurs domaines, en particulier, en électrochimie et en physicochimie.

J'exprime ma profonde gratitude à M. Kieu NGO, mon co-encadrant de thèse. Merci pour le soutien qu'il m'a apporté durant ces années lors desquelles nous avons partagé de bons moments. Je te remercie pour ta gentillesse, tes encouragements et ton soutien moral. J'ai apprécié ta rigueur et ton esprit scientifique qui m'ont permis de découvrir et d'acquérir des compétences dans plusieurs domaines, en particulier, en microfluidique.

Un très grand merci à l'ensemble des permanents du LISE, en particulier, Mme Suzanne JOIRET et M. Vincent VIVIER.

Que serait cette thèse sans mes collègues les doctorants et les stagiaires, en particulier, Ines Zakaria, Abelsadek et Oumaima !

Enfin, je remercie ma famille, mes parents (mon père, ma mère), mes beaux-parents, mon mari, mon fils et mes deux frères. Merci de m'avoir toujours encouragée dans mes choix, d'avoir cru en moi, ainsi que pour votre présence malgré la distance imposée. Je remercie mes amis d'ici et d'ailleurs qui n'ont jamais compris pourquoi je préparais une thèse mais qui attendent avec enthousiasme le jour de ma soutenance !

A mes parents !

Sommaire

Sommaire	1
Introduction générale.....	7
Chapitre I : Bibliographie.....	9
1 Les liquides ioniques	11
1.1 Définition.....	11
1.2 Historique	12
1.3 Synthèse des liquides ioniques	13
1.4 Propriétés physicochimiques	15
1.5 Influence de l'ajout d'un solvant moléculaire sur les propriétés physicochimiques des liquides ioniques.....	18
2 Les mélanges eutectiques : alternatives aux LI.....	23
3 Les batteries redox-flow (RFB).....	24
3.1 Principe de fonctionnement	25
3.2 Les avantages des batteries redox-flow	27
3.3 Quelques exemples de batterie redox-flow	27
4 Utilisation des liquides ioniques dans les batteries redox-flow	31
5 La microfluidique : stratégie pour optimiser la batterie redox -Flow	34
5.1 Principe de la microfluidique	35
5.2 La microfluidique : une approche pour supprimer la membrane de la batterie redox-flow	38
5.3 Des méthodes d'améliorations des batteries redox-flow microfluidiques.....	40
Conclusion.....	41
Chapitre II : Matériels et Méthodes.....	43
1 Les milieux ioniques envisagés.....	46

1.1	Synthèse des liquides ioniques	46
1.2	Techniques de caractérisations physicochimiques des différents milieux étudiés	49
1.3	Technique de caractérisation électrochimique	50
1.4	Les différentes espèces électroactives étudiées	55
2	Fabrications et dispositifs de caractérisation des cellules microfluidiques.....	57
2.1	Techniques de fabrication.....	57
2.2	Dispositifs de caractérisation.....	61
Chapitre III : Étude des propriétés physico-chimiques et électrochimiques des milieux ionique envisagés		63
1	Les liquides ioniques purs	66
2	Les mélanges liquides ioniques – solvant moléculaire	72
2.1	Choix de la γ -butyrolactone (GBL)	72
2.2	Influence du solvant moléculaire sur les propriétés physicochimiques des LI	73
2.3	Caractérisation électrochimique des mélanges LI-solvant moléculaire	87
3	Les mélanges eutectiques : analogues aux liquides ioniques.....	95
3.1	Propriétés physico-chimiques des mélanges eutectiques	95
Conclusion.....		100
Chapitre IV : Développement d'une batterie rédox flow en milieu ionique.....		101
1	Etude de la solubilité des espèces électroactives dans les milieux ioniques.....	104
1.1	Préparation des solutions	104
1.2	Solubilité des complexes et des oxydes métalliques dans les différents milieux ioniques envisagés.....	104
1.3	Solubilités des composés organiques	105
2	Caractérisations préliminaires des électrolytes	108
2.1	Voltampérométrie cyclique	108
2.1.1	Influence de la nature du liquide ionique	108

2.1.2	Estimation du coefficient de diffusion	113
2.2	Influence de l'ajout de solvant moléculaire sur les paramètres cinétiques et propriétés électrochimiques des espèces électroactives	114
2.3	Mesures d'impédance	116
3	Etude des performances des systèmes redox-flow en cellule microfluidique.....	121
3.1	Méthode et dispositif de mesure	121
3.2	Banc de caractérisation des cellules redox-flow.....	123
3.3	Etude du système Fe / Q.....	124
4	Les mélanges eutectiques sont-ils une bonne alternative aux liquides ioniques pour la batterie redox-flow ?	129
	Conclusion.....	130
	Conclusion générale et perspectives	133
	Références bibliographiques	137

Glossaire des variables

Symbole	Signification	Unité
ρ	Masse volumique	g cm^{-3}
V_m	Volume molaire	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
α_p	Coefficient d'expansion thermique	K^{-1}
η	Viscosité dynamique	mPa.s
$E\eta$	énergie d'activation	kJ mol^{-1}
σ	Conductivité électrique	mS.cm^{-1}
V_{ex}	Volume d'excès	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
V_m	Volume molaire du mélange	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
V_1^*	Volume molaire partiel de LI	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
V_2^*	Volume molaire partiel de GBL	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
x_1	Fraction molaire de LI	-
x_2	Fraction molaire de GBL	-
M_1	Masse molaire de LI	gmol^{-1}
M_2	Masse molaire de GBL	
η_{ex}	Viscosité d'excès	mPa.s
η_m	Viscosité de mélange	mPa.s
η_1	Viscosité de LI pur	mPa.s
η_2	Viscosité de GBL pur	mPa.s
Λ	Conductivité molaire	$\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$
EW	Fenêtre électrochimique	V
D_i	Coefficient de diffusion d'une espèce i	cm.s^{-1}
r_i	Rayon effectif d'une espèce i	
v	Vitesse de balayage	V.s^{-1}
A	Surface de l'électrode de travail	cm^2
n	Nombre d'électron échangé	-
F	Constante du Faraday 96500	C mol^{-1}
R	constante des gaz parfaits 8,31	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
C	Concentration de soluté	mol.cm^3
T	Température de Kelvin	K
k_b	Constante de Boltzmann $1,38064.10^{-23}$	J K^{-1}
i	Intensité de courant	A
j	Densité de courant	mA.cm^{-2}
R_h	Rayon hydrodynamique de FcMeOH	Å
i_{pc}	Intensité de pic cathodique	A
i_{pa}	Intensité de pic anodique	A
ΔE_p	Différence de potentiel de pic	V
E^0	Potentiel standard	V
R_{TC}	Résistance de transfert de charge	Ω
R_e	Résistance de l'électrolyte	Ω
C_{dl}	Capacité de double couche	F
Q	Capacité du CPE	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^\alpha$
k_0	Constante de transfert de charge	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
α	Coefficient du CPE	-
ω	Pulsation	rad/s

ϕ	Déphasage	rad
Z	Impédance	Ω
Z_w	Impedance de Warburg	Ω
D	Débit	$\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$
d	Distance entre les électrodes	μm
E	Tension	V
P	Puissance	W

Liste des abréviations

LI	Liquide ionique
C ₂ mimTFSI	Le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide du 1-éthyl-3-méthylimidazolium
C ₂ OHmimTFSI	le bis (trifluorométhanesulfonyl) imide 1-hydroxyethyl-3-methylimidazolium
NEA	le Nitrate d'éthylammonium
C ₄ H ₆ O ₂	γ -butyrolactone (GBL)
DES	Deep eutectic solvant
C2mimBr	1-ethyl-3-méthylimidazolium bromide
LiTFSI	le lithium bis (trifluorométhanesulfonyl) imide
C ₄ mimPF ₆	1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
C ₄ mimBF ₄	1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
C4mimTFSI	1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
PYRH4TFSI	N-butylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
2G	Le bis(2-méthoxyethyl)etherdiglyme
RFB	Redox-Flow batteie
VC	Voltamétrie cyclique
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)
FcMeOH	Ferrocèneméthanol
V(acac) ₃	L'acétylacétonate de vanadium (III)
FeCl ₂	Chlorure de fer (II)
Q	Quinone
Al	Alizarine
Tempo	Le (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy
PDMS	polydiméthylsiloxane
CPE	Constante phase element

Introduction générale

Les batteries redox-flow (RFB pour Redox-Flow Batterie en anglais) sont des systèmes de stockage d'énergie prometteurs en raison de leurs avantages uniques tels que le découplage entre la puissance et la capacité énergétique et leur longue durée de vie [2]. Plusieurs travaux de recherches ont été menés sur les batteries redox-flow en solution aqueuse telles que les batteries tout vanadium, fer – chrome ou zinc-cérium [3]. Malgré leurs performances notables, ces batteries souffrent de la contamination des électrolytes due à la perméabilité de la membrane séparatrice, ce qui conduit à la dégradation de l'électrolyte et la perte de la capacité de la batterie [3]. Un autre inconvénient de ces systèmes aqueux est que la tension de la cellule est limitée par le domaine d'électroactivité de l'eau [4]. C'est pour cette raison que de nombreux travaux sur l'utilisation des solvants organiques comme électrolytes dans les batteries redox-flow ont été réalisés [5]. Malgré les avantages offerts par ces solvants aux batteries redox-flow, l'inflammabilité des solvants reste un risque critique pour ces batteries [5]. Une solution possible consiste à utiliser les liquides ioniques (LI) comme électrolyte en raison de leur stabilité thermique, leur faible pression de vapeur et de leurs grandes fenêtres électrochimiques [6-8]. Cependant, ils sont très sensibles à l'humidité, coûteux, et surtout ils ont une forte viscosité rendant leur utilisation comme électrolyte dans les batteries difficile. Un moyen de réduire leur viscosité serait de les mélanger avec un solvant moléculaire.

Pour pallier tous ces problèmes, plusieurs solutions ont été proposées dans la littérature. Par exemple, les mélanges des LI avec un solvant moléculaire peuvent améliorer la solubilité des espèces électroactives. Récemment, les solvants eutectiques (ou, en anglais, Deep Eutectic Solvents, DES) sont utilisés comme solvants alternatifs verts pour remplacer les LI. Ces milieux sont beaucoup moins coûteux et faciles à synthétiser par rapport aux LI [7].

C'est donc dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. L'objectif global est de développer une batterie redox-flow en microfluidique en utilisant ces nouveaux milieux ioniques comme électrolyte.

Pour ce faire, nous avons dans un premier temps synthétisé et caractérisé physicochimiquement deux LI aprotiques (le $C_2mimTFSI$ et le $C_2(OH)mimTFSI$) et un LI protique (le NEA). Ensuite, l'influence de l'ajout d'un solvant moléculaire (γ -butyrolactone, GBL) dans ces LI a été examinée. Enfin, les propriétés électrochimiques de ces LI et de leurs mélanges ont été étudiées en présence de différentes espèces électroactives ($FeCl_2$, Alizarine, TEMPO...) afin de choisir les meilleurs couples redox pour les utiliser dans une batterie redox-flow en microfluidique.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres et organisé de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, nous présenterons une étude non exhaustive sur l'état de l'art des LI, leur synthèse et leurs propriétés physicochimiques. Nous présenterons également les mélanges eutectiques qui sont considérés comme une alternative aux LI. Ensuite, les différents LI utilisés comme électrolyte pour les batteries redox-flow seront évoqués. Enfin, nous détaillerons la microfluidique pour développer une batterie redox-flow sans membrane.

Le second chapitre comporte deux parties. Dans la première partie, nous présenterons la synthèse des différents milieux ioniques (LI, mélanges LI- GBL, DES), ainsi que les techniques de caractérisations physicochimiques (masse volumique, viscosité, conductivité) et électrochimiques (voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique). Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous décrirons les méthodes de microfabrication pour élaborer une microbatterie.

Le troisième chapitre détaillera les résultats de caractérisation des milieux ioniques synthétisés. Nous présenterons les propriétés physicochimiques et électrochimiques des LI purs et leurs mélanges avec le GBL ainsi que les mélanges eutectiques.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons tout d'abord les résultats de caractérisation électrochimique des couples redox dans les différents milieux ioniques dans le but de choisir les meilleurs couples pour l'application batterie. Enfin, nous présenterons les microbatteries fabriquées ainsi que les performances électriques de ces dernières en fonction de la nature des milieux ioniques et des couples redox sélectionnés.

Chapitre I : Bibliographie

Le chapitre 1 présente la synthèse et les propriétés physicochimiques des liquides ioniques, mais aussi l'influence de l'ajout d'un solvant moléculaire sur leurs propriétés. Puis, les mélanges eutectiques, souvent considérés aujourd'hui comme une alternative aux liquides ioniques, seront introduits. Nous nous intéressons à tous ces milieux pour les utiliser comme électrolytes pour les batteries et plus particulièrement pour les microbatteries redox-flow. Ainsi, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la microfluidique comme stratégie intéressante pour développer des microbatteries redox-flow.

1 Les liquides ioniques

De nos jours, la protection de l'environnement est l'une des priorités principales des industries. La chimie verte a donc été développée afin de diminuer la pollution atmosphérique en utilisant des produits moins volatils et moins toxiques comme par exemple les liquides ioniques. Leurs propriétés physicochimiques telles que leur grande stabilité thermique, leur bonne conductivité électrique, leur viscosité raisonnable, leur large fenêtre électrochimique, leur faible coût et la facilité de leur synthèse offrent la possibilité d'utiliser les liquides ioniques dans différentes applications en électrochimie en tant qu'électrolyte de batteries [9], solvant pour l'électrodépôt de métaux ou de polymères [10, 11], en génie des procédés comme solvant d'extraction ou de séparation [12].

1.1 Définition

Un liquide ionique est, comme son nom l'indique, un système constitué uniquement d'ions. C'est donc un sel. Le sel le plus communément utilisé est le chlorure de sodium (connu sous le nom de sel de cuisine). Cependant, ce sel à température ambiante est solide et il faut monter à de températures supérieures à 800°C pour que les cristaux de NaCl fondent et qu'il puisse être liquide. Les liquides ioniques ont quant à eux une température de fusion inférieure à 100°C (limite de température arbitraire adoptée par la communauté scientifique travaillant sur ces milieux réactionnels) et sont le plus souvent à l'état liquide à température ambiante (d'où leur nom en anglais : Room Temperature Ionic Liquids, avec pour acronyme RTILs) offrant ainsi la possibilité de travailler dans un milieu liquide uniquement composé d'ions autour de la température ambiante. Ils sont généralement constitués d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique. Une multitude de combinaisons de cation et d'anion est possible (on en dénombre environ 10^{18}). Quelques exemples d'ions composant les liquides ioniques utilisés en tant qu'électrolytes pour les batteries [13] sont donnés dans la figure 1.

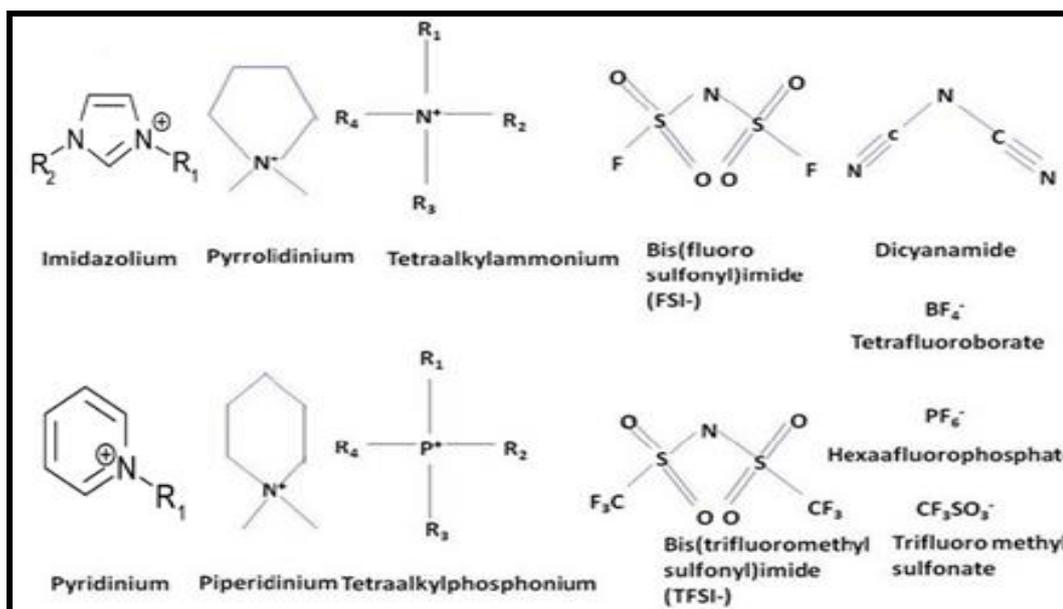


Figure 1 : Exemples de quelques ions constituant les liquides ioniques communément utilisés comme électrolytes en électrochimie

1.2 Historique

Le nitrate d'éthylammonium (NEA), décrit en 1914 par Walden [14], a été le premier sel fondu liquide à température ambiante découvert, avec un point de fusion de 14°C. A l'époque, la découverte de ce type de sel n'a pas suscité un grand intérêt. En 1970, des activités de recherche sur les sels fondus à température ambiante ont été relancées grâce à la découverte des sels d'alkylpyridinium et de 1,3-dialkylimidazolium chloroaluminate [14] par des groupes de chercheurs de l'Université d'État du Colorado et de l'Air Force Academy.

En 1982, Wilkes et al. ont synthétisé de nouveaux types de sels fondus basés sur les chloroaluminates de dialkylimidazolium dédiés à des applications électrochimiques [15]. C'est d'ailleurs dans cette publication qu'apparaît pour la première fois le terme "liquide ionique" pour décrire ces sels particuliers. Ces sels sont obtenus à partir du mélange de deux composants : un halogénure d'aluminium avec un halogénure d'imidazolium ou de pyridinium. Ces liquides ioniques (LI) particuliers présentent des propriétés chimiques intéressantes par exemple leur acidité modulable [14] en fonction du rapport molaire des deux composants. Malheureusement, les anions chloroaluminate réagissent avec l'eau pour former de l'acide chlorhydrique. Ils ne peuvent être utilisés que dans des conditions particulières (milieux anhydres) pour éviter leur hydrolyse [14]. En 1992, Wilkes et al. [16] ont synthétisé de nouveaux LI stables à l'air. Cette nouvelle génération est constituée du cation dialkylimidazolium associé

aux anions nitrate, sulfate, acétate ou tétrafluoroborate. C'est à cette époque que les LI commencent à être utilisés comme solvants dans différents domaines tels que la séparation, l'électrochimie, la synthèse organique, l'extraction liquide-liquide.

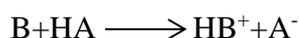
Depuis 2010, plus de 2800 articles ont été consacrés aux LI avec 4245 articles en 2015 et presque 5000 en 2018.

1.3 Synthèse des liquides ioniques

Dans la littérature [17], il existe plusieurs méthodes de synthèse des LI. Le choix de la méthode de synthèse dépend des propriétés physicochimiques recherchées.

Il existe deux catégories de LI :

- Les liquides ioniques protiques. Ils sont synthétisés par le transfert d'un proton d'un acide de Brønsted vers une base de Brønsted selon la réaction d'échange protonique suivante :



La réaction de protonation a été utilisée pour former le nitrate d'éthylammonium, par exemple. Ce dernier est synthétisé par addition d'acide nitrique concentré à une solution aqueuse d'éthylamine en excès [18]. L'excès d'amine et l'eau sont éliminés en chauffant à 60°C sous vide. Le même protocole de synthèse est toujours utilisé pour ce type de LI, avec des variantes pour l'élimination des réactifs en excès et de l'eau.

- Les liquides ioniques aprotiques. Etant donné leur grand nombre, nous avons choisi de détailler la synthèse des LI à base de cation d'imidazolium. Elle se fait généralement en deux étapes.

La première étape consiste à synthétiser le sel d'imidazolium $[C_n\text{mim}]^+[X^-]$ par une réaction d'addition nucléophile conduisant à la quaternisation d'un des atomes d'azote du cycle de l'imidazole. Elle se fait soit par une réaction de protonation en utilisant un acide (fig. 2a), soit par l'ajout d'un halogénure d'alcane choisi en fonction de la structure du cation ou des propriétés particulières recherchées pour le LI (fig. 2b). L'addition nucléophile présente l'avantage d'utiliser des réactifs peu coûteux mais nécessite une étape de purification (par distillation, généralement) des réactifs afin de préparer un LI de bonne qualité.

Le sel d'imidazolium $[C_n\text{mim}]^+[X^-]$ est souvent solide à température ambiante, mais lorsque $n = 6-8$ le sel est une huile visqueuse. Le solide obtenu est purifié par recristallisation en utilisant par exemple un mélange d'acétonitrile et d'éthanoate d'éthyle. Dans le cas de l'huile visqueuse, la purification se fait avec un solvant non miscible avec le sel d'imidazolium comme le trichloroéthane ou l'acétate d'éthyle.

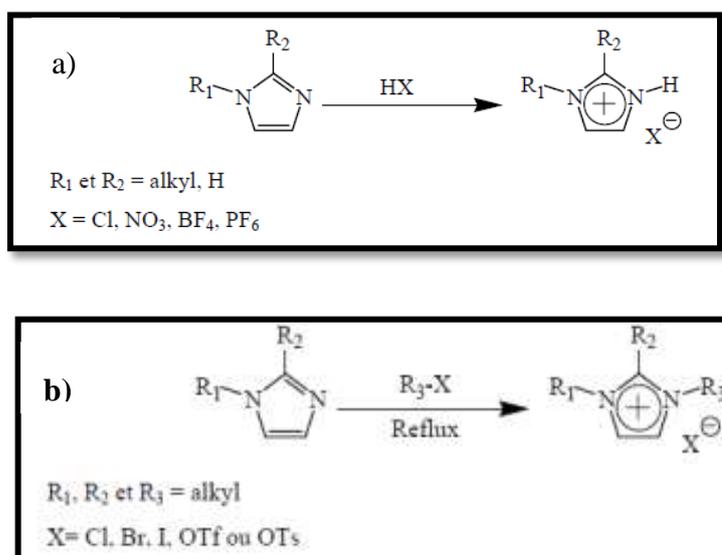


Figure 2 : (a) Réaction de quaternisation par réaction de protonation ou (b) par réaction d'addition nucléophile d'un halogénure d'alkyle

La deuxième étape est la réaction d'échange d'anion (figure 3) qui peut se faire soit par un traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis et conduire à la formation d'un contre-ion métallique soit par l'échange de l'anion des sels [19]. Cette réaction d'échange d'anion (figure 3) produit des LI de grande pureté avec un rendement élevé. Cependant, si l'échange des halogénures est incomplet, cela conduit à une contamination plus ou moins importante du LI. Le lavage des LI doit donc être fait avec soin.

Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des LI généralement incolores bien que les sels d'imidazolium à base de PF_6 ou BF_4 peuvent présenter une légère coloration jaune

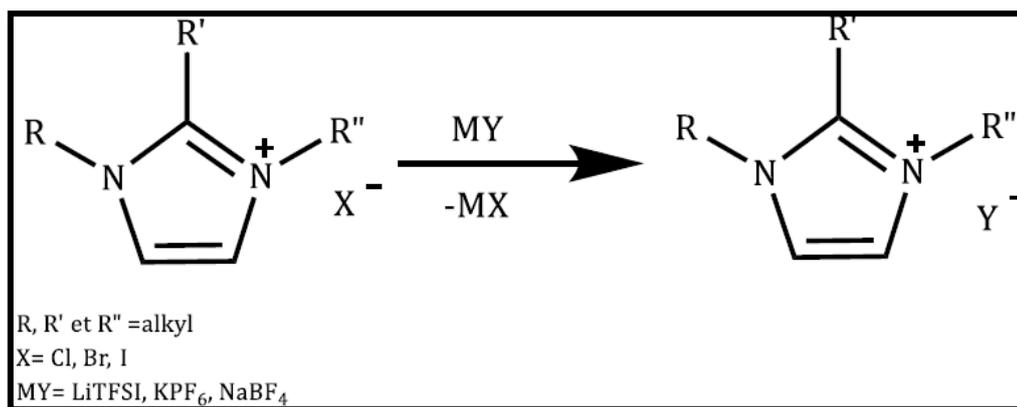


Figure 3 : Réaction d'échange d'anion

1.4 Propriétés physicochimiques

Récemment, les LI ont été sélectionnés comme une alternative aux solvants organiques dans diverses réactions chimiques grâce à leur très faible tension de vapeur. Avant d'utiliser ces solvants comme milieux réactionnels, il est important de les caractériser proprement. Les propriétés physicochimiques telles que la masse volumique, la viscosité, la conductivité, la tension de surface, le point de fusion, dépendent de la nature du cation et de l'anion.

Dans cette partie nous allons détailler les propriétés physicochimiques importantes pour l'utilisation des LI dans le domaine de l'électrochimie (les batteries plus spécifiquement).

La masse volumique

La masse volumique est un paramètre physicochimique important utilisé pour le calcul d'autres paramètres comme la viscosité dynamique par exemple. La masse volumique de la plupart des LI varie entre 0,96 et 1,65 g cm⁻³ à 25°C [12]. Plusieurs articles dans la littérature expliquent l'effet de la température et du choix du cation et de l'anion sur la cette grandeur [12, 20].

Concernant l'effet du choix du cation, Fernández et al. [21] ont étudié une série de LI ayant le même anion TFSI, mais un cation de nature différente. Comme nous le montre la figure 4a, le LI dont le cation est le trihéxyl(tétradécyl)phosphonium [P6,6,6,14]⁺ possède la masse volumique la plus faible. Ceci démontre que plus le cation est volumineux plus sa masse volumique est faible.

Fernández et al. [21] ont aussi fait l'étude de LI avec un même cation [C₄C₁Im]⁺ mais en variant l'anion. La masse volumique (figure 4b) diminue selon la tendance suivante [(C₂F₅SO₂)₂N] >

$[NTf_2] > [PF_6] > [CF_3SO_3] > [ClO_4] > [CF_3CO_2] > [C_1SO_4] > [BF_4] > [C_1(OC_2)_2SO_4] > [NO_3] > [C_8SO_4] > [N(CN)_2] > [CH_3CO_2] > [C_4C_4PO_4] > [C(CN)_3]$.

En outre, Sanchez et al. [22] ont montré que pour différents cations, la masse volumique augmente selon l'ordre suivant, pyrrolidinium < imidazolium < pyridinium.

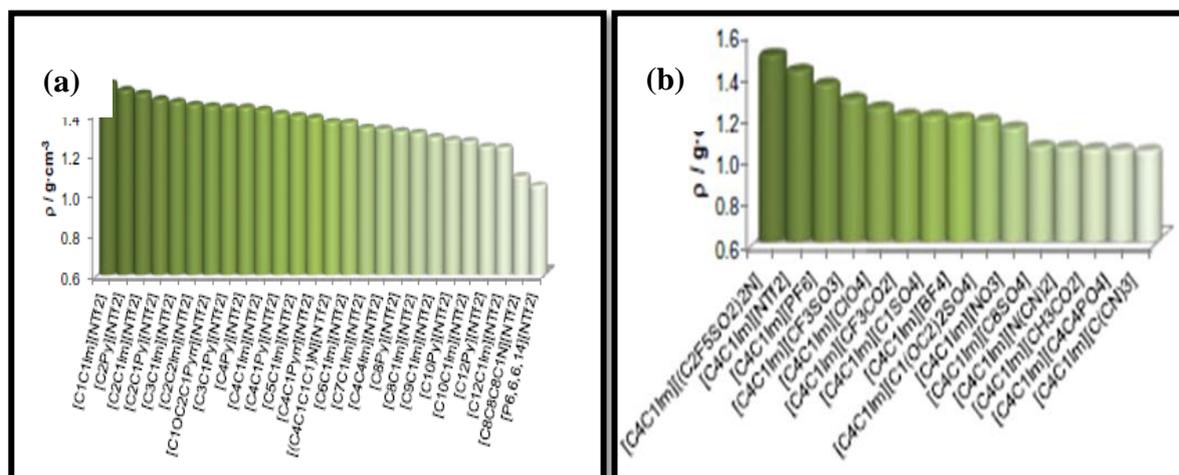


Figure 4 : (a) L'effet du choix du cation sur la masse volumique des LI contenant l'anion (NTf_2) et (b) l'effet du choix de l'anion sur la masse volumique des LI contenant $[C_4C_1Im]^+$ à $T = 313,15 K$ et à pression atmosphérique [21].

La viscosité dynamique

La viscosité dynamique définit la résistance interne d'un fluide à une contrainte de cisaillement. En électrochimie, la viscosité dynamique est un paramètre important en raison de son effet sur le transport de matière en solution. Elle peut affecter de manière significative la diffusion des espèces électroactives dans les milieux.

La viscosité est inversement proportionnelle à la température. Elle est beaucoup plus élevée pour les LI (entre 6 et 7600 mPa.s à 20°C) [12] que pour l'eau (1 mPa.s à 20°C). Elle est essentiellement gouvernée par les interactions électrostatiques de Van der Waals et par les liaisons hydrogène.

Pour un même cation, la viscosité diminue selon la nature de l'anion dans l'ordre suivant : $Cl^- > PF_6^- > BF_4^- > NO_3^- > TFSI$. Cet ordre montre que la viscosité dépend de la taille, la masse molaire et la structure de l'anion. En effet, plus l'anion est petit et symétrique plus le LI est visqueux [23].

La délocalisation de la charge portée par l'anion comme dans (TFSI) favorise une faible viscosité par l'affaiblissement des liaisons hydrogène avec le cation [18]. Plus la chaîne alkyle portée par le cation est longue plus le LI est visqueux en raison de l'augmentation des interactions de Van der Waals.

Dans la littérature, on observe une grande disparité des valeurs de viscosité des LI souvent liée à la présence d'impuretés comme les halogénures ou l'eau qui ont pour effet d'augmenter ou diminuer respectivement la valeur de la viscosité [24].

La conductivité

Comme la viscosité, la conductivité des LI est un paramètre important en électrochimie et ce malgré des valeurs inférieures aux électrolytes aqueux conventionnels (400 à 750 mS.cm⁻¹) [12]. La conductivité des LI, dont le cation est de la famille des imidazoliums, est de l'ordre de 10 mS.cm⁻¹. Par ailleurs, les LI dont le cation est un tétra-alkylammonium, pyrrolidinium, pipéridinium ou pyridinium sont caractérisés par des conductivités inférieures comprises entre 0,1 et 5 mS.cm⁻¹[8]. Quoiqu'il en soit, ces milieux restent de très bons conducteurs ioniques puisqu'ils sont composés uniquement d'ions. Les valeurs des conductivités sont inversement liées à leur viscosité. En effet, plus un LI est visqueux plus la mobilité des ions est difficile, plus la conductivité est faible. Ainsi, plus l'anion est volumineux plus la conductivité est faible. Les LI dont l'anion est le bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI⁻) sont, par exemple, plus conducteurs que ceux dont l'anion est l'acétate (CH₃CO₂⁻) qui est moins volumineux [8].

Fenêtre électrochimique

La fenêtre électrochimique est la plage de potentiel pour laquelle l'électrolyte (le LI dans notre cas) est inactif du point de vue électrochimique.

Dans les batteries, l'utilisation des LI comme électrolytes présente un grand avantage par rapport à l'eau. En effet, la fenêtre électrochimique de l'eau est inférieure à 1,5V ce qui limite le choix des couples redox et notamment l'application d'une grande différence de potentiel dans les systèmes aqueux [25]. Les LI possèdent une large fenêtre électrochimique qui peut varier entre 3 et 6V. Ainsi, la fenêtre électrochimique du [C₄mim][PF₆] sur l'électrode de platine est de 4,15V et celle du [C₄mim][BF₄] sur l'électrode de carbone vitreux est de 4,1V [26].

La fenêtre électrochimique est sensible à la présence d'impuretés dans le LI. Ainsi, Schröder et al. [27] ont montré que l'ajout de 3% d'eau dans le [C₄mim][BF₄] réduit considérablement sa fenêtre électrochimique, qui passe de 4,1V à 1,95V. Zhang et al. [28] ont trouvé que la fenêtre

électrochimique du $[C_4mim][PF_6]$ synthétisé par leur soin est de 4,6 V contre 3,8 V pour celui fourni commercialement. Ils ont montré que la présence d'eau ou d'acide (généralisé par hydrolyse des ions PF_6^-) est la cause de cette diminution. De plus, la présence de ces impuretés affectent les propriétés physicochimiques du LI telles que la viscosité, par exemple [17].

1.5 Influence de l'ajout d'un solvant moléculaire sur les propriétés physicochimiques des liquides ioniques

Généralement, les LI sont beaucoup plus chers que les solvants moléculaires. De plus, ils sont très visqueux. Ces deux inconvénients sont souvent présentés comme étant un frein pour l'utilisation de ces milieux dans un grand nombre d'applications. Un moyen pour remédier à ce ci est de mélanger les LI à un solvant moléculaire afin de diminuer le coût mais aussi la viscosité. Cela va impacter les autres propriétés physicochimiques telles que la conductivité par exemple.

Dans cette partie, nous allons présenter quelques mélanges LI-solvant moléculaire utilisés comme électrolyte, plus particulièrement l'influence de l'ajout d'un solvant moléculaire sur les propriétés physicochimiques des LI purs.

Mélanges de *N*-butylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ($PYR_{H4}TFSI$)-propylène carbonate (PC)

A. Balducci et al. [29] ont étudié les propriétés physicochimiques de mélanges $PYR_{H4}TFSI$ – PC utilisés comme électrolytes dans les batteries lithium-ion. Le $PYR_{H4}TFSI$ est un LI protique hydrophobe.

La figure 5 nous montre que :

- les conductivités du PC et du $PYR_{H4}TFSI$ sont égales respectivement à 5,15 et 1,83 $mS.cm^{-1}$ à 30°C.
- un maximum de conductivité (7,23 $mS.cm^{-1}$) est observé pour le mélange contenant 20% en masse de $PYR_{H4}TFSI$. La conductivité de ce dernier est légèrement supérieure au mélange 50% en masse de $PYR_{H4}TFSI$ (7,16 $mS.cm^{-1}$).
- la viscosité diminue avec la teneur en PC dans le mélange.

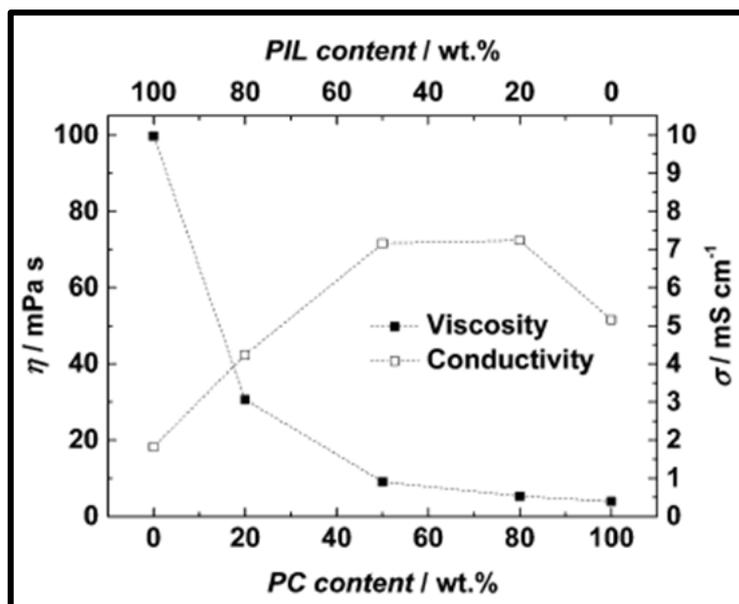


Figure 5 : Variation de la conductivité et de la viscosité du mélange $PYR_{H4}TFSI(PIL)-PC$

Mélanges du bis(2-méthoxyéthyl)etherdiglyme (2G) avec le 1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ($Pyr_{14}TFSI$) ou le 1-butylpyrrolidinium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ($Pyr_{H4}TFSI$)

Récemment, Stettner et al. [30] ont étudié les propriétés de deux mélanges à base de bis(2-méthoxyéthyl)etherdiglyme (2G) et de deux LI, l'un non protique le $Pyr_{14}TFSI$ (noté AIL) et l'autre protique, le $Pyr_{H4}TFSI$ (noté PIL). La figure 6 présente la variation de la viscosité obtenue pour les deux mélanges en fonction de la température. Dans le cas du mélange $Pyr_{14}TFSI(AIL)-2G$ (fig. 6a), on observe que :

- la viscosité de $Pyr_{14}TFSI$ (111 mPa.s) est beaucoup plus élevée par rapport au 2G (1,5 mPa.s),
- la viscosité du mélange $Pyr_{14}TFSI-2G$, entre $-30^{\circ}C$ et $80^{\circ}C$, est toujours inférieure à celle du LI pur,
- plus la teneur en 2G augmente dans le mélange, plus la viscosité de ce dernier diminue,
- on observe une forte décroissance de la viscosité lorsqu'on augmente la teneur en 2G entre 20 et 50% en masse. Par contre, les valeurs entre 50 et 80% ne varient pratiquement plus.

Pour les mélanges avec le LI protique ($\text{Pyr}_{\text{H4}}\text{TFSI-2G}$) (fig. 6b), les variations de viscosité, pour des températures supérieures à 0°C , diminue en fonction de la teneur en 2G.

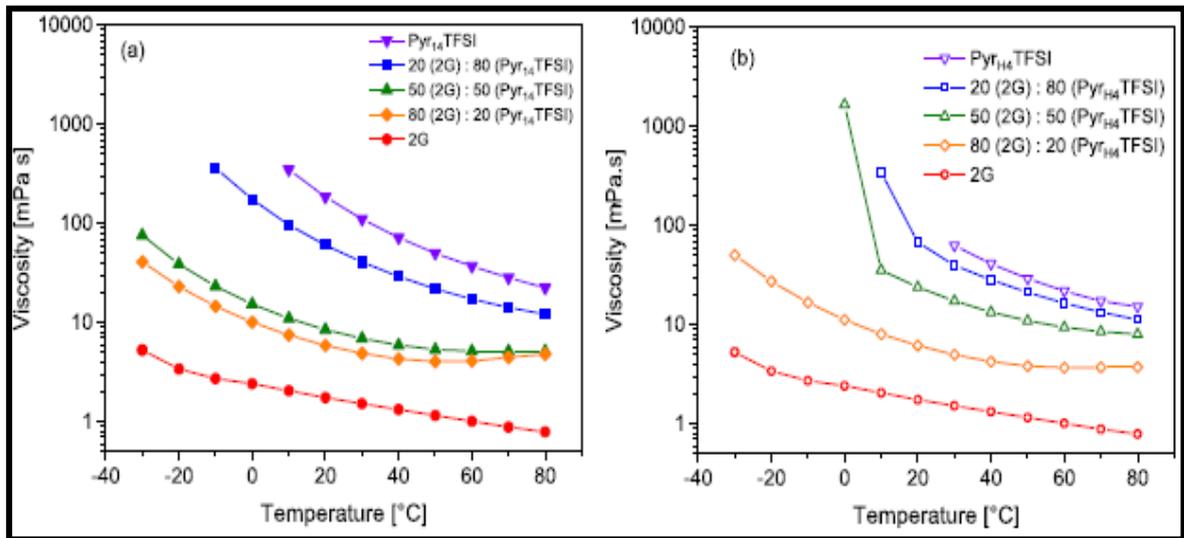


Figure 6 : Influence de la température sur les viscosités du mélange : (a) AIL-2G et (b) PIL-2G

Les auteurs montrent que pour les deux types de mélanges, les mesures de la conductivité sont en accord avec les mesures de la viscosité.

Mélange du 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide $\text{C}_4\text{mimTFSI}$ - γ -butyrolactone (GBL)

Vranes et al. [31, 32] ont étudié les propriétés physicochimiques de deux mélanges à base de 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide $\text{C}_4\text{mimTFSI}$ et deux solvants moléculaires, le γ -butyrolactone (GBL) et le propylène carbonate (PC). La figure 7 présente la variation de la conductivité ionique obtenue à 298K pour les deux mélanges en fonction de la fraction molaire de LI.

D'après la figure 7 on remarque que :

- l'addition du $\text{C}_4\text{mimTFSI}$ dans les deux solvants moléculaires conduit à une augmentation brutale de la conductivité ionique, pour atteindre son maximum pour une valeur de la fraction molaire en LI, $x_{\text{LI}} = 0,2$. Cela est dû à une forte solvation des ions du LI par les molécules du solvant moléculaire.

- à partir de cette fraction molaire, lorsque le mélange est enrichi en LI, une diminution progressive de la conductivité ionique des deux mélanges est observée jusqu'à arriver à la valeur de la conductivité la plus faible qui correspond au liquide ionique pur.
- lorsque x_{LI} est inférieure à 0,4, les conductivités ioniques des mélanges avec le GBL sont plus élevées que celles contenant le PC. Ce fait est attribué à la viscosité du PC plus élevée que celle du GBL.

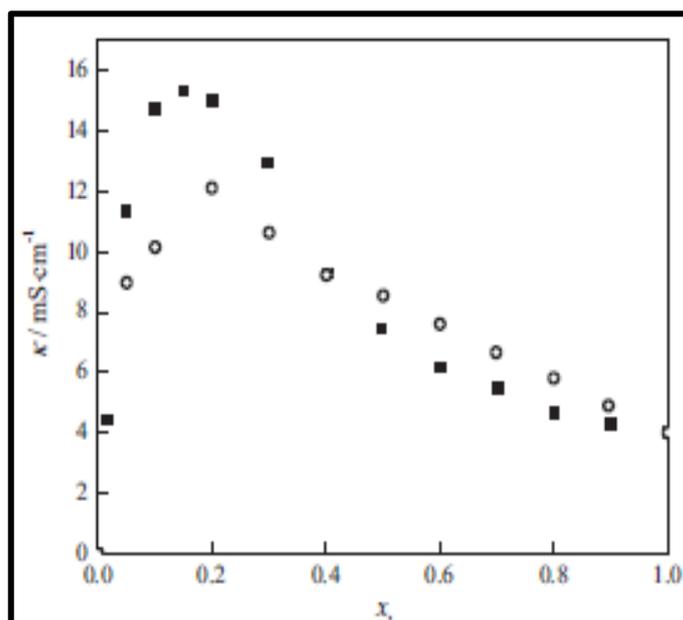


Figure 7 : Conductivité ionique des mélanges entre le $C_4\text{mimTFSI}$ et le GBL (○) et le PC (■)

S. Papović et al. [32] ont présenté une série de mélanges de LI à base d'imidazolium avec différentes longueurs de chaîne alkyle contenant l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (TFSI) avec le γ -butyrolactone. Ils ont montré que la conductivité ionique des LI purs diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle du LI et en mélange avec le GBL. Ceci confirme que la conductivité ionique des mélanges LI – solvant moléculaire dépend essentiellement de la viscosité du système. Les énergies d'activation liées à la conductivité ont aussi été calculées et une augmentation linéaire avec la fraction molaire en LI a été observée.

S. Papović et al. [33] ont aussi utilisé le mélange de $C_2\text{mimTFSI}$ -GBL comme électrolyte de batterie Lithium-ion. Ils ont montré que la masse volumique et la viscosité du mélange augmentent lorsque la concentration en ions lithium (Li^+) augmente. De plus, l'ajout de LiTFSI

permet d'optimiser la conductivité ionique du mélange. En effet, la conductivité ionique d'une solution contenant 1 mol.dm^{-3} de LiTFSI dans le GBL pur est de $9,21 \text{ mS.cm}^{-1}$ et dans le $\text{C}_2\text{mimTFSI}$ pur de $5,5 \text{ mS.cm}^{-1}$. Une conductivité plus élevée ($10,99 \text{ mS.cm}^{-1}$) est obtenue pour une solution de même concentration en lithium dans le mélange de $\text{C}_2\text{mimTFSI-GBL}$ ($x_{\text{LI}} = 0,2$)

Mélange du nitrate d'éthylammonium (NEA) - γ -butyrolactone (GBL)

Lemordant et al. [34] ont présenté les propriétés volumiques (le volume d'excès, V_{ex} , le coefficient d'expansion thermique, α) de différents mélanges de nitrate d'éthylammonium (NEA) – GBL à diverses températures.

Des mesures de la masse volumique ont été effectuées afin de déterminer le volume d'excès. Ce paramètre représente la différence entre le volume réel du mélange et le volume de la solution supposée idéale, qui est en fait égal à la somme des volumes des corps purs pris séparément. La figure 8a présente la variation du volume d'excès en fonction de la fraction molaire (x_1) en NEA et à différentes températures. Cette figure montre que :

- les volumes d'excès, à différentes températures, présentent une forme similaire avec un minimum autour de $x_1 = 0,25$ à $293,15 \text{ K}$ qui croît jusqu'à $x_1 = 0,35$ à $318,15 \text{ K}$.
- pour des teneurs plus élevées en LI, les valeurs de V_{ex} deviennent positives avec un maximum qui passe de $x_1 = 0,85$ à $293,15 \text{ K}$ à $x_1 = 0,95$ à $313,15 \text{ K}$.
- les valeurs négatives du volume d'excès obtenues pour les mélanges riches en GBL sont expliquées en termes de formation de liaisons hydrogène entre les trois atomes d'hydrogène du groupe ammonium du NEA et les atomes d'oxygène du GBL.

Ces auteurs ont aussi déterminé le coefficient d'expansion thermique (α) en fonction de la fraction molaire en NEA. Ce coefficient représente l'augmentation relative de volume d'un système lorsque la température change à pression constante. La figure 8b présente la variation du coefficient d'expansion thermique en fonction de la fraction molaire en NEA. D'après la figure 8b, on observe que α présente un minimum pour une fraction molaire x_1 égale à $0,75$, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que la dilatation de la solution à cette composition du mélange est inférieure à celle de ses composants purs.

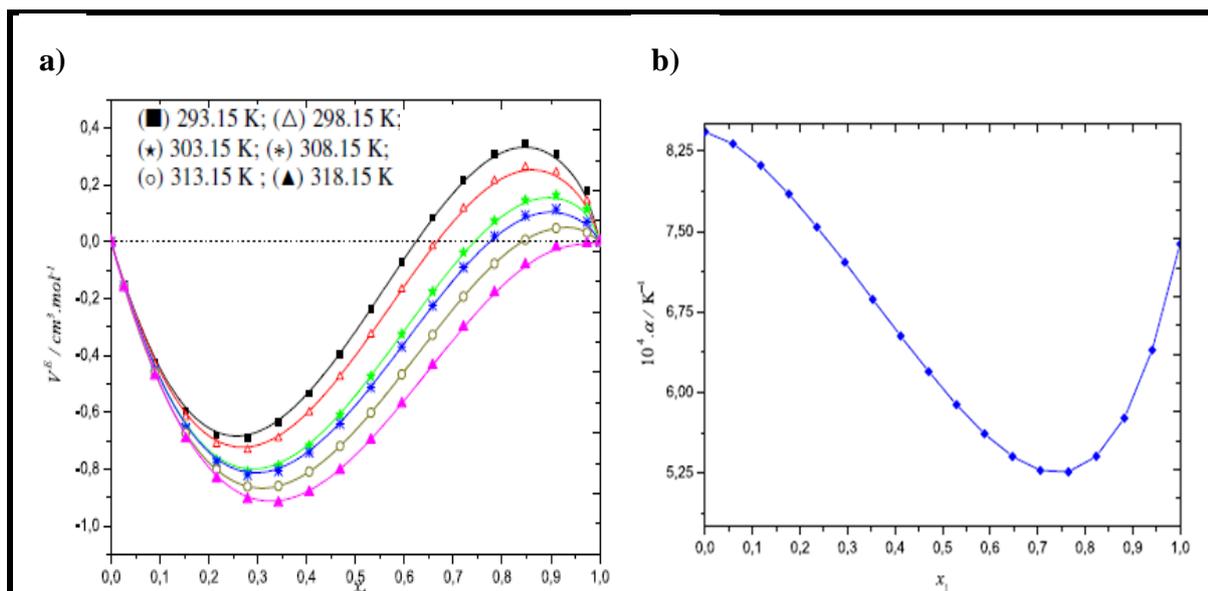


Figure 8. : (a) Variation du volume d'excès de mélange de NEA (x_1)-GBL($1-x_1$) et (b) variation du coefficient d'expansion thermique en fonction de la fraction molaire (x_1) du NEA

2 Les mélanges eutectiques : alternatives aux LI

Dans le contexte de la chimie verte, les LI sont de plus en plus utilisés comme une alternative aux solvants organiques. Malgré leurs propriétés intéressantes, les LI restent coûteux avec une préparation souvent complexe et des conditions d'utilisation contraignantes. Récemment, les mélanges eutectiques, souvent qualifiés à tort de profonds (ou, en anglais, Deep Eutectic Solvents, DES) sont utilisés comme solvants alternatifs verts pour remplacer les solvants traditionnels, mais aussi, les LI.

Les mélanges sont constitués d'au moins deux composés pouvant être solides à la température ambiante et dont leur mélange à un ratio donné conduit à une phase liquide homogène (à la température ambiante) avec un abaissement significatif de la température de fusion de ce mélange.

La synthèse de mélange eutectique est rapide et simple comparée aux LI. Généralement, il suffit de mélanger deux composants, un donneur de liaison hydrogène (DLH) et un sel dans un flacon bien fermé pour éviter tout contact avec de l'air et les mettre sous agitation et en chauffant (juste pour faciliter le mélange) jusqu'à obtenir un liquide homogène. Un exemple de mélange eutectique est la reline [35] qui consiste à mélanger une mole de chlorure de cholinium (ChCl)

($T_f = 247^\circ\text{C}$) à 2 moles d'urée ($T_f = 133^\circ\text{C}$) pour aboutir à un mélange dont le point de fusion est de 12°C .

Les propriétés physiques et chimiques des mélanges eutectiques (point de fusion, masse volumique, viscosité, conductivité) sont comparables à celles des LI [36]. Elles sont modulables par variation des combinaisons sel/DLH ce qui permet de concevoir des systèmes adaptés à des applications variées (extraction liquide-liquide, électrochimie, synthèse chimique,...).

Le point de fusion [36] d'un mélange eutectique dépend de la nature du donneur de liaisons hydrogène. Par exemple, la température de fusion du mélange chlorure de cholinium : acide oxalique (1:1) est de 34°C alors qu'elle n'est que de 10°C pour le mélange chlorure de cholinium : acide malonique (1 :1). La température de fusion dépend aussi de la nature du cation et de l'anion du sel [35]. Par exemple, en fonction de la nature de l'anion du sel de cholinium en mélange avec l'urée (ratio molaire sel : urée de 1 : 2) le point de fusion du mélange [35] diminue suivant l'ordre $\text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{AcO}^- > \text{BF}_4^-$. Ceci indique que l'électronégativité de l'anion influence plus particulièrement la température de fusion.

La viscosité des DES est essentiellement gouvernée par la nature du donneur de la liaison hydrogène. En effet, plus il y a de liaisons hydrogènes, plus le mélange est visqueux. C'est pour cette raison que les mélanges qui contiennent les bases conjuguées de diacides carboxyliques possèdent des viscosités plus élevées.

3 Les batteries redox-flow (RFB)

De nos jours, la production d'énergie se fait soit par la transformation d'une énergie potentielle qui peut être fossile (pétrole, charbon) en électricité soit en utilisant les énergies renouvelables (rayonnement solaire, vent).

Le stockage d'énergie doit pouvoir répondre à plusieurs problèmes. Il doit permettre de contrôler la production d'énergie. Plus concrètement, lors d'une forte consommation imprévue d'énergie, un pays fournit l'électricité à sa population soit par l'ajustement de la production de l'énergie soit par l'achat d'énergie aux pays voisins. Inversement, lors d'une forte production d'énergie, l'excès d'énergie non utilisée doit être récupérée et stockée.

Actuellement, il existe plusieurs technologies pour stocker l'énergie. La première est le Système de Transfert d'Énergie par Pompage (STEP) qui correspond au système le plus développé dans le monde. Il est lié à l'énergie hydraulique et représente une puissance de l'ordre

du gigawatt (GW) [37]. Le stockage par air comprimé (en anglais Compressed Air Energy Storage CAES) est une autre technologie qui présente une puissance importante comprise entre 100 et 1000 MW [38] mais qui nécessite un site de stockage géologique bien adapté. On trouve aussi le stockage électrochimique comme par exemple les batteries Li-ion (0,1 à 10 MW [38]) et les batteries à circulation (1 à quelques dizaines de MW [38]).

3.1 Principe de fonctionnement

Depuis 1970, les batteries Redox-Flow (RFB pour Redox-Flow Battery) ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche [39] en raison de leur simplicité et leur capacité à stocker de grandes quantités d'énergie. Les RFB sont des accumulateurs secondaires basés sur la réaction électrochimique de deux couples redox ((ox_1/red_1) et (ox_2/red_2)) solubles dans l'électrolyte pour stocker l'énergie électrique.

Comme le montre la figure 9, une batterie redox-flow est constituée de deux électrolytes (anolyte et catholyte) stockés dans deux réservoirs externes et acheminés à l'aide d'un système de pompage vers le réacteur. Dans ce dernier, les espèces électroactives réagissent électrochimiquement au contact avec une électrode inerte (collecteur de courant).

Les deux électrolytes sont séparés par un séparateur ionique comme le nafion pour assurer l'électroneutralité du système tout en empêchant la migration d'espèces électroactives d'un compartiment à l'autre.

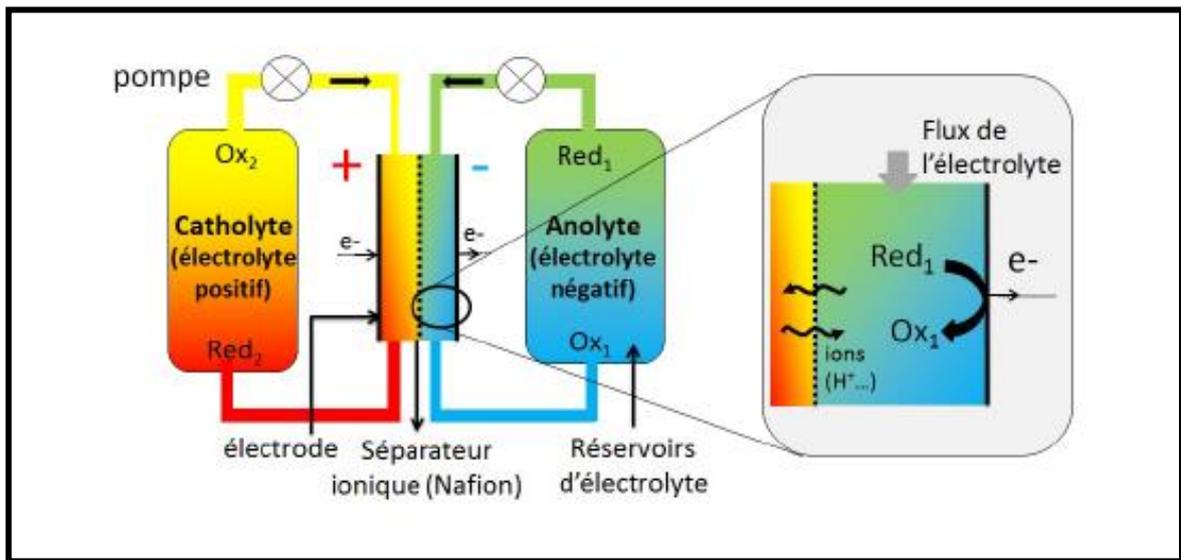


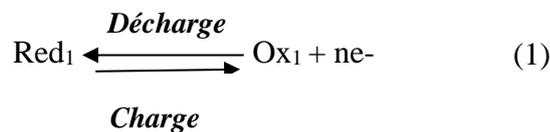
Figure 9 : Schéma de fonctionnement d'une batterie redox-flow

Le fonctionnement de la batterie est basé sur des transformations successives et réversibles des espèces électroactives de la forme oxydante vers la forme réduite, ou vice versa, selon l'état de fonctionnement de la batterie (en charge ou en décharge).

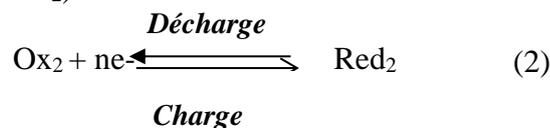
Lors de la décharge de la batterie l'électrode négative joue le rôle d'anode car il s'y produit une réaction d'oxydation (c'est-à-dire libération d'électrons) tandis que l'électrode positive joue le rôle de cathode car il s'y produit une réaction de réduction (c'est-à-dire consommation d'électrons). En revanche, lors de la charge de la batterie, les réactions inverses se produisent.

Les réactions électrochimiques, qui se déroulent à l'interface électrode /électrolyte, peuvent être décrites comme suit :

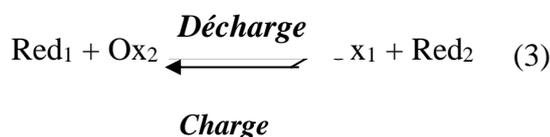
À l'électrode négative (Ox₁/Red₁) :



À l'électrode positive (Ox₂/Red₂) :



La réaction totale est :



Au cours du fonctionnement, la réaction d'oxydoréduction (3) conduit à la production de courant. Les espèces électroactives doivent présenter une bonne réversibilité et être solubles afin d'éviter la formation de dendrites [40].

3.2 Les avantages des batteries redox-flow

Les batteries redox-flow présentent plusieurs avantages par rapport aux systèmes électrochimiques conventionnels [41]. L'avantage le plus important est la séparation entre la puissance et l'énergie stockée (capacité) [42] contrairement aux autres batteries à électrolyte statique comme la batterie Li-ion, par exemple. En effet, la puissance dépend du nombre de cellules et de la surface de l'électrode tandis que la capacité dépend du volume des réservoirs et de la concentration des espèces électroactives dissoutes dans l'électrolyte.

Ensuite, en termes de flexibilité et de coût, Darling et al. [43] ont montré que les batteries redox-flow aqueuses et non aqueuses sont moins onéreuses que les batteries Plomb-acide grâce au faible coût de leurs réacteurs. Enfin, les batteries redox-flow possèdent une durée de vie plus longue (> 10000 cycles) que les batteries conventionnelles (2000 cycles pour la batterie Li-ion). Ceci est dû au fait que les électrodes utilisées dans les batteries conventionnelles subissent non seulement des contraintes mécaniques et thermiques lors des différents cycles, mais aussi des changements de phase pendant les processus de charge et de décharge, réduisant ainsi leur durée de vie [44].

3.3 Quelques exemples de batterie redox-flow

Les RFB avec des électrolytes à base d'ions métalliques inorganiques sont les systèmes les plus développés. Dans ce type de batterie, l'électrolyte est composé d'une molécule redox inorganique (le cérium, le fer, le brome ou le vanadium...) dissoute dans un solvant. Pour pouvoir répondre aux besoins des RFB, un électrolyte doit satisfaire plusieurs critères :

- une conductivité ionique élevée et une fenêtre électrochimique large pour le solvant,
- une faible toxicité,
- un faible coût,
- une bonne stabilité chimique de l'oxydant et du réducteur,
- une bonne stabilité thermique lors du fonctionnement de la batterie,

- une bonne solubilité des espèces électroactives dans les solvants utilisés afin d’avoir une batterie redox-flow avec une intensité de courant élevée,
- le comportement électrochimique des espèces électroactives dans le solvant doit être réversible ou quasi-réversible pour éviter les surtensions,
- une différence de potentiel standard la plus élevée possible entre les deux couples redox afin d’avoir une batterie avec un potentiel à circuit ouvert élevé,

La figure 10 présente les potentiels standard de la plupart des couples redox utilisés dans les batteries redox-flow basées sur des composés inorganiques.

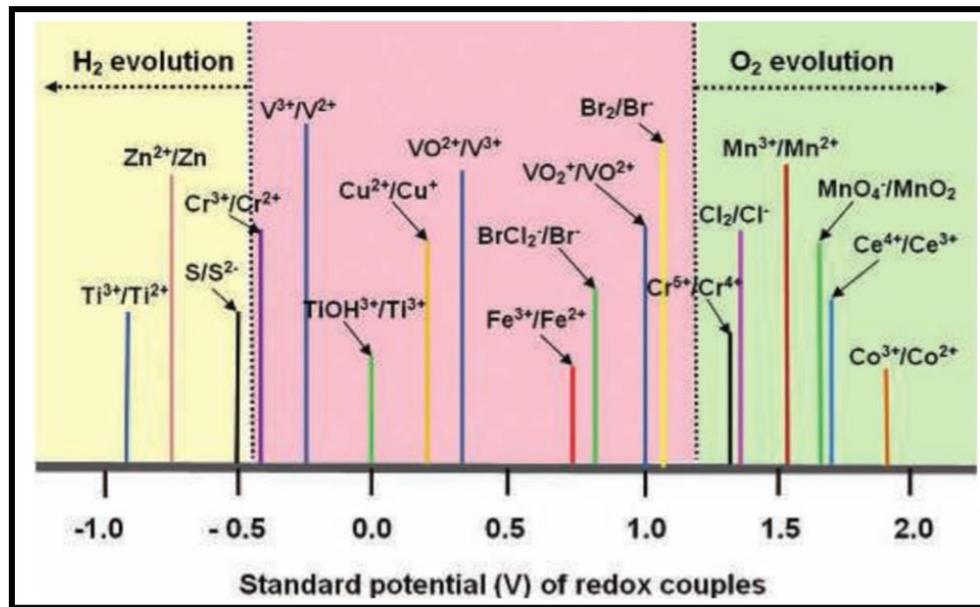


Figure 10 : Potentiels standard (en V/ESH) des principaux couples inorganiques solubles utilisés dans la littérature pour les batteries redox-flow [45]

La batterie Fer–Cr

La batterie Fer-Cr est le premier système à circulation découvert par le NASA en 1974 [46]. Ce système met en jeu deux couples redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ dissous dans une solution acide. La réaction électrochimique qui se déroule à l’interface électrode/électrolyte est décrite par l’équation suivante :



Comme indiqué sur la figure 10, la différence des potentiels standard des deux couples engendre une batterie Fe-Cr avec une différence de potentiel standard théorique égale à 1,8V.

Cette batterie souffre de deux problèmes. Le premier est la cinétique lente de la réaction relative au couple du chrome. L'ajout de catalyseur et l'augmentation de la température de fonctionnement s'avèrent donc nécessaires pour améliorer les performances de la batterie. Le deuxième problème est le faible potentiel standard du couple $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ (-0,41V/ESH) qui engendre un dégagement d'hydrogène et diminue ainsi la capacité de charge de la batterie jusqu'à environ 60% de la capacité théorique [45].

Les batteries au vanadium

Depuis 1980, les batteries au vanadium sont étudiées en détail par le groupe de Kazacos [47] et par des industriels au Japon. Depuis 2002, beaucoup de travaux ont été consacrés au développement de batterie redox-flow au vanadium dans le monde notamment en Chine, aux États-Unis et en Europe [48]. Ils concernent un électrolyte aqueux à base de sels de vanadium. La figure 11 montre le schéma de fonctionnement d'une cellule redox flow qui met en jeu deux couples redox $\text{V(III)}/\text{V(II)}$ et $\text{V(V)}/\text{V(IV)}$ mis dans les demi-cellules négative et positive, respectivement [49].

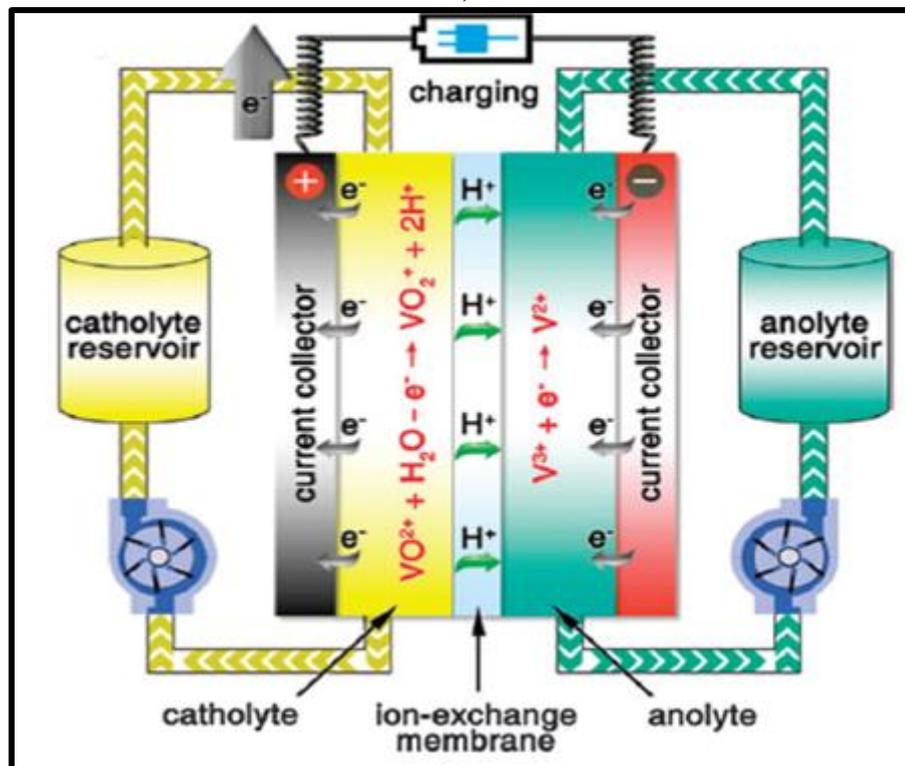
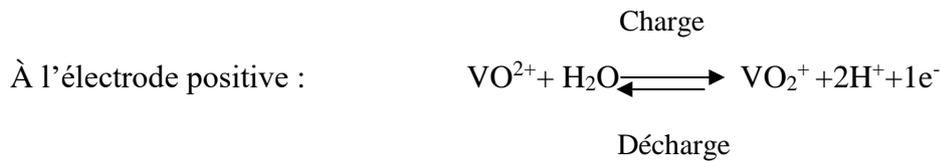


Figure 11 : Schéma de fonctionnement d'une batterie redox-flow au Vanadium (VRFB) [49]

Les réactions de charge et décharge sont :



Leung et al. [48] ont rapporté qu'à des concentrations de 2 mol.L⁻¹ en VOSO₄ dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 2,5 mol.L⁻¹, le potentiel de la cellule en circuit ouvert est de 1,35V pour un état de charge de 50% et de 1,6V pour un état de charge de 100%. Pendant les cycles de charge/décharge lors du fonctionnement de la batterie, le transfert des protons entraîne le changement du pH des deux électrolytes [44]. Le carbone et le feutre de carbone ont été utilisés comme matériaux d'électrode pour les deux demi-cellules de la batterie. Ils présentent de bonnes propriétés en tant qu'électrodes par rapport aux matériaux composites à base de métal ou de polymères conducteurs en raison de leur grande surface active et de leur excellente stabilité sur une large gamme de pH [50].

Les batteries au vanadium présentent plusieurs avantages. Tout d'abord, l'utilisation de la même espèce (le vanadium) à quatre degrés d'oxydation différents dans les deux demi-cellules évite les problèmes de contamination qui peut se faire à travers la membrane [48]. Ensuite, la cinétique électrochimique des couples redox est rapide permettant de réaliser une batterie avec une forte tension et un rendement élevé. De plus, une densité d'énergie élevée maximale de 80Wh/kg [32] a été obtenue à une concentration en sel de vanadium égale à 2 mol.L⁻¹ dans H₂SO₄ 5 mol.L⁻¹. Une augmentation de la solubilité peut se faire soit par l'augmentation de la température, soit par l'ajout d'ions phosphate [51]. Enfin, une durée de vie importante de l'ordre de 10000 cycles pour un taux de décharge de 80% [50].

D'autres technologies sont ensuite apparues, utilisant le vanadium et un autre couple rédox comme le manganèse [52], le brome [53], le cérium [54], la cystine [55]...

Autres systèmes

Il existe des batteries redox flow basées sur d'autres systèmes comme Zn/Br, Zn/Ce, Br/S₂²⁻. Le tableau 1 présente une comparaison des caractéristiques de plusieurs de ces systèmes de batterie par rapport à la batterie au vanadium [50].

Tableau 1 : Caractéristiques de quelques systèmes de batteries redox-flow [50]

Type	Réaction à la cathode	Réaction à l'anode	électrolyte	E(V)	Efficacité énergétique%
V(V)/V(II)	$\text{VO}^+ + e^- \leftrightarrow \text{VO}$	$\text{V}^{2+} \leftrightarrow \text{V}^{3+} + e^-$	1,7 – 2 M de sels V dans 4–5M H ₂ SO ₄	1,26	83–87
Zn / Br	$\text{Br}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	$\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	ZnBr ₂ (excès en Br ₂)	1,85	69.4
Zn/Ce	$\text{Ce}^{\text{III}} + e^- \leftrightarrow \text{Ce}^{\text{IV}}$	$\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{\text{II}} + 2e^-$	Ce ^{III} (0,152M) dans 1,0 M CH ₄ O ₃ S	2,2	50
Br/S ₂ ²⁻	$\text{Br}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	$2\text{S}_2^{2-} \leftrightarrow \text{S}_4^{2-} + 2e^-$	NaBr (5M) dans NaOH (1M), 1,3M Na ₂ S ₅	1,36	-

Ce tableau montre que les batteries contenant du zinc présentent une tension plus importante que la batterie au vanadium. Cependant, un dépôt de zinc peut se former sur l'électrode impliquant la formation de dendrites. La batterie Br/S₂²⁻ possède une tension très proche de celle de la batterie au vanadium, par contre, un dégagement de gaz toxiques comme Br₂ et H₂S peut être observé [56].

4 Utilisation des liquides ioniques dans les batteries redox-flow

La plupart des batteries redox-flow aqueuses sont limitées par la fenêtre électrochimique de l'eau. Malgré les avantages offerts par les solvants organiques aux batteries redox-flow, l'inflammabilité et la volatilité des solvants sont des inconvénients non négligeables. Une nouvelle solution basée sur l'utilisation des LI comme électrolytes a été envisagée ces dernières

années [7, 57]. Leurs propriétés physicochimiques intéressantes, et notamment leur large fenêtre électrochimique, offrent la possibilité de trouver des couples redox avec une différence de potentiel élevée permettant de développer des batteries avec une tension importante.

Batterie redox-flow à base de liquides ioniques et complexes métalliques

L'utilisation de complexes métalliques en tant qu'espèces électroactives dans les batteries redox-flow avec un LI comme solvant a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. L'ajout d'un ligand autour du centre métallique a pour objectif d'augmenter la solubilité [44] du métal et de limiter sa diffusion à travers la membrane grâce à sa grande taille.

Ejigu *et al.* [5] ont présenté une série de complexes métalliques comme $V(acac)_3$, $Mn(acac)_3$ et $Cr(acac)_3$, dans le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide $[C_2C_1mim][TFSI]$. Le complexe $V(acac)_3$ est un système quasi-réversible sur le carbone vitreux avec une différence de potentiel (ΔE_p) entre V^{2+}/V^{3+} et V^{3+}/V^{4+} égale à 2V, qui est donc comparable aux valeurs obtenues dans l'acétonitrile [58]. En revanche, $Mn(acac)_3$ et $Cr(acac)_3$ sont des systèmes irréversibles sur le carbone vitreux.

La batterie à base de $V(acac)_3$ (10mM) dans $[C_2C_1mim][TFSI]$ a été caractérisée par un cycle de charge/décharge de $0,02 \text{ mA.cm}^{-2}$. Elle possède une efficacité coulombique égale à $72 \pm 3\%$ comparable à celle obtenue avec le $V(acac)_3$ dans l'acétonitrile (70–73%). Néanmoins, elle est caractérisée par un rendement énergétique de 22%, plus faible que les systèmes $V(acac)_3$ /acétonitrile [58] et $V(acac)_3$ /diméthylsulfoxyde [59]. Ceci est peut-être dû à la faible solubilité du $V(acac)_3$ (10mM) dans le LI contrairement à celle obtenue dans l'acétonitrile dans lequel, on peut solubiliser jusqu'au 1 mol.L^{-1} [44] à température ambiante.

Shaltin *et al.* [60] proposent une batterie à base de $[Cu(MeCN)_4][TFSI]$. Le principal avantage de cette batterie est sa forte concentration en cuivre qui joue à la fois le rôle de réserve de charge et celui d'électrolyte et par conséquent, une forte densité de charge (300 kC.L^{-1}) et une densité d'énergie élevée 75 Wh.L^{-1} ont été obtenues.

Le LI $[Bmim][TFSI]$ a été utilisé comme électrolyte en présence d'un complexe de fer $[Fe(bpy)][TFSI]$. Un pic correspondant aux couples redox $Fe^{(II)}/Fe^{(III)}$ a été observé autour de 1V et leurs réactions redox se sont avérées quasi réversibles. Ainsi, ce complexe peut être utilisé comme espèce électroactive pour les batteries redox-flow en utilisant le $C_4mimTFSI$ comme électrolyte [61].

Batterie redox-flow à base de liquide ionique et composés redox organiques

Les espèces électroactives organiques sont une alternative aux sels métalliques. De nombreux composés organiques peuvent être obtenues à partir de ressources naturelles abondantes telles que les plantes. Ceci réduit considérablement le coût de la batterie redox-flow. Le prix du V_2O_5 est de 10-12 \$/kg par exemple. Alors que les espèces électroactives à base de quinone coûtent 6 \$/kg [62]. De plus, la solubilité et le potentiel redox de ce type de composés peuvent être modulés en changeant les groupements fonctionnels [63]. Enfin, la cinétique de transfert de charge est aussi rapide que celle des complexes métalliques. Ainsi, l'antraquinone a montré une bonne réversibilité dans trois LI : le $[C_4MIM][PF_6]$, le $[C_6MIM][PF_6]$ et le $[C_8MIM][PF_6]$ [64].

Aziz et al. [65] ont étudié les performances d'une batterie redox-flow à base de composés organiques en milieux aqueux (figure 12). Ils ont utilisé le 2,6-dihydroxyantraquinone (2,6-DHAQ) comme composé électroactif de l'anolyte et le ferrocyanure (II) de potassium comme composé électroactif de catholyte. Ces deux composés présentent une bonne réversibilité en milieu aqueux. Cette batterie a un potentiel de circuit ouvert de 1,2V.

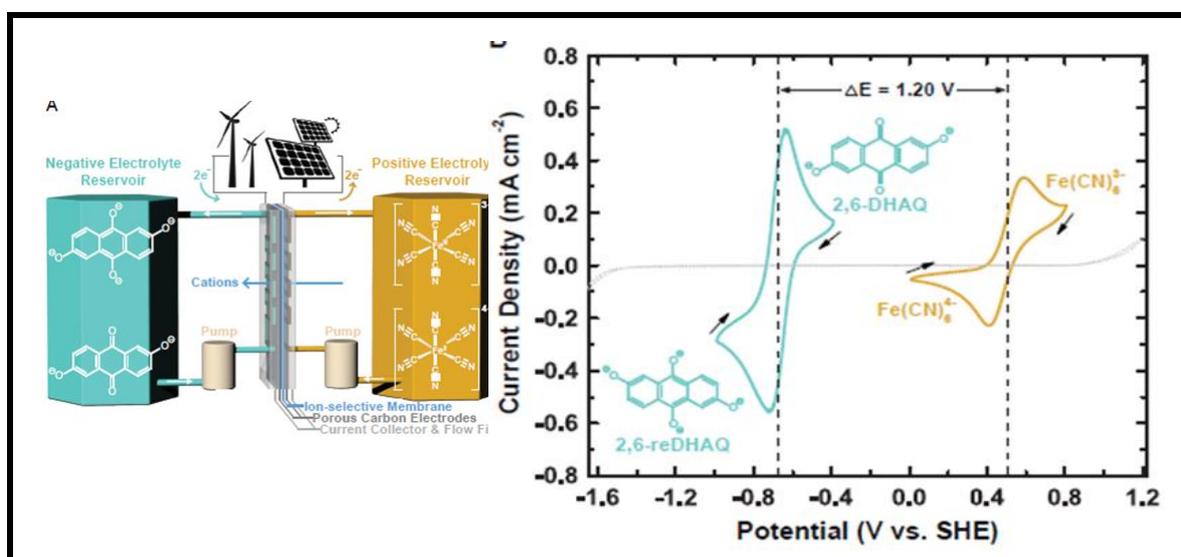


Figure 12 : Molécules organiques utilisées dans des batteries redox-flow aqueuses [65]

Récemment, Marcilla et al. [66] ont proposé un système biphasique immiscible (figure 13) formé par une solution acide (HCl) et un LI aprotique, hydrophobe, le (PYR₁₄TFSI). Tous les deux contiennent un composé organique à base de quinone. Ce système a été utilisé pour

élaborer une batterie redox-flow sans membrane qui a donné une tension de circuit ouvert de 1,4 V avec une densité d'énergie théorique élevée de 22,5 Wh L⁻¹.

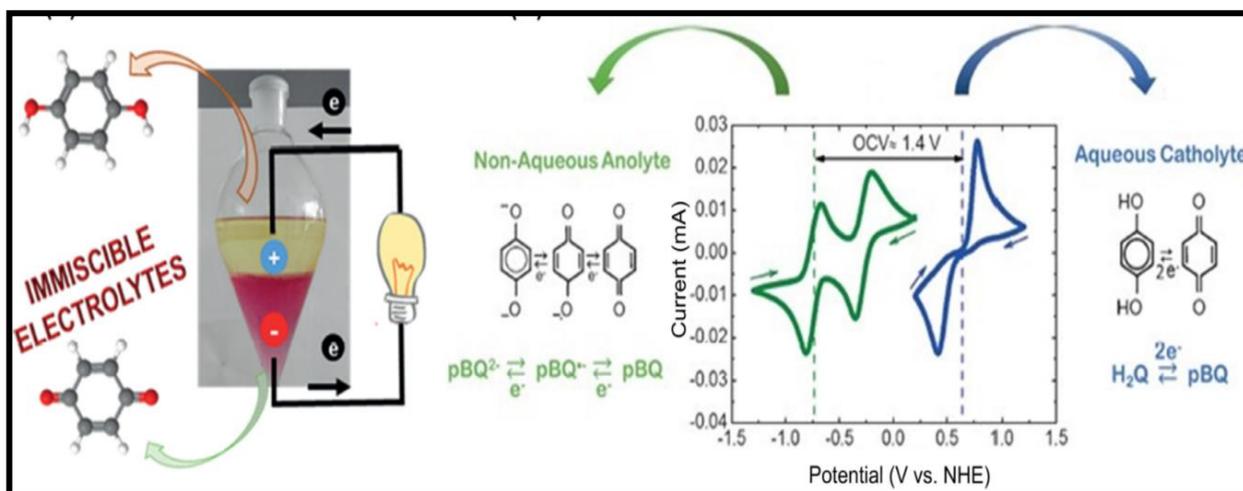


Figure 13 : Molécules organiques utilisées dans des batteries à base de LI [66]

Batterie redox-flow à base de mélanges eutectiques et composés inorganiques

Ces dernières années, les mélanges eutectiques ont été utilisés comme électrolytes pour réaliser des batteries redox-flow rentables avec une forte densité de courant. En effet, ces mélanges permettent de solubiliser de grandes quantités de sels métalliques. Xu et al. [67] ont utilisé la reline comme solvant pour une batterie redox-flow au vanadium-fer. L'utilisation de la reline améliore la solubilité des sels de vanadium (1,44 mol.L⁻¹) et de fer (1,59 mol.L⁻¹) ce qui augmente la performance des batteries redox-flow avec un rendement énergétique de 64,7% et une tension de circuit ouvert de 0,9V.

5 La micro fluidique : stratégie pour optimiser la batterie redox -Flow

Depuis le début des années 2000, beaucoup de technologies ont été étudiées pour améliorer les performances des batteries redox-flow comme la microfluidique. Cette dernière s'intéresse aux écoulements des fluides dans des canaux à l'échelle du micron [68]. Cette technologie est largement utilisée dans plusieurs domaines tels que la physique et la biologie.

5.1 Principe de la microfluidique

La réduction des dimensions d'un système engendre un comportement physique différent dans le domaine de la microfluidique. Plus particulièrement, dans un tel système, les forces de gravité deviennent négligeables devant les forces capillaires s'exerçant sur le fluide.

Afin de comprendre les caractéristiques d'un système microfluidique, plusieurs paramètres ont été introduits comme le nombre de Reynolds (Re) proposé en 1883 [69] qui compare les forces d'inertie et les forces visqueuses au sein d'un fluide en mouvement selon l'équation 1 suivante :

$$Re = \frac{\rho l v}{\eta} \quad (\text{Éq 1?})$$

Avec :

- v est la vitesse du fluide en m.s^{-1}
- η est viscosité dynamique en Pa.s
- ρ est la masse volumique en kg.m^{-3}
- g est l'accélération de la gravité ($9,81 \text{ m.s}^{-2}$), .

Si la valeur de Re est supérieure à 2300, les forces d'inertie sont importantes ce qui conduit à un écoulement turbulent par contre si elle est inférieure à 2000, on parle alors d'écoulement laminaire où les forces visqueuses dominent les effets inertiels (figure 14).

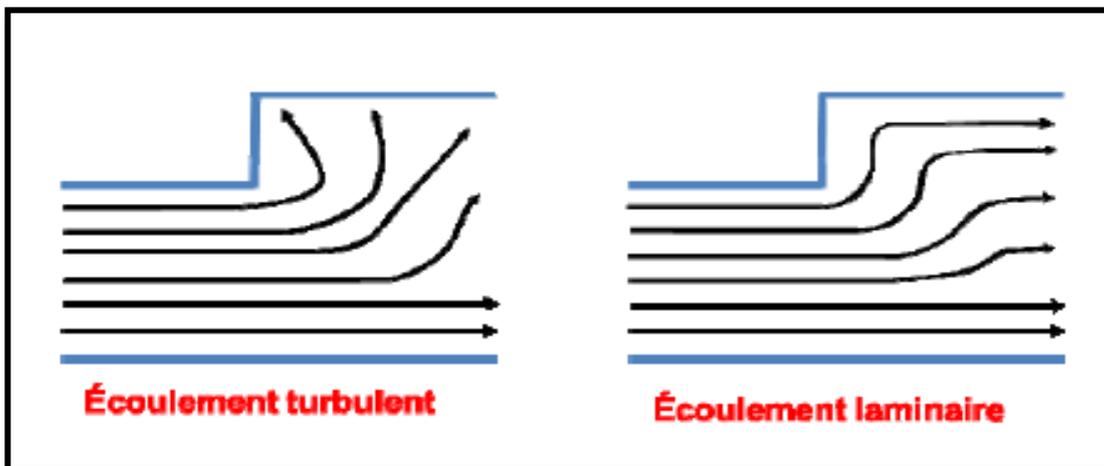


Figure 14 : Écoulements turbulent et laminaire

Dans le domaine de la microfluidique, il est possible d'obtenir un régime laminaire avec une vitesse d'écoulement élevée. Le paramètre Re pour l'eau ($\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$, $\eta = 10^{-3} \text{ Pa.s}$) dans un canal de diamètre ($l = 250 \mu\text{m}$) et une vitesse d'écoulement ($v = 10 \text{ cm.s}^{-1}$) vaut 250.

Les systèmes microfluidiques sont généralement caractérisés par un petit nombre de Reynolds ce qui correspond à un écoulement laminaire. À cette échelle (micrométrique), on peut appliquer l'équation de Navier – Stokes qui décrit le comportement d'un fluide newtonien (sa viscosité ne varie pas avec la contrainte appliquée) incompressible (Éq 2) :

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \nabla v \right) = -\nabla p + \eta \Delta v + \rho g \quad (\text{Éq 2})$$

Avec :

- v est la vitesse du fluide en m.s^{-1} .
- η est la viscosité dynamique en Pa.s .
- ρ est la masse volumique en kg.m^{-3} .
- g est l'accélération de la gravité ($9,81 \text{ m.s}^{-2}$).

Dans cette équation on distingue les forces de frottement ($\eta \Delta v$), les forces hydrauliques (∇p) et la force de gravité (ρg). Cette dernière est négligeable devant les forces de viscosité lorsqu'on est à l'échelle du micromètre conduisant à une équation simplifiée (Éq 3). Dans ce cas, les lignes d'écoulement sont régulières, ce qui conduit à des écoulements reproductibles sans fluctuation [70].

$$\nabla p = \eta \Delta v \quad (\text{Éq 3})$$

Résistance hydraulique dans les microcanaux fluidiques et pertes de charge

La taille du canal a une influence sur l'écoulement du fluide. En effet, plus cette taille est petite, plus l'écoulement est difficile. Par analogie avec le courant électrique, la résistance des canaux, qui exprime l'opposition à l'écoulement, peut être définie par une résistance R_h , appelée résistance hydraulique ou parfois résistance hydrodynamique [71]. Elle correspond au rapport entre la perte de charge ΔP par unité de longueur l et le débit Q du fluide (Éq 4) :

$$\frac{\Delta P}{l} = R_h Q \quad (\text{Éq 4})$$

Cette équation (Loi d'Hagen–Poiseuille) est tout à fait similaire à la loi d'Ohm en électricité ($\Delta V = RI$) qui relie la différence de potentiel ΔV entre deux points sur un fil électrique de résistance R parcouru par un courant I . La résistance hydraulique s'exprime dans le système international des unités en $\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$ ou $\text{kg}\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$.

Le concept de la résistance hydraulique est fondamental pour caractériser des microcanaux dans un système microfluidique. Cette résistance est proportionnelle à la viscosité du fluide et à la longueur du canal l et elle est inversement proportionnelle à la section du canal. Le tableau 2 [72] donne les expressions de R_h pour différentes sections de canal ainsi que quelques valeurs numériques pour l'eau.

Tableau 2 : Expressions de la résistance hydraulique R_h pour différentes formes de la section d'un canal [72]

Forme	R_h expression	R_h [$10^{11} \frac{\text{Pa}\cdot\text{s}}{\text{m}^2}$]
cercle 	$\frac{8}{\pi} \eta L \frac{1}{a^4}$	0.25
ellipse 	$\frac{4}{\pi} \eta L \frac{1 + (b/a)^2}{(b/a)^3} \frac{1}{a^4}$	3.93
triangle 	$\frac{320}{\sqrt{3}} \eta L \frac{1}{a^4}$	18.5
deux plaques 	$12 \eta L \frac{1}{h^3 w}$	0.40
rectangle 	$\frac{12 \eta L}{1 - 0.63(h/w)} \frac{1}{h^3 w}$	0.51
carré 	$28.4 \eta L \frac{1}{h^4}$	2.84
parabola 	$\frac{105}{4} \eta L \frac{1}{h^3 w}$	0.88
arbitraire 	$\approx 2 \eta L \frac{P^2}{A^3}$	-

5.2 La microfluidique : une approche pour supprimer la membrane de la batterie redox-flow

La microfluidique représente une stratégie intéressante pour optimiser les batteries redox-flow. En effet, l'utilisation des flux laminaires permet d'éliminer la membrane et par conséquent de réduire le coût global de la batterie de 20 à 40% environ [73]. De plus, grâce à l'écoulement laminaire des flux, les lignes de courant entre la solution d'anolyte et de catholyte ne peuvent pas s'interpénétrer par convection contrairement à la batterie redox-flow aqueuse qui souffre de mélange des réactifs malgré l'utilisation des membranes en Nafion [74]. Par ailleurs, la présence de la membrane implique une perte ohmique relativement importante.

Cette stratégie a été appliquée aux cellules électrochimiques. Le premier exemple de système redox-flow microfluidique a été reporté par Ferrigno et al [1]. La figure 15 présente une description détaillée du système proposé, il est constitué de :

- une cellule en PDMS réalisée par lithographie molle dotée d'un canal central d'une largeur de 2mm et d'une hauteur comprise entre 50 μ m et 200 μ m,
- d'électrodes en graphite, déposées par évaporation sur un substrat en verre,
- d'électrolytes composés de solutions aqueuses de V(II) et V(V) à 1 mol.L⁻¹ dans H₂SO₄ (25%).

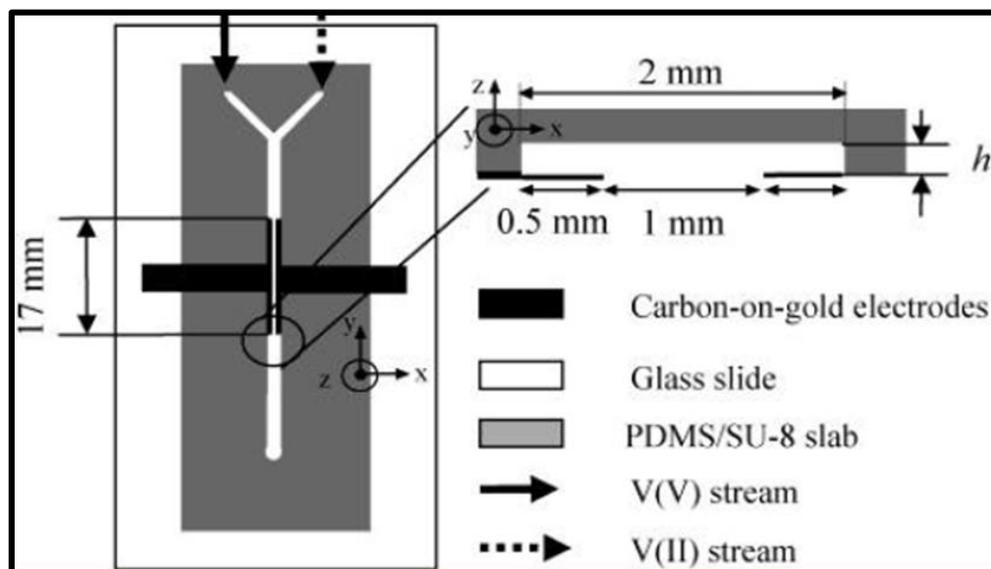


Figure 15 : Schéma d'une cellule microfluidique au vanadium [1]

Le potentiel de circuit ouvert du système est compris entre 1,52 et 1,59V selon la dimension du canal. Ces tensions correspondent à environ 90% de la valeur expérimentale (1,67 V) obtenues dans des cellules contenant une membrane et deux électrodes de platine.

Les courbes de polarisation (figure 16) montrent qu'une batterie redox-flow peut fonctionner en l'absence de membrane de séparation grâce à l'écoulement laminaire. La densité de courant dépend du débit. Une densité de courant maximale ($80\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) est obtenue avec un débit de $25\mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ et une hauteur de canal de $200\mu\text{m}$. Cependant à faible débit ($0,07\mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$), la géométrie coplanaire des électrodes entraîne une mauvaise consommation des réactifs et des densités de courant limitées, inférieures à $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le même problème a été observé dans d'autres études utilisant des géométries de cellules similaires [75].

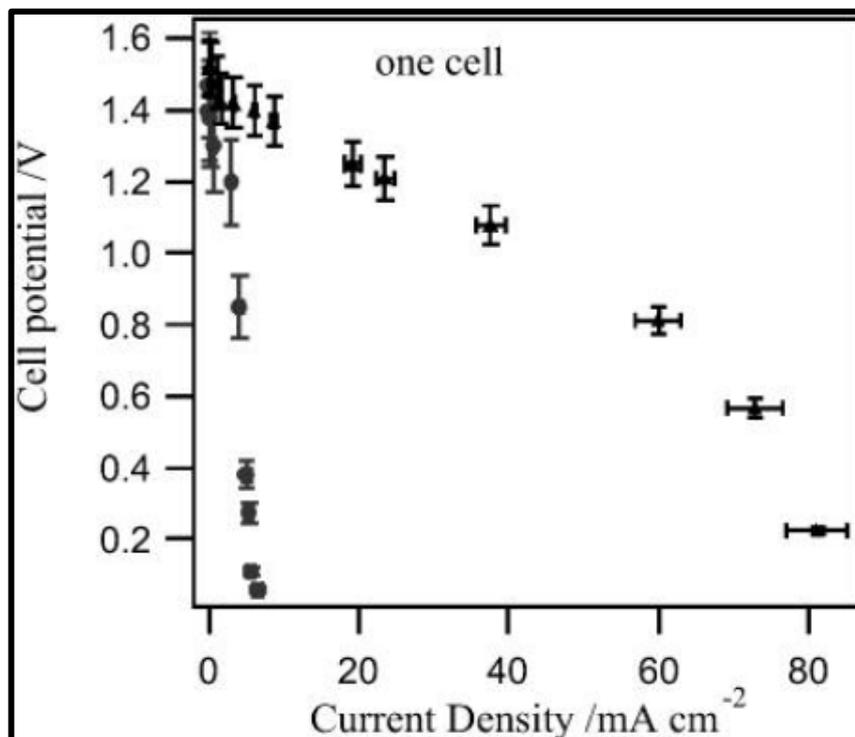


Figure 16 : Courbe de polarisation de deux cellules électrochimiques sans membrane au vanadium (●) $h = 200 \mu\text{m}$ ($D=25\mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$, $Re=25$), (▲) $h=50 \mu\text{m}$ ($D=0,07\mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$, $Re=0,07$)[1]

Actuellement, la batterie redox-flow microfluidique la plus performante est la batterie Br_2/H_2 (figure 17) proposée par Braff et al. [76]. Lors du fonctionnement de la batterie, des ions H^+ se forment lors de l'oxydation de H_2 à l'anode et diffusent au sein de l'électrolyte vers la cathode

où il y a la réduction de Br_2 . Cette batterie a permis d'obtenir une densité de puissance record égale à $785\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

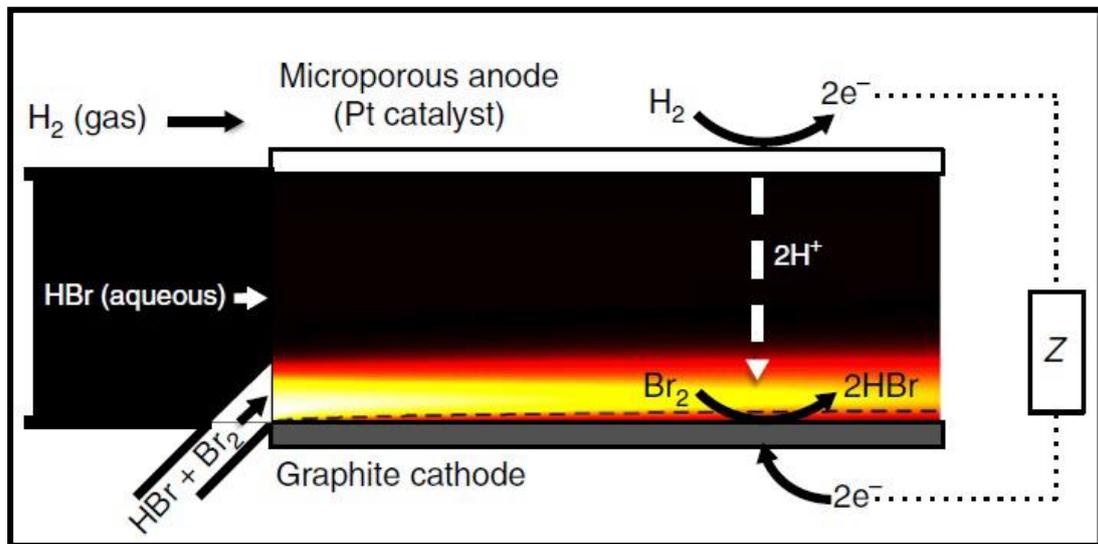


Figure 17 : Montage expérimental proposé par Braff et al [76].

5.3 Des méthodes d'améliorations des batteries redox-flow microfluidiques

De nouveaux concepts et améliorations pour ces microbatteries redox-flow ont été proposés comme l'utilisation d'électrodes poreuses pour améliorer les capacités de transfert, de nouvelles configurations de flux pour améliorer les performances [60, 61] et la conception de piles multicellulaires [75] tout en diminuant les coûts.

Les électrodes poreuses

Les électrodes en carbone poreux 3D sont des matériaux très intéressants pour optimiser les performances des cellules microfluidiques en raison de leur grande surface. Kjeang et al. [77] ont utilisé des électrodes en carbone poreux (papier carbone poreux à 78%) dans une batterie microfluidique à base de sels de vanadium dans une solution d'acide sulfurique (4M). La figure 18a présente le montage microfluidique de cette batterie où le flux d'électrolyte pénètre dans la pile de chaque côté via une section d'alimentation profonde ($300\ \mu\text{m}$) qui distribue le flux vers le côté de l'électrode de carbone poreux où les réactifs sont consommés. De bonnes performances ont été obtenues telles qu'un potentiel de circuit ouvert compris entre 1,53 et 1,55V, une densité de courant de $326\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une puissance élevée d'une valeur de 120

mW.cm^{-2} (Figure 18b). D'autres études ont montré que l'utilisation d'électrodes poreuses multicouches permet d'obtenir des densités de courant égales à 300 mA.cm^{-2} [78].

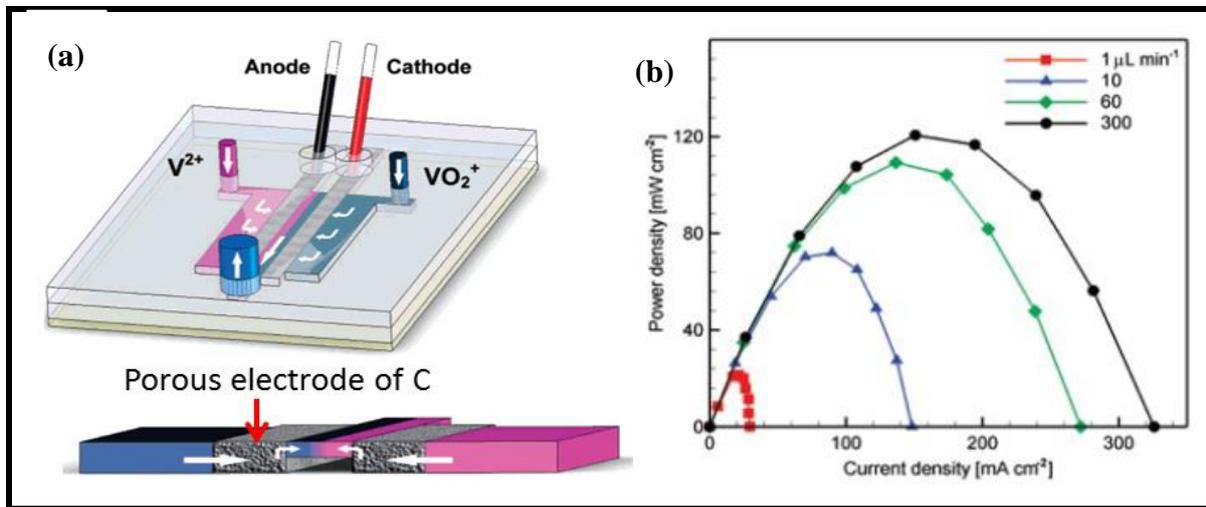


Figure 18 : (a) Schéma du montage microfluidique avec des électrodes poreuses en carbone
(b) Courbe de densité de puissance en fonction du débit [77]

Conclusion

Les batteries redox-flow sont plus adaptées au stockage massif d'énergie que les batteries Lithium-ion en raison du découplage puissance/énergie. Les LI peuvent être utilisés comme électrolyte dans les batteries redox-flow grâce à leur large fenêtre électrochimique qui offre la possibilité de trouver des couples redox avec une différence de potentiel élevée pour développer des batteries avec une tension importante. Malgré leurs propriétés physicochimiques intéressantes, les LI restent coûteux et leur préparation relativement complexe. Les solvants eutectiques, sont utilisés comme solvants alternatifs verts pour remplacer les LI.

Les LI sont très visqueux ce qui présente un frein à leur utilisation comme électrolytes dans les batteries redox-flow. Une des solutions est de les mélanger avec un solvant moléculaire afin d'en réduire la viscosité.

Plusieurs stratégies existent pour augmenter les performances des batteries : on peut utiliser l'écoulement laminaire pour supprimer la membrane, utiliser des électrodes poreuses, des composés organiques

Le but de cette thèse est d'utiliser les LI en tant qu'électrolyte dans des systèmes microfluidiques fabriqués au laboratoire pour développer une microbatterie sans membrane de type redox-flow.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Introduction

Comme nous avons mentionné dans le chapitre précédent, les propriétés physicochimiques des liquides ioniques varient en fonction de la nature du cation et de l'anion. En se basant sur les propriétés physicochimiques désirées nous avons choisi deux liquides ioniques (LI) aprotiques et hydrophobes de la famille des 1-alkyl-3-méthylimidazoliums. Le premier est le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium ($C_2mimTFSI$) qui est le liquide ionique de référence, le deuxième est le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1-hydroxyéthyl-3-méthylimidazolium ($C_2OHmimTFSI$) où un des hydrogènes portés par le groupe méthyle de la chaîne alkyle est remplacé par un groupe hydroxyle. On a aussi choisi le nitrate d'éthylammonium (NEA) comme liquide ionique protique et hydrophile. Cependant, les LI sont très sensibles à l'humidité, rendant leur utilisation au niveau industriel difficile. Une alternative consiste à faire des mélanges entre un LI et un solvant moléculaire. Nous avons choisi comme solvant moléculaire le γ -butyrolactone $C_4H_6O_2$ car il n'est pas visqueux et se mélange en toute proportion avec les trois LI sélectionnés. De plus, il a déjà été partiellement étudié dans la littérature en mélange avec le NEA et le $C_2mimTFSI$. Ces nouveaux milieux, moins onéreux et moins sensibles à la présence de l'eau, présentent tout de même des caractéristiques intéressantes qui seront abordées dans les chapitres suivants. Récemment, les solvants eutectiques profonds (DES) ont été utilisés comme analogues et comme solvants alternatifs verts pour remplacer les solvants traditionnels ainsi que les liquides ioniques. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux deux mélanges eutectiques. Le premier est l'éthaline, déjà décrit dans la littérature, et le deuxième est un DES à base de menthol.

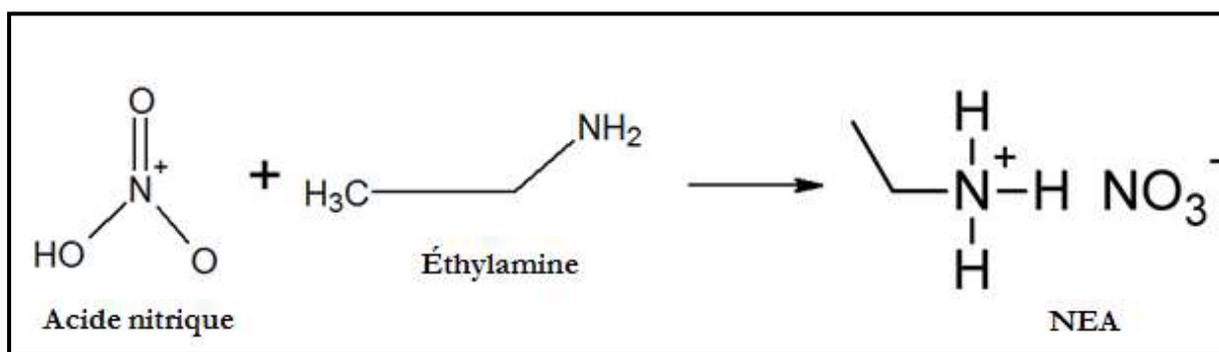
Tout d'abord, nous allons présenter la synthèse des différents milieux ioniques envisagés. Ensuite, nous nous attarderons sur les différentes techniques physicochimiques utilisées pour caractériser ces milieux ioniques. Puis, nous décrirons particulièrement deux techniques principalement utilisées dans ce travail qui sont la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Enfin, la dernière partie concernera la mise en place des techniques de fabrication des cellules redox-flow microfluidiques.

1 Les milieux ioniques envisagés

1.1 Synthèse des liquides ioniques

Synthèse du nitrate d'éthylammonium (NEA)

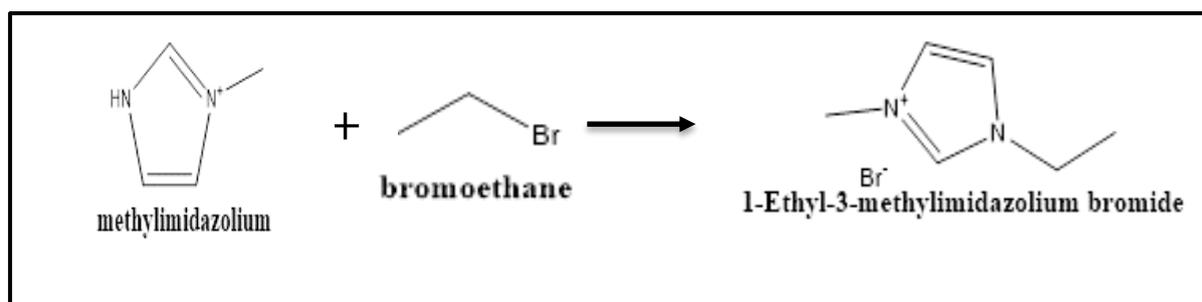
Le NEA est synthétisé en ajoutant, goutte à goutte, de l'acide nitrique concentré (HNO_3) à l'éthylamine selon la réaction acido-basique exothermique suivante [79]. Le détail de la synthèse de NEA est présenté dans l'annexe 1.



Réaction de synthèse de NEA

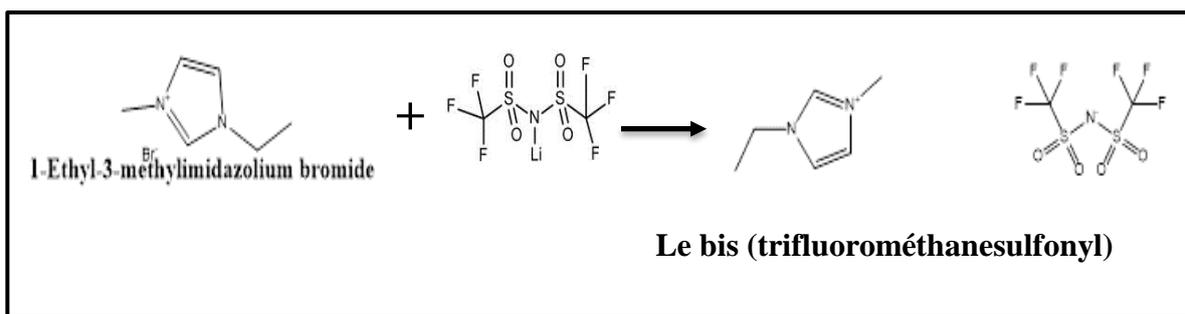
Synthèse du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium ($\text{C}_2\text{mimTFSI}$)

La synthèse du $\text{C}_2\text{mimTFSI}$ se fait en deux étapes. La première étape est la réaction de quaternisation du 1-méthylimidazole avec un excès de bromoéthane avec un rapport molaire de 1 : 1,1 dans l'acétate d'éthyle selon la réaction suivante :



Réaction de quaternisation

La deuxième étape est la réaction d'échange anionique, elle consiste à mélanger le C_2mimBr bis (trifluorométhanesulfonyl) imide (LiTFSI) avec un rapport molaire 1 : 1 et de l'eau.



Réaction d'échange anionique

Synthèse du bis-(trifluorométhylsulfonyl) imide de 1-hydroxyéthyl-3-méthylimidazolium (C₂(OH)mimTFSI)

Le protocole de synthèse de C₂(OH)mimTFSI est la même que celle de la synthèse de C₂mimTFSI. La seule différence est d'utiliser le 2-chloroéthanol lors de l'étape de quaternisation afin de remplacer l'hydrogène porté par le groupe méthyle de la chaîne alkyle liée à l'imidazolium par une fonction hydroxyle.

Préparation des mélanges LI-GBL

Nous avons préparé trois familles de mélange contenant chacune l'un des liquides ioniques synthétisés précédemment avec le solvant moléculaire GBL (γ -Butyrolactone)

- 11 mélanges de NEA-GBL
- 11 mélanges de C₂mimTFSI-GBL
- 11 mélanges de C₂(OH)mimTFSI-GBL

Le GBL, est un solvant peu polaire qui a été séché sur tamis moléculaire (0.3 nm) afin d'éliminer les traces d'eau. Ces nouveaux milieux sont moins couteux et moins sensibles à la présence de l'eau. Les compositions des trois types de mélange s'étalent sur l'ensemble de l'échelle c'est à dire du GBL pur au LI pur.

Synthèse des mélanges eutectiques

Une autre classe de milieux ioniques que nous avons étudiée est celle des mélanges eutectiques (DES). Un DES est un mélange constitué d'au moins deux composés, généralement solides à température ambiante, qui pour une composition précise conduit à un mélange liquide dont la température de fusion est fortement abaissée par rapport aux produits de départ. Nous avons préparé deux mélanges eutectiques qui sont l'éthaline et DES-menthol.

➤ L'éthaline

L'éthaline est préparé par mélange du chlorure de cholinium et d'éthylène glycol avec un rapport molaire de 1 : 2 et en évitant tout contact avec l'humidité de l'air. Le mélange est ensuite agité pendant 3 heures à température ambiante pour donner un liquide transparent et homogène.

➤ DES-menthol

Un mélange eutectique à base de DL-menthol a été préparé en mélangeant du DL-menthol, de l'éthanolamine et de l'acide acétique avec un rapport molaire de 1 : 2 : 4. Le mélange de ces trois composés a ensuite été chauffé à 80 ° C pendant 30 min, puis refroidi lentement jusqu'à atteindre la température ambiante. Le mélange obtenu est un liquide transparent et homogène.

Un test d'hydrophobicité a été réalisé pour déterminer le rôle du DL-menthol. Ce dernier est solide à la température ambiante. Pour ce faire, deux mélanges ont été réalisés. Le premier est un mélange d'éthanolamine et d'acide acétique avec un rapport molaire de 2 : 4 (figure 1b), qui sont tous les deux liquides à la température ambiante. Le deuxième mélange est le mélange eutectique à base de DL-menthol. La même quantité d'eau (5 mL) a été ajoutée aux deux mélanges. La formation de deux phases a été observée dans le mélange eutectique à base de DL-Menthol (figure 1a

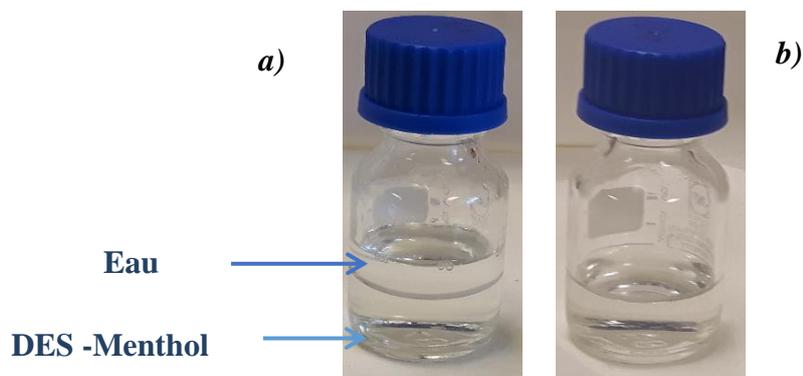


Figure 1 : Test d'hydrophobicité pour les deux mélanges, (a) DES-Menthol, (b) mélange d'acide acétique et d'éthanolamine en rapport 4 :2.

Teneurs en eau des différents milieux ioniques

Les teneurs en eau des différents milieux ioniques ont été mesurés en utilisant le titrateur Karl Fischer « METTLER TOLEDO » C20 et résumé dans le tableau 1 :

Tableau 1: Teneur d'eau du NEA, C₂mimTFSI, C₂(OH)mimTFSI et du DES-Menthol

Milieux ioniques	Teneur en eau (ppm)
NEA	60- 85
C ₂ mimTFSI	20-45
C ₂ (OH)mimTFSI	25-30
DES-Menthol	82-85

1.2 Techniques de caractérisations physicochimiques des différents milieux étudiés

La masse volumique

La masse volumique ρ (exprimée en g cm^{-3}) des différents milieux est mesurée en utilisant un densimètre à tube en U oscillant (Anton Paar, modèle DMA5000). La calibration de l'appareil est vérifiée en mesurant la masse volumique de l'eau. Le mode opératoire consiste à injecter lentement, en utilisant une seringue, le liquide dans le tube en U pour éviter la formation des bulles. Les mesures de masse volumique des différents milieux ont été prises tous les 5°C sur une plage de 20 à 60°C grâce à un module de contrôle de température de l'appareil. La reproductibilité de la masse volumique est de $\pm 5.10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$.

Un nettoyage du tube oscillant est effectué avant chaque mesure successivement avec de l'eau, de l'éthanol puis de l'acétone suivi d'un séchage à l'air sec avec la pompe intégrée à l'appareillage.

La viscosité dynamique

La viscosité dynamique correspond à la résistance interne d'un fluide à une contrainte de cisaillement. Cette grandeur doit être connue pour les applications électrochimiques en raison de son impact sur le transport de matière dans la solution. Elle affecte donc de manière significative la diffusion des espèces électroactives dans le milieu. Nous avons ainsi mesuré systématiquement la viscosité de tous les milieux étudiés en fonction de la température entre 20 et 60°C avec une mesure réalisée tous les 5°C .

Les mesures de la viscosité dynamique η (exprimée en mPas s) sont effectuées à l'aide du micro-viscosimètre Anton Paar Lovis 2000 M/ME. Le principe de l'appareil est basé sur la chute d'une bille en acier dans un tube capillaire rempli de liquide. Des capteurs permettent de mesurer le temps de chute de la bille afin de déterminer la viscosité cinématique, μ . La viscosité dynamique est par la suite calculée en divisant la viscosité cinématique par la masse volumique mesurée précédemment.

La conductivité

La conductivité σ (exprimée en mS cm⁻¹) est une grandeur importante pour toutes les applications électrochimiques et notamment dans le domaine des batteries. Dans notre cas, les différents milieux ioniques décrits plus haut sont de bons candidats en tant qu'électrolytes pour les batteries redox-flow. En effet, ils sont liquides et donc peuvent jouer le rôle du solvant. De plus, ils sont conducteurs ioniques car ce sont des sels. La viscosité du milieu a beaucoup d'influence sur la conductivité molaire. En effet, la viscosité comme la conductivité sont des paramètres qui dépendent de la mobilité des espèces en solution. Ainsi, pour des espèces chargées, plus la viscosité du milieu sera grande et plus la conductivité sera faible.

Les mesures de conductivité sont réalisées en utilisant le conductimètre Radiometer MetlerLab CDM230. Tout d'abord, un étalonnage a été effectué avec une solution de chlorure de potassium ($C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Puis, le liquide est placé dans une cellule thermostatée à l'aide un cryothermostat avec une stabilité thermique de $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Enfin, la sonde conductimétrique, constituée de deux plaques de platine recouverte de noir de platine, est plongée dans la cellule contenant le liquide.

Comme pour les mesures de la masse volumique et de la viscosité, les mesures de conductivité de tous les milieux étudiés ont été réalisées sur une gamme de température variant de 20°C à 60°C avec un pas de 5°C . Il est à noter qu'une série de mesure peut prendre jusqu'à 6 heures afin de balayer toute la plage de température.

1.3 Technique de caractérisation électrochimique

Dans cette partie, nous décrirons la cellule de mesure utilisée pour les caractérisations électrochimiques. Puis, seront présentées les techniques électrochimiques telles que la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique utilisées pour

étudier les propriétés électrochimiques des différents milieux ioniques envisagés ainsi que le comportement électrochimique des espèces électroactives.

Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée dans ce travail a été fabriquée sur mesure à l'atelier du verre de Sorbonne Université. C'est une cellule adaptée pour utiliser le minimum de volume de liquide ionique (5mL). Elle est munie d'une double paroi pour permettre la circulation d'eau grâce à un cryothermostat. Les caractérisations électrochimiques des différents milieux ont été réalisées à 25°C.

C'est une cellule classique à trois électrodes :

- Une électrode de référence constituée du couple Ag/Ag^+ est préparée au laboratoire. En effet, les électrodes de références usuelles contiennent de l'eau ce qui peut contaminer le milieu d'étude. Cette électrode est composée de deux jonctions : une première jonction contenant le milieu ionique saturé en nitrate d'argent (AgNO_3), une deuxième jonction contenant seulement le milieu ionique afin de protéger le milieu d'étude de toute contamination par les ions contenus dans la première jonction.
- Une contre-électrode sous forme d'une grille de platine d'une surface de 1 cm^2 .
- Une électrode de travail en or de $200 \mu\text{m}$ de diamètre. Avant chaque expérience, cette électrode a été soigneusement nettoyée par un polissage mécanique et un polissage électrochimique en utilisant une solution aqueuse d'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Afin d'éviter tout contact avec de l'air, les mesures électrochimiques des liquides ioniques purs ont été menées dans la boîte à gants. Par contre, les mélanges liquide ionique – solvant moléculaire ainsi que les DES ont été réalisées à la pailasse sous atmosphère contrôlée en faisant barboter de l'argon pendant 30 min avant chaque mesure.

La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique d'analyse très utilisée en électrochimie. Dans le cas d'un système redox, elle correspond à la mesure de la réponse du courant faradique, c'est-à-dire le courant résultant de la réaction d'oxydo-réduction, en fonction d'un potentiel appliqué grâce à un potentiostat. La cinétique électrochimique est contrôlée, d'une part, par le transfert électronique entre l'électrode et les espèces de l'électrolyte et d'autre part, par le transport des espèces ioniques du sein de la solution à la surface de l'électrode.

Il existe trois modes de transport de la matière interviennent : la migration, la diffusion et la convection.

- La migration est le déplacement des espèces chargées dans un gradient de potentiel (champ électrique dans l'électrolyte).
- La diffusion est le déplacement des espèces selon un gradient de concentration.
- La convection correspond au déplacement forcé des espèces induit, par exemple, par le mouvement de rotation dû à une électrode tournante.

La figure 2 montre un exemple de voltammétrie cyclique obtenue dans le cas où le transfert électronique à la surface est rapide et que le courant est limité par la diffusion des espèces vers la surface de l'électrode. Dans le cas d'une limitation par la diffusion, le coefficient de diffusion des espèces électroactives est calculé d'après l'équation de Randles-Sevcik (Éq 1):

$$i_{p=} 0.44nFA\left(\frac{nF}{RT}\right)^{\frac{1}{2}}CD^{\frac{1}{2}}v^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Éq 1})$$

Avec i_p est le courant du pic (A).

n est le nombre de moles d'électrons transférés par mol de réactif.

A est la surface de l'électrode (cm²).

D est le coefficient de diffusion du soluté (cm².s⁻¹).

C est la concentration du soluté (mol.cm⁻³).

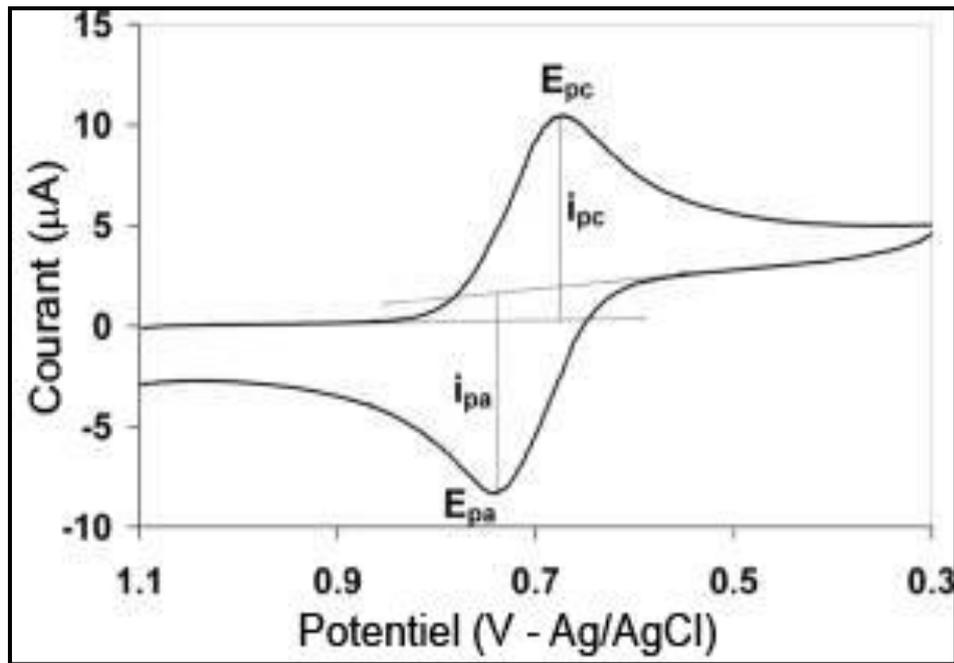


Figure 2: Exemple de diagramme voltampérométrie cyclique

Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de déterminer les différentes étapes réactionnelles d'un système électrochimique. Cette méthode peut être considérée comme étant une généralisation de la loi d'Ohm dans le cadre de l'étude des circuits électriques en régime sinusoïdal. Pour déterminer l'impédance d'un système électrochimique à un point de fonctionnement (ou point de polarisation) donné (V_s , I_s), on applique une perturbation sinusoïdale ΔV de faible amplitude pour respecter la linéarité du système. Le potentiel appliqué s'écrit alors :

$$V(\omega) = V_s + \Delta V \sin(\omega t) \text{ (Éq 2)}$$

La réponse en courant du système qui en résulte est composée de deux composantes : un courant continu I_s et un courant alternatif déphasé d'un angle φ :

$$I(\omega) = I_s + \Delta I \sin(\omega t - \varphi) \text{ (Éq 3)}$$

où ΔV et ΔI sont les amplitudes des composantes alternatives, ω la pulsation ($\omega = 2\pi f$ avec f la fréquence) et φ le déphasage.

L'impédance, déterminée à différentes fréquences, est une grandeur complexe et définie comme le rapport de $\Delta V/\Delta I$. La figure 3 représente la courbe courant – tension qui montre le principe de la mesure d'impédance pour un système électrochimique.

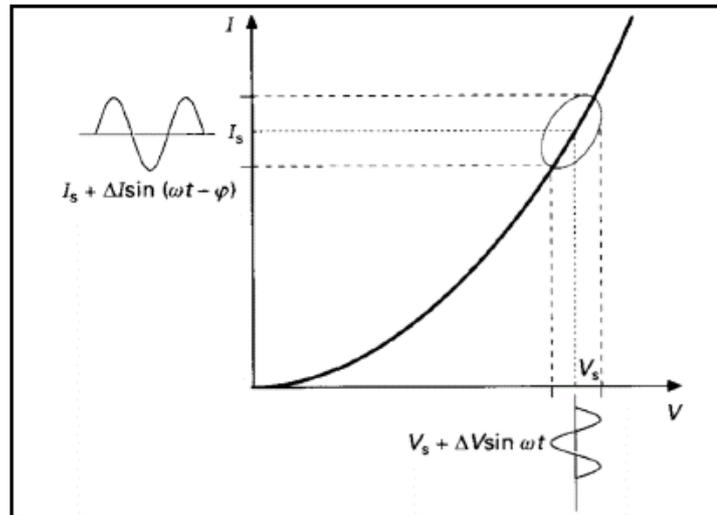


Figure 3 : Principe de la mesure d'impédance d'un système électrochimique au point de fonctionnement (V_s, I_s)

Le diagramme d'impédance d'un système électrochimique peut être modélisé par un circuit électrique équivalent. Le circuit le plus simple, présenté en figure 4 a, correspond à une réaction de transfert de charge pur, il est constitué de 3 éléments, une résistance R_e traduisant la résistivité de l'électrolyte, en série avec l'association en parallèle d'une résistance R_t traduisant le transfert de charge électrique et d'un condensateur de capacité C représentant la double couche électrochimique. Le diagramme de Nyquist de ce circuit présenté en figure 4 b. correspond à un demi-cercle capacitif de diamètre R_t et de pulsation au sommet égale à $1/(R_t \cdot C_{dc})$

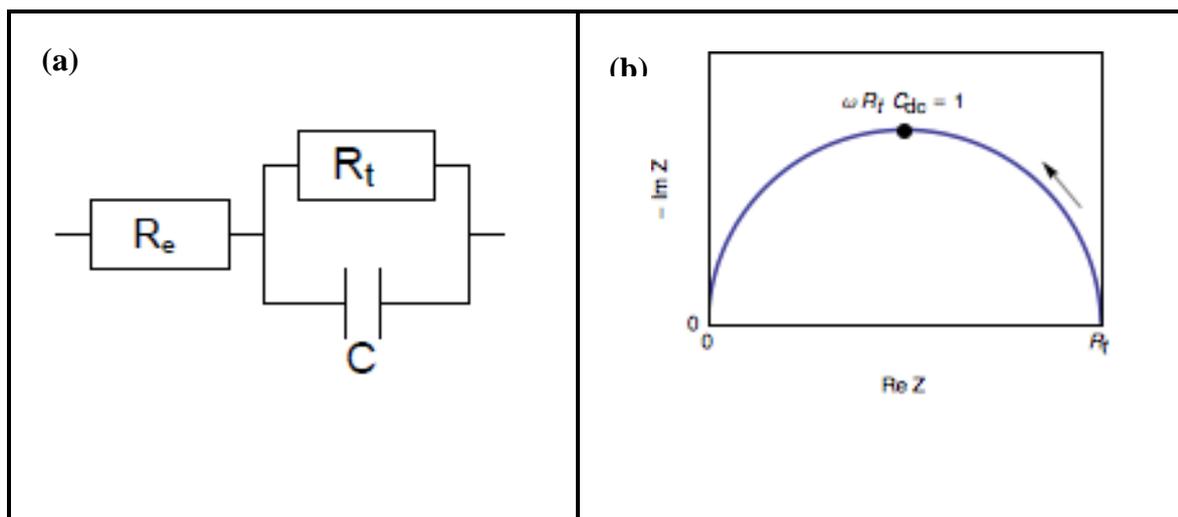


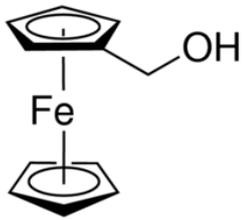
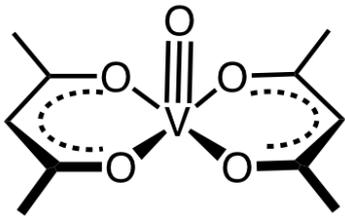
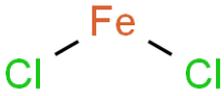
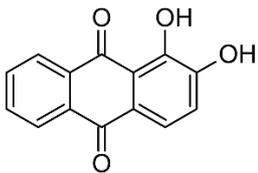
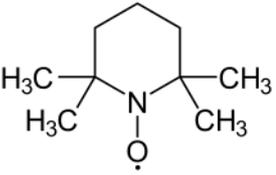
Figure 4 : (a) *Circuit électrique équivalent d'une réaction redox en absence de gradient de concentration.* (b) *Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle. La flèche indique le sens des fréquences croissantes.*

1.4 Les différentes espèces électroactives étudiées

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les différentes espèces électroactives utilisées (tableau 2). Les solubilités des espèces électroactives dans les différents milieux ioniques envisagés ainsi que leurs propriétés électrochimiques seront présentées dans le chapitre 4. Le choix de ces couples est basé sur quelques critères tels que le coût, la solubilité, la différence des potentiels standard,....

Le couple du ferrocène méthanol (ou hydroxyméthylferrocène, FcMeOH) a été choisi comme sonde rédox de référence puisqu'il est réversible et soluble dans tous les milieux sélectionnés

Tableau 2. : Les différentes espèces électroactives utilisées

Espèce électroactive	Structure chimique	Fournisseur	Pureté %
Ferrocène-méthanol (FcMeOH)		Sigma-Aldrich	98
V(acac) ₃		Sigma-Aldrich	97
FeCl ₂		Sigma-Aldrich	98
Quinone (Q)		Sigma-Aldrich	98
Alizarine		Sigma-Aldrich	97
Tempo		Sigma-Aldrich	98

2 Fabrications et dispositifs de caractérisation des cellules microfluidiques

Une batterie redox-flow stocke l'électricité et la génère par réaction d'oxydoréduction. Elle présente deux compartiments séparés par une membrane échangeuse de protons, où sont plongés des collecteurs de courant (électrodes). Cette membrane permet l'échange de protons entre les deux compartiments anodique et cathodique, où les solutions électrolytiques sont susceptibles d'être réduites et oxydées. Dans notre cas nous allons développer une microbatterie sans membrane grâce un écoulement laminaire et par conséquent réduire le coût global de la batterie de 20 à 40% environ [73]. En plus, la présence de la membrane provoque une large perte ohmique. Donc l'objectif de ce travail est de développer une microbatterie redox-flow en milieu ionique en utilisant la microfluidique comme une stratégie intéressante pour optimiser une batterie redox-flow en milieu ionique

Dans cette deuxième partie, nous présentons l'ensemble des méthodes et procédés de fabrication des cellules microfluidiques. Leurs performances feront l'objet du chapitre 4.

2.1 Techniques de fabrication

Les techniques utilisées pour élaborer des cellules microfluidiques dans ce travail sont principalement l'impression 3D, la lithographie molle et le procédé lift-off. Les détails de ces techniques peuvent être consultés dans la thèse récemment soutenues au laboratoire . Dans ce qui suit, nous rappelons l'essentiel de ces techniques.

Il existe trois étapes principales pour la fabrication qui sont successivement la préparation du moule pour le microcanal fluide, la fabrication des électrodes et l'assemblage du dispositif. Afin d'éviter tout risque d'altération ou contamination du dispositif par des poussières par exemple, sauf l'impression du moule, toutes les étapes de fabrication ont été réalisées dans la salle blanche de l'Institut des nanosciences de Paris (INSP) sur le campus de Pierre et Marie Curie.

Fabrication du moule

Les moules peuvent être préparés par différentes méthodes comme la photolithographie sur silicium ou l'impression 3D. La première méthode permet d'obtenir des moules avec une grande résolution (de l'ordre de 10 μm). Dans notre cas, comme la taille typique du dispositif est de l'ordre du millimètre, nous avons préféré la deuxième méthode qui permet rapidement le

prototypage avec une très bonne précision pour notre étude. Les moules ont été donc imprimés avec une imprimante 3D (Formlab 2, résine F1-CABL02) en utilisant la stéréolithographie permettant d'imprimer des couches de 25 μm d'épaisseur. La figure 5 présente les dimensions du dispositif.

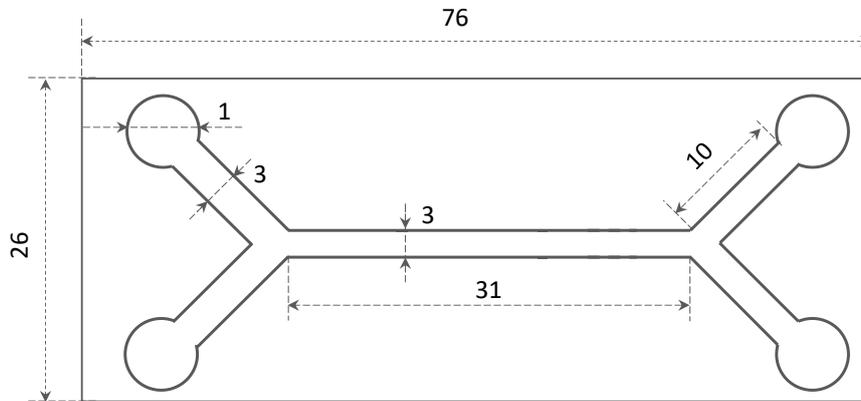


Figure. 5 : Dimensions du dispositif, la hauteur du canal est de 500 μm (unité en mm)

Le canal fluidique est constitué d'un canal principal, deux canaux d'entrée et deux canaux de sortie. La conception du moule est réalisée avec le logiciel OpenScad (exemple figure 6a). La figure 6b présente le moule imprimé.

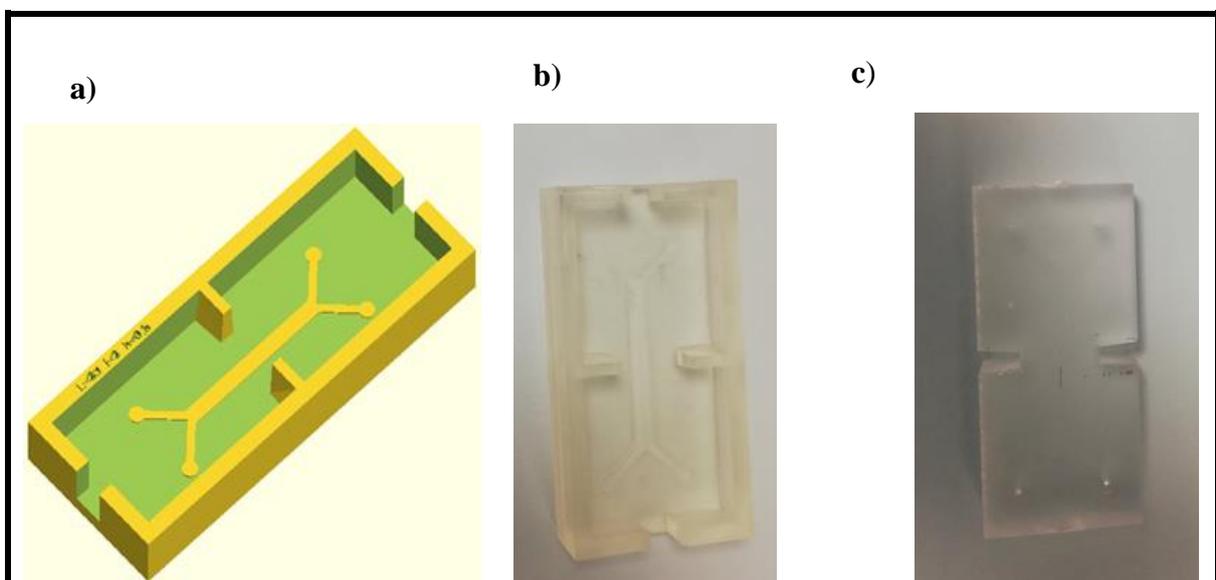


Figure 6 : (a) Exemple de dessin avec OpenScad, (b) moule imprimé et (c) canal PDMS après démoulage

La résine de moulage est préparée en mélangeant le polydiméthylsiloxane (PDMS), dont la formule chimique est $\text{CH}_3 [\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, avec l'agent réticulant avec un ratio de 1:10.

Grâce à la liaison siloxane (voir réaction, figure 7) une chaîne de polymère est formée avec un haut niveau de viscoélasticité.

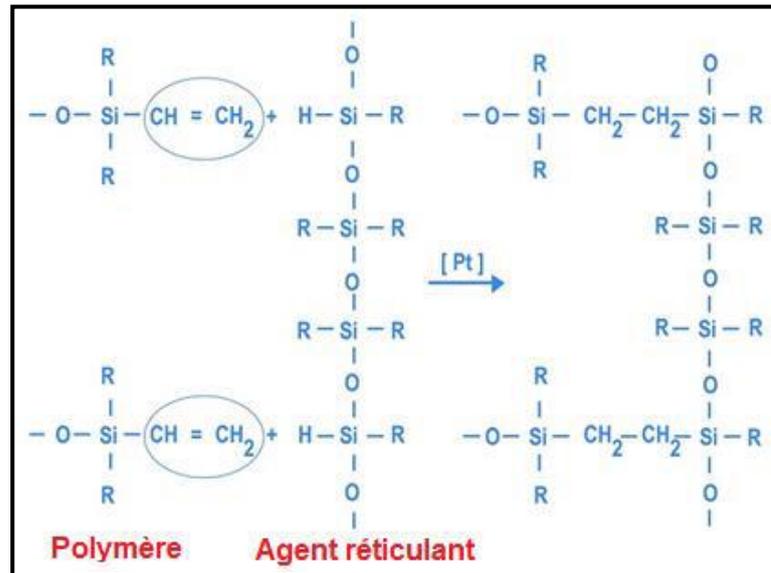


Figure 7 : Réaction de réticulation du PDMS

Puis, la résine est dégazée afin d'enlever toutes les bulles d'air formées lors de l'opération de mélange. Le mélange est versé dans le moule puis placé dans un four à 80°C pendant 2 heures pour la réticulation. Enfin, les canaux en PDMS sont décollés et des trous sont percés pour permettre le passage des capillaires d'alimentation à l'aide d'un stylet de 1,25mm de diamètre. La figure 6c montre le canal en PDMS après démoulage.

Fabrication des électrodes d'or

Les microélectrodes ont été déposées sur un substrat de verre (lame de microscope, 26x76 mm) par le procédé lift-off. Ce procédé consiste en quatre étapes principales :

- Le substrat en verre a été nettoyée successivement avec de l'acétone, de l'éthanol et de l'eau.
- Le transfert du motif des électrodes désirées sur une résine AZ 1512HS, 1,2µm d'épaisseur) est réalisé sur l'échantillon par un appareil de photolithographie laser (Heidelber DWL66FS).
- Une couche de 10 nm de chrome, suivie d'une couche de 200 nm d'or sont ensuite déposées par un procédé PVD (Physical Vapor Deposition). La couche de Cr a pour but d'améliorer l'adhérence entre la couche d'or et le substrat de verre.

- La résine est retirée du substrat de verre dans l'acétone. Les métaux déposés restent alors sur les zones de l'échantillon correspondant aux motifs définis par la résine développée.

Un schéma détaillé des électrodes d'or avec leurs dimensions caractéristiques est présenté dans la figure 8.

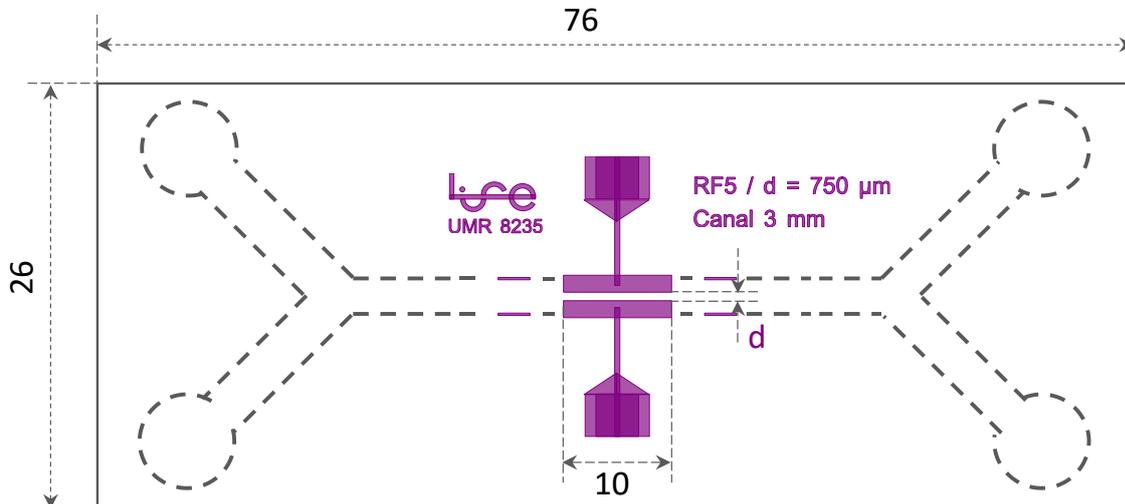


Figure 8 : Schéma descriptif des électrodes

Assemblage du dispositif

Le dispositif final est obtenu en assemblant les électrodes d'or aux canaux microfluidiques. Le collage irréversible se fait en exposant les canaux en PDMS et le substrat en verre contenant des électrodes au plasma d'oxygène grâce à l'appareil Harrick Plasma Flow pendant 30 s. Lors de cette exposition, l'oxydation du PDMS engendre une réaction de substitution du groupe méthyle porté par un atome de silicium, O-Si-CH_3 , par un groupe silanol, $-\text{O-Si-OH}$ (voir figure 9). Une liaison Si-O-Si est formée suite au dégagement de molécules d'eau ce qui permet le collage irréversible.

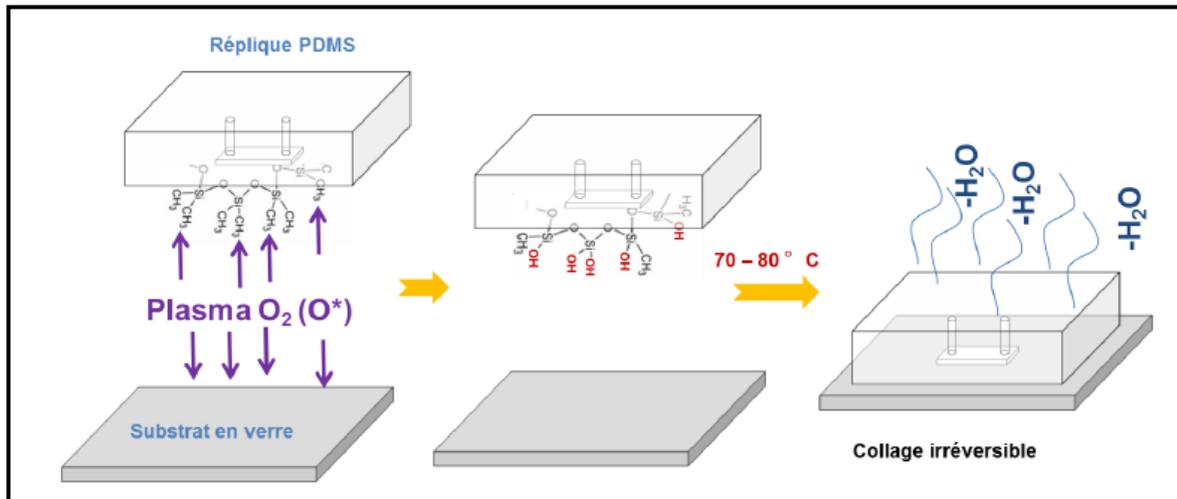


Figure 9 : Collage des canaux en PDMS sur un substrat en verre

2.2 Dispositifs de caractérisation

Dispositif de contrôle du débit

Un contrôleur de débit (Fluigent MCES-EZ) (figure 10) est utilisé pour contrôler la circulation des solutions dans les canaux de la cellule. Son fonctionnement repose sur l'application d'une surpression de gaz au niveau des réservoirs ce qui entraîne une circulation de fluide du capillaire d'alimentation vers la cellule microfluidique. Cet appareil offre une large gamme de pression allant de 0 à 2100 mbar qui permet de faire circuler des fluides même d'une grande viscosité. Un logiciel d'interface permet de contrôler la pression appliquée à chaque voie de manière indépendante et simultanée.

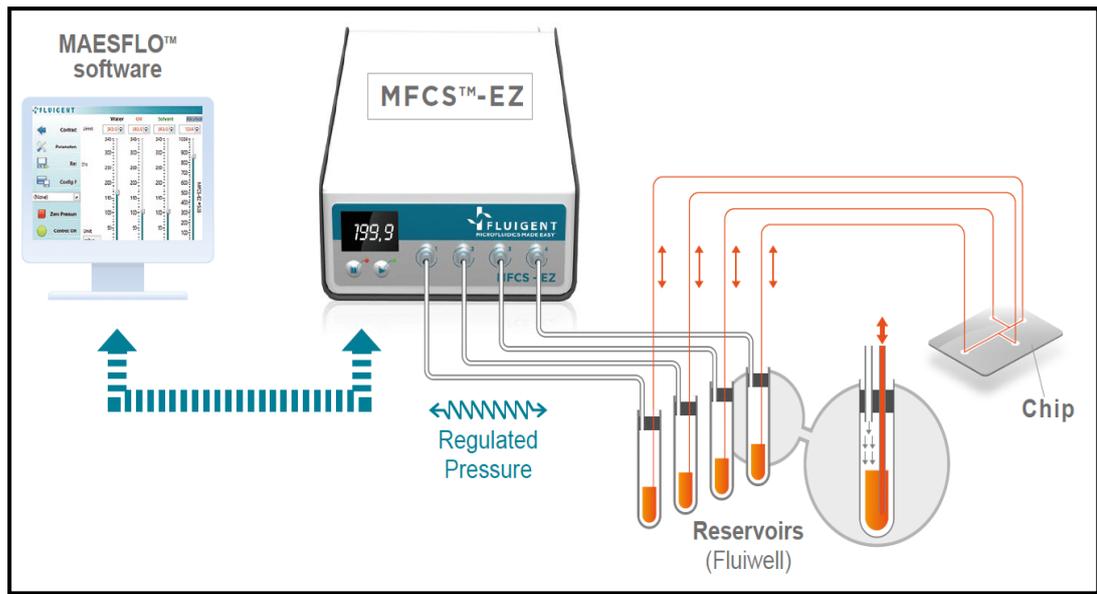


Figure 10 : Contrôleur de débit Fluigent (MFCSTM-EZ 4 Channel pressure-Based Flow Controller .genicity.com)

Autre dispositif

Des images d'écoulement du liquide ont été observées à l'aide d'un microscope ZEISS et d'une caméra Blaser acA1300. Les performances de la cellule ont été caractérisées en traçant la courbe de polarisation à l'aide d'un potentiostat Solartron 7055 associé à une boîte de résistance variable.

L'analyse des courbes de polarisation avec un schéma descriptif de dispositif expérimental de caractérisation des cellules redox-flow seront présentés dans le chapitre 4

Chapitre III : Étude des propriétés physico-chimiques et électrochimiques des milieux ionique envisagés

Introduction

Ce chapitre est dédié aux études des propriétés physicochimiques et électrochimiques des différents milieux ioniques préparés au cours de ma thèse. Comme nous avons mentionné dans le chapitre 2, nous avons choisi deux LI de faible viscosité, le premier est le NEA qui est protique et bon conducteur électrique, et le second est le C₂mimTFSI qui est aprotique et correspond à l'un des LI les plus souvent utilisés dans le cadre des applications électrochimiques (en particulier pour les batteries redoxflow). Nous avons choisi un troisième LI, le C₂(OH)mimTFSI, qui est aprotique comme le précédent mais il présente une fonction alcool sur la chaîne alkyle. L'ajout de cette fonction a pour objectif d'augmenter la solubilité des espèces électroactives par rapport au C₂mimTFSI. En effet, plus la concentration des espèces électroactives est élevée dans le LI, plus la batterie présente une densité de courant et puissance élevées. Nous avons aussi essayé de synthétiser le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1-acétylacétone-3-méthylimidazolium (C₂(acac)mimTFSI), où le groupement éthyle porté par le noyau imidazolium est remplacé par le groupement acétylacétone, afin d'augmenter la solubilité des espèces électroactives. Malheureusement, ce sel est solide à la température ambiante. De plus, la caractérisation de ce sel par spectroscopie RMN a montré qu'il contenait des impuretés.

Dans le cadre de ma thèse, je me suis également intéressée aux mélanges LI avec des solvants moléculaires. En effet, l'ajout d'un solvant moléculaire permet de diminuer la viscosité du milieu mais aussi son coût. De plus, la présence du solvant moléculaire permettrait d'augmenter la capacité de solubiliser de certaines espèces électroactives par rapport aux liquides ioniques purs.

Une autre classe de milieu ionique que nous avons étudiée est celle des mélanges eutectiques (DES pour Deep eutectic solvent). Ces milieux sont beaucoup moins chers que les LI et très faciles à préparer. Nous avons étudié deux mélanges eutectiques. Le premier est l'éthaline formé par du chlorure de cholinium et de l'éthylène glycol. Cependant, la présence de chlorure dans ce DES peut être un facteur limitant pour des applications en électrochimie. Nous avons donc envisagé un deuxième DES, appelé DES-menthol, constitué d'un mélange de menthol et d'acide carboxylique dans lequel nous avons ajouté de l'éthanolamine afin d'augmenter la conductivité.

Dans une première partie de ce chapitre, nous comparerons les propriétés de ces différents LI selon leur nature (protique ou non, hydrophobicité, ...). Puis, nous examinerons l'effet de l'ajout d'un solvant moléculaire à ces LI. Enfin, nous présenterons les résultats obtenus pour les mélanges eutectiques en les comparant à ceux des LI.

1 Les liquides ioniques purs

La masse volumique

Des mesures de masse volumique du NEA, C₂mimTFSI, C₂(OH)mimTFSI sur une gamme de température allant de 20 à 60 °C sont présentées sur la figure 1. Tout d'abord, on remarque que la masse volumique des trois LI diminue linéairement en fonction de la température. Cette masse volumique dépend de la nature de l'anion et du cation formant le LI. Pour le même anion (TFSI), lorsqu'un hydrogène, porté par le méthyle de la chaîne alkyle du groupement imidazolium (le cation), est remplacé par un groupe hydroxyle (OH), la masse volumique augmente. On remarque que le NEA, qui est un LI protique, possède les plus faibles valeurs de masse volumique par rapport aux deux LI précédents qui sont aprotiques.

La masse volumique d'un composé pur est par définition le rapport de la masse molaire et du volume molaire (Éq 1). Il est donc intéressant de discuter ces résultats en termes de volume molaire.

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (\text{Éq 1})$$

où M (en g mol⁻¹) est la masse molaire du liquide ionique et ρ (en g cm⁻³) la masse volumique à une température donnée. Le volume molaire, V_m , s'exprime alors en cm³ mol⁻¹.

Les mesures de masse volumique en fonction de la température nous permettent de déterminer le coefficient d'expansion thermique, α , selon l'équation 2. Ce coefficient représente l'augmentation relative de volume d'un système lorsque la température varie,

$$\alpha = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right) \quad (\text{Éq 2})$$

Le tableau 1 regroupe les coefficients d'expansion thermique ainsi que les volumes molaires des LI étudiés. On remarque que le LI protique (NEA) présente les plus faibles valeurs de volume molaire (89,17 cm³mol⁻¹) et du coefficient d'expansion thermique (4,84×10⁻⁴ K⁻¹) par rapport aux deux LI aprotiques. Pour ces deux derniers, on note que l'introduction de la fonction

OH n'engendre qu'une très faible variation du volume molaire (de l'ordre de $1,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) et une diminution du coefficient d'expansion thermique (il diminue de $6,7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ pour $\text{C}_2\text{mimTFSI}$ à $6,3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ pour $\text{C}_2(\text{OH})\text{mimTFSI}$) ce qui s'explique par la présence de nouvelles liaisons hydrogène dans le $\text{C}_2(\text{OH})\text{mimTFSI}$. Les valeurs obtenues sont inférieures à celles publiées dans la littérature [80, 81], comme le montre le tableau 1 (en annexe 2)

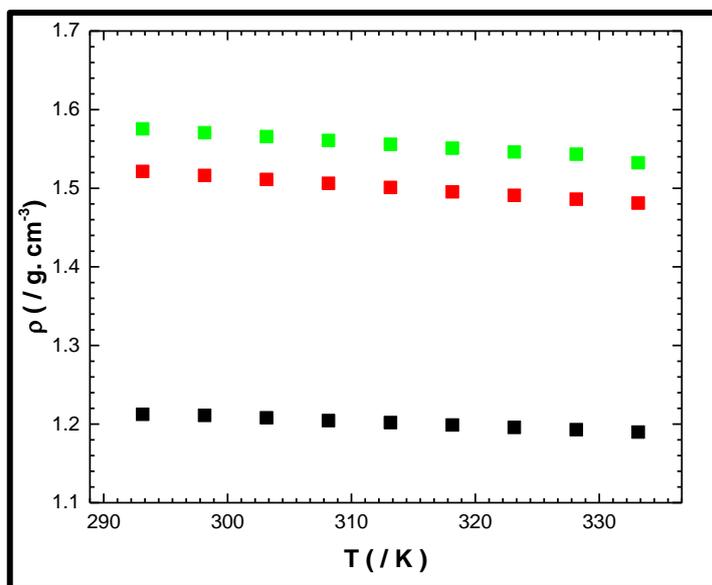


Figure 1 : Variation de la masse volumique du NEA(■), $\text{C}_2\text{mimTFSI}$ (●), et $\text{C}_2(\text{OH})\text{mimTFSI}$ (▲) en fonction de la température

Tableau 1 : Coefficient d'expansion thermique du NEA, $\text{C}_2\text{mimTFSI}$ et $\text{C}_2(\text{OH})\text{mimTFSI}$

LI	M (/gmol ⁻¹)	ρ (/cm ³ g ⁻¹)	V_m (/cm ³ mol ⁻¹)	α_p (/10 ⁻⁴ K ⁻¹)
C₂mimTFSI	391,4	1,51619	258,2	6,7
C₂(OH)mimTFSI	407,4	1,57056	259,4	6,3
NEA	108	1,21111	89,17	4,8

Les différences avec les valeurs de la masse volumique obtenues par les autres auteurs sont essentiellement dues à la présence d'impuretés (eau et halogénures, généralement) et aux problèmes expérimentaux de contrôle de température [82].

La viscosité dynamique

La figure 2a présente les variations de la viscosité dynamique des trois LI en fonction de la température. Nous observons que la viscosité des trois LI diminue quand la température augmente en raison de l'accroissement de la fluidité de la solution par augmentation de l'énergie cinétique des molécules [83]. De plus, on constate qu'à température ambiante, la valeur de la viscosité de C₂OHmimTFSI est plus élevée que celle de C₂mimTFSI. Ceci s'explique par la présence de la fonction OH dans le C₂OHmimTFSI engendrant un réseau massif de liaisons hydrogène entre les ions constituant le LI qui implique donc une augmentation drastique de la viscosité.

L'effet de la température sur la viscosité des différents LI peut être modélisé par une relation de type Arrhenius (Éq 3). Il s'agit d'une approche inspirée des travaux d'Eyring[84] dans laquelle les liquides sont supposés avoir une structure quasi-cristalline.

$$\ln(\eta) = \ln(\eta^\infty) + \frac{E_\eta}{RT} \quad (\text{Éq 3})$$

où η^∞ , la viscosité à température infinie, est une constante pré-exponentielle (en mPa.s), E_η est l'énergie d'activation (en J.mol⁻¹), R est la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) et T la température (en K).

La Figure 2b présente la vérification de la loi d'Arrhenius pour les trois LI étudiés. Le tableau 2 compare les énergies d'activation déterminées à partir de l'équation 3.

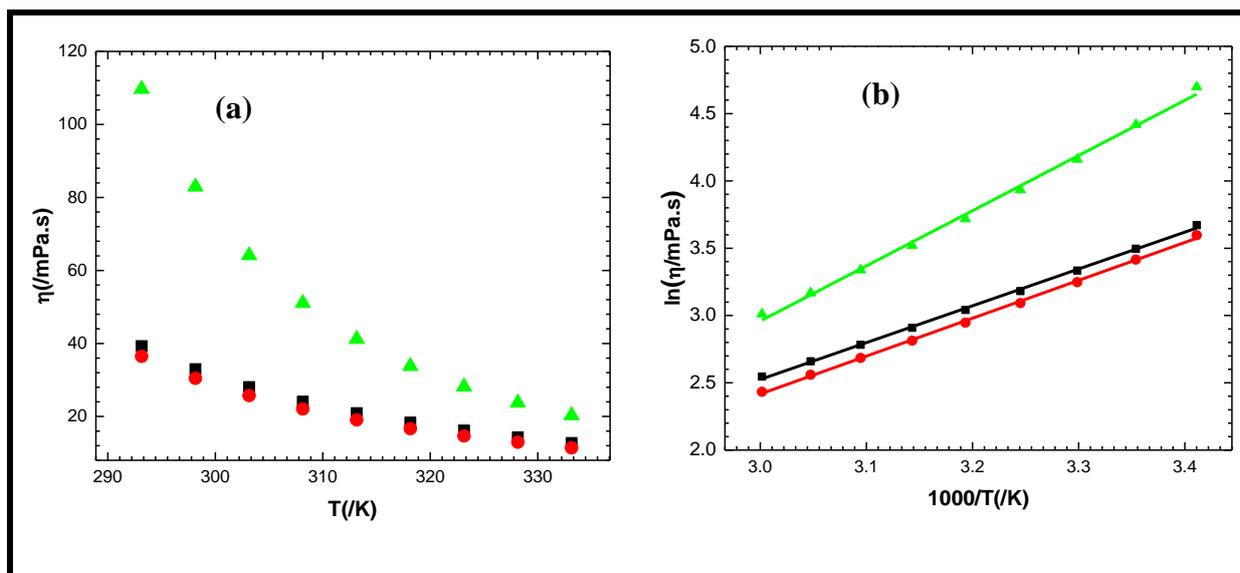


Figure 2 : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la température(a) et vérification de la loi d'Arrhenius(b) pour le NEA(■), $C_2mimTFSI$ (●) et $C_2(OH)mimTFSI$ (▲).

L'énergie d'activation E_η représente la barrière d'énergie que les ions doivent dépasser pour pouvoir se déplacer au sein du LI. Selon l'approche d'Eyring[84], cette énergie ne dépend pas de la température mais de la nature du liquide. On constate que le $C_2(OH)mimTFSI$ possède l'énergie d'activation la plus élevée ($32,9 \text{ kJ mol}^{-1}$) par rapport aux autres LI. Cette valeur peut être attribuée aux valeurs des masses molaires plus importantes des ions constituant ce LI. En effet, plus un ion est lourd et imposant et plus ses déplacements seront difficiles. En comparant les deux sels d'imidazolium, l'augmentation de cette énergie d'activation du LI porteur de la fonction hydroxyle peut aussi être due à la présence de fortes interactions telles que les liaisons hydrogène.

De la même manière que la viscosité, les variations de la conductivité (σ) des trois LI sur une gamme de température allant de 20 à 60 °C sont reportées sur la figure 3.a. Cette figure montre que la conductivité des trois LI augmente avec la température en raison de l'augmentation de la mobilité des ions. On observe aussi que, pour une température donnée, le LI protique (le NEA) possède la conductivité la plus élevée par rapport aux deux autres LI qui sont aprotiques.

De plus, on constate que l'ajout de la fonction OH engendre une diminution de la conductivité. Par exemple, à 25 °C, la conductivité de $C_2mimTFSI$ ($5,7 \text{ mS cm}^{-1}$) est environ deux fois plus élevée que la conductivité de $C_2(OH)mimTFSI$ ($2,69 \text{ mS cm}^{-1}$). La faible conductivité des deux

LI aprotiques peut être expliquée par la formation de paires d'ions et/ou d'agréations d'ions et aussi par leur faible mobilité au sein du liquide [31, 32, 85]-

La viscosité du LI joue un rôle important sur la variation de la conductivité parce que le coefficient de diffusion d'un ion D_i est lié à la viscosité par l'équation de Stokes-Einstein (Éq 4) dans laquelle les ions sont supposés avoir une forme sphérique, de rayon effectif r_i .

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi r_i \eta} \quad (\text{Éq 4})$$

Avec k_b la constante de Boltzmann, T la température en K et η la viscosité dynamique.

La conductivité de l'ion i , σ_i , peut s'exprimer selon la relation de Nernst-Einstein :

$$\sigma_i = \frac{c_i z_i^2 F^2 D_i}{RT} \quad (\text{Éq 5})$$

où z_i représente la valence du porteur de charge, c_i sa concentration molaire et F est la constante de Faraday (96495 C mol⁻¹).

En combinant les équations (4) et (5) on peut écrire :

$$\sigma_i = \frac{c_i z_i^2 F^2}{6\pi N_a r_i \eta} \quad (\text{Éq 6})$$

D'après l'équation 6, la conductivité σ est inversement proportionnelle à la viscosité η . C'est la raison pour laquelle la variation de la conductivité en fonction de la température suit aussi la loi d'Arrhenius (Éq 7).

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma^\infty) + \frac{E_\sigma}{RT} \quad (\text{Éq 7})$$

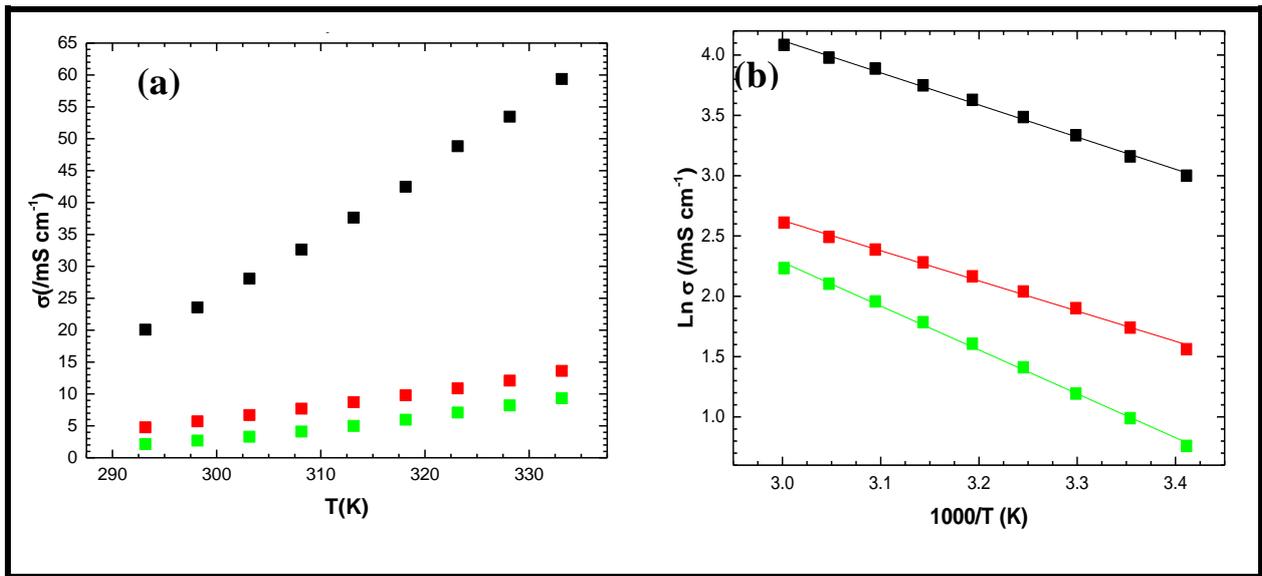


Figure 3 : Variation de la conductivité électrique en fonction de la température(a) et vérification de la loi d'Arrhenius(b) pour le NEA(■), C₂mimTFSI (●) et C₂(OH)mimTFSI (▲)

D'après le tableau 2, on remarque que les valeurs des deux énergies d'activation (E_η et E_σ) sont presque égales. Ainsi, l'équation de Walden, qui stipule que le produit $\Lambda\eta$ est une constante, est quasiment vérifiée. Le mécanisme de conduction électrique dans ces LI peut donc être considéré comme étant presque totalement ionique, comme il le serait dans une solution aqueuse diluée de chlorure de potassium par exemple.

Tableau 2 : Paramètres d'ajustement des relations de type Arrhenius pour la viscosité et la conductivité expérimentales des différents LI étudiés

	E_η (/ kJ mol ⁻¹)	η^∞ (/mPa s)	E_σ (/ kJ mol ⁻¹)	σ^∞ (/mS cm ⁻¹)
C₂mimTFSI	23,4	2,43	20,8	25,3
C₂(OH)mimTFSI	35,31	0,08	30,2	53,9
NEA	22,7	3,4	22,13	196,4

2 Les mélanges liquides ioniques – solvant moléculaire

Comme on vient de le voir, une des propriétés physicochimiques des LI, qui pourrait être un frein à certaines applications, est leur viscosité importante. Une des manières de pallier cet inconvénient est de les mélanger à un solvant moléculaire adéquat. De plus, l'ajout de ce solvant diminue le coût que représente le LI pur. Dans ce travail, nous avons choisi la γ -butyrolactone (GBL) car elle est soluble en toute proportion dans les trois LI étudiés.

L'effet de l'ajout d'un solvant moléculaire sur les propriétés physicochimiques des différents LI étudiés sera détaillé dans cette partie. Nous aborderons ensuite l'effet de ce solvant sur la solubilité des espèces électroactives dans le chapitre suivant.

Des mesures de différentes propriétés physicochimiques de 33 mélanges de LI-GBL au total ont été réalisées. Ces mélanges sont (avec x la fraction molaire du LI) :

- 11 mélanges $NEA_x\text{-GBL}_{1-x}$,
- 11 mélanges $C_2\text{mimTFSI}_x\text{-GBL}_{1-x}$,
- 11 mélanges $C_2(\text{OH})\text{mimTFSI}_x\text{-GBL}_{1-x}$

Les propriétés physicochimiques de chaque mélange ont été déterminées en fonction de la température dans la gamme de 20 à 60 °C.

2.1 Choix de la γ -butyrolactone (GBL)

Dans cette étude, notre choix s'est porté sur la γ -butyrolactone en tant que solvant moléculaire pour plusieurs raisons. Il s'agit d'un solvant aprotique, non corrosif, polaire avec une constante diélectrique relativement élevée ($\epsilon = 41$) et liquide sur une large gamme de température [33]. Il nous a donc paru tout à fait adapté pour composer l'électrolyte d'une batterie permettant un fonctionnement en toute sécurité sur une large gamme de température entre 50 et 100 °C. Nishida et al. [85] ont étudié différents mélanges de LI avec différents solvants moléculaires. Ils ont montré que l'acétonitrile (ACN) est le meilleur candidat en termes de conductivité ionique, par contre il possède une faible température d'ébullition (82 °C) ce qui limite la température maximale de fonctionnement à environ 70 °C.). A titre de comparaison, Le GBL se caractérise quant à lui par une température d'ébullition élevée ($T = 204$ °C). De plus, ACN est interdit dans de nombreux pays comme le Japon pour des raisons de sécurité en raison de sa toxicité et sa faible température d'auto-inflammation ($T = 2$ °C) alors que le GBL présente une température d'auto-inflammation beaucoup plus élevée ($T = 455$ °C) [85]. En plus, le GBL en

présence d'un sel tel que le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium ($0,65 \text{ mol dm}^{-3}$) possède une large fenêtre électrochimique ($E_{\text{ox}}=5,2 \text{ V}$ et $E_{\text{red}} = 3 \text{ V}$ vs SCE) [86] .

Un autre solvant moléculaire très souvent employé dans les électrolytes des dispositifs électrochimiques est le propylène carbonate (PC) dont les propriétés thermiques sont très proches de celles du GBL (Température d'ébullition = $242 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pour PC et $204 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pour GBL)

2.2 Influence du solvant moléculaire sur les propriétés physicochimiques des LI

Volume d'excès des différents mélanges

Figure 4 présente la variation de la masse volumique en fonction de la fraction molaire et en plus nous avons comparé dans la figure nos résultats à celle de la littérature [34, 87]. Comme le montre la figure 4 , la masse volumique des différents mélanges binaires diminue quand la fraction molaire de GBL dans le mélange augmente. Cette tendance a été confirmée par d'autres auteurs [34, 87].

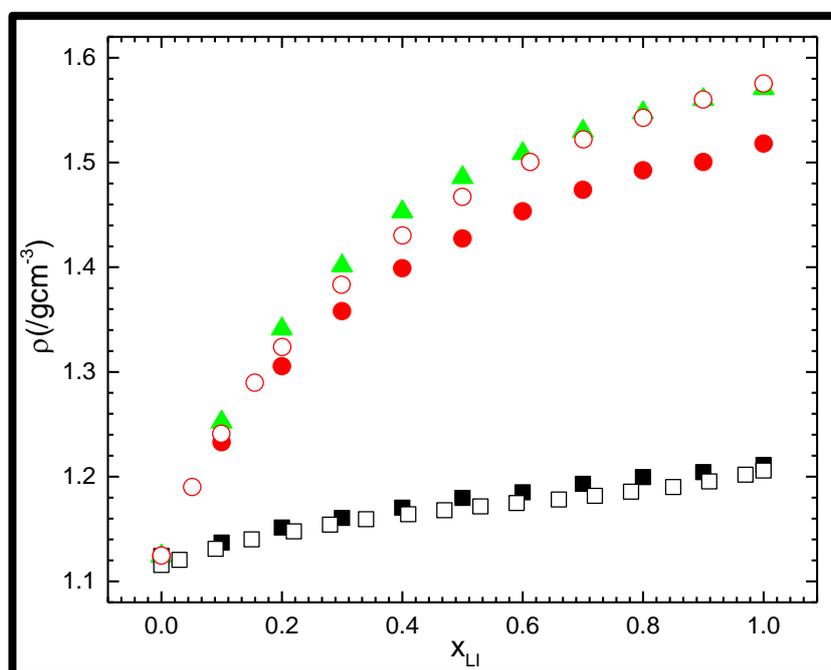


Figure 4 : Variation de la masse volumique de NEA(■ce travail, □ [34]), C₂mimTFSI (● ce travail, ○[87]), C₂(OH)mimTFSI (▲) en fonction de la fraction molaire en LI

Afin de mieux comprendre la nature des interactions entre le LI et le GBL dans les divers mélanges, nous avons déterminé le volume d'excès de ces mélanges à différentes température

(voir Figure 5 (a), (b) et (c)). Ce paramètre représente la différence entre le volume du mélange et le volume de la solution supposée idéale, qui est en fait égal à la somme des volumes des corps purs séparés.

Donc le volume d'excès est défini par cette équation (Éq 8) :

$$V_{ex} = V_m - x_1 V_1^* - x_2 V_2^* \quad (\text{Éq 8})$$

Avec V_m est le volume molaire du mélange, x_1 et x_2 sont les fractions molaires en LI et en GBL, respectivement, et V_1^* et V_2^* sont les volumes molaires des constituants purs. Les volumes molaires peuvent être déterminés à partir des mesures de la masse volumique et donc l'équation 8 prend la forme suivante :

$$V_{ex} = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_m} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1^*} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2^*} \quad (\text{Éq 9})$$

Avec x_1 est la fraction molaire en LI pur, M_1 sa masse molaire en g mol^{-1} et ρ_1^* sa masse volumique en g cm^{-3} ,

M_2 est la masse molaire du solvant moléculaire (GBL), ρ_2^* sa masse volumique en g cm^{-3}

ρ_m est la masse volumique de mélange.

La figure 5 montre les variations du volume d'excès pour les trois types de mélange. Nous avons mis la même échelle pour les trois figures afin de pouvoir comparer facilement les différents mélanges. D'après cette figure on remarque que :

- Le volume d'excès du mélange NEA-GBL est négatif dans toute la gamme de composition du mélange avec un minimum obtenu à $x = 0,5$. Par contre, Zarrougui et al. [34] ont trouvé le minimum du volume d'excès à $x = 0,3$. Ce volume d'excès négatif peut être attribué à des interactions ion-dipôle entre le NEA et le GBL et surtout à la formation de liaisons hydrogène entre les groupements N-H de NEA et les groupements type C=O et C-O de GBL.
- On remarque que le volume d'excès diminue légèrement avec l'augmentation de la température.
- Dans le cas des mélanges C₂mimTFSI-GBL, le volume d'excès est négligeable, quasi nul. Ceci est peut-être dû à l'absence des liaisons hydrogène

- On remarque aussi que, dans la gamme explorée, la température n'a pas d'influence sur le volume d'excès du mélange C₂mimTFSI – GBL.
- Dans le cas du mélange C₂(OH)mim-GBL, le volume d'excès est négatif pour toute la gamme de composition avec un minimum obtenu à $x = 0,4$. Ainsi, l'introduction de la fonction OH dans le groupement alkyl fixé à l'imidazolium engendre la formation de liaisons hydrogène entre les groupements O-H du LI et les groupements type C=O et C-O du GBL. Contrairement au deux LI précédents, les volumes d'excès ont des valeurs plus importantes et sont sensibles à la variation de température et ceci est d'autant plus vrai que la teneur en LI est grande.

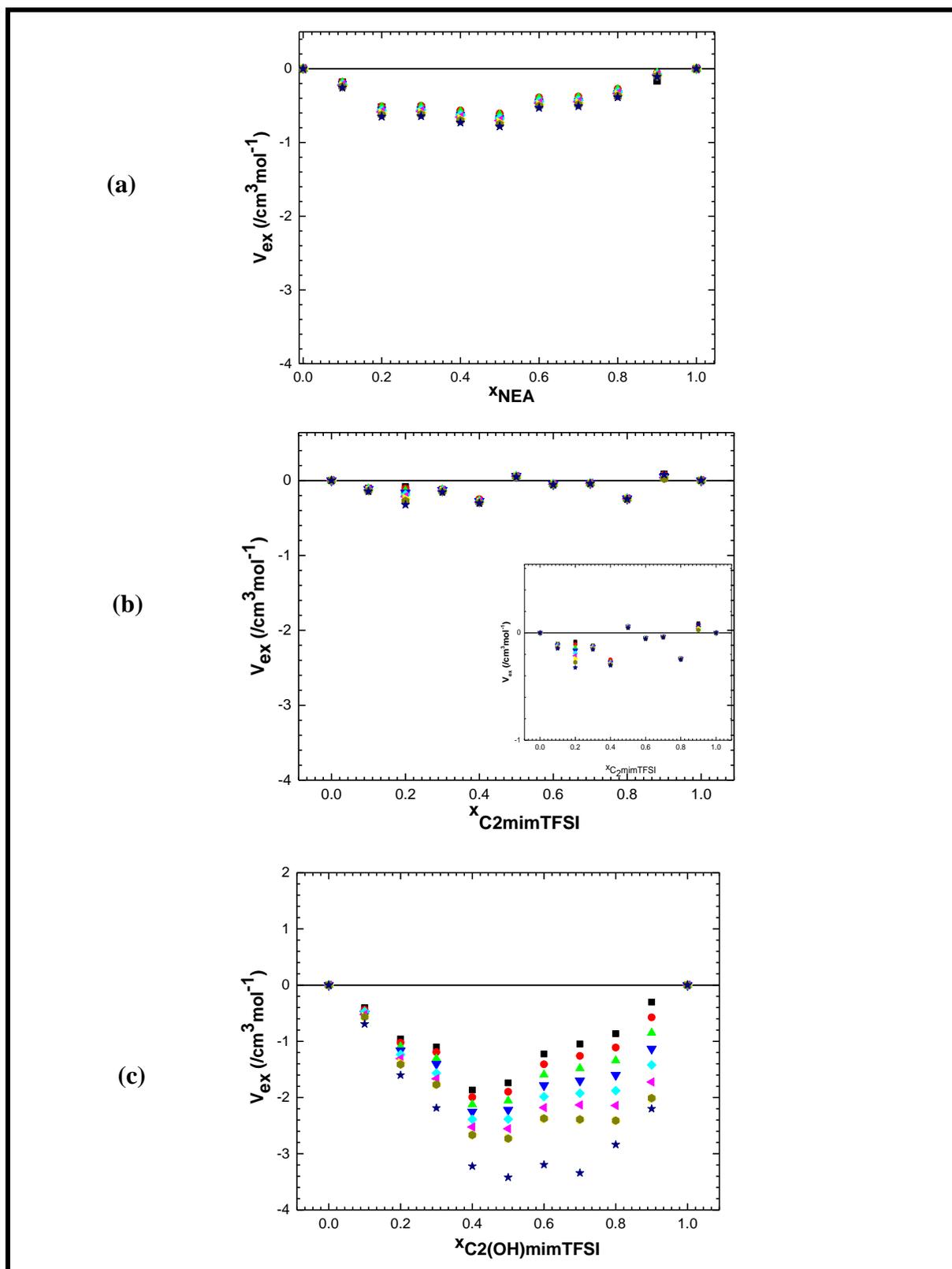


Figure 5 : Variation de volume d'excès de mélange (a) NEA-GBL, (b) $C_2\text{mimTFSI-GBL}$ et (c) $C_2(\text{OH})\text{mimTFSI-GBL}$ en fonction de fraction molaire et à différentes température (\blacksquare) à 293,15K, (\bullet) 298,15K, (\blacktriangle) à 303,15K, (\blacktriangledown) à 308,15K, (\blacklozenge) à 313,15K, (\blacktriangleleft) 318,15K, (\blacktriangleright) à 323,15K, (\blacklozenge) à 328,15K, (\star) à 333,15K

La viscosité dynamique

La figure 6 présente la variation de la viscosité du mélange C₂mimTFSI-GBL en fonction de la fraction molaire en LI. L'ajout du solvant moléculaire engendre une forte diminution de la viscosité dynamique du LI pur. Par exemple, à 25 °C, la viscosité du C₂mimTFSI pur (30,43 mPa.s) est 3 fois plus élevée que la viscosité du mélange C₂mimTFSI-GBL (x = 0,5) (10,3 mPa.s). Une tendance similaire a été observée par le groupe de Papovic [88] . Un effet analogue a été remarqué pour les mélanges avec les autres LI.

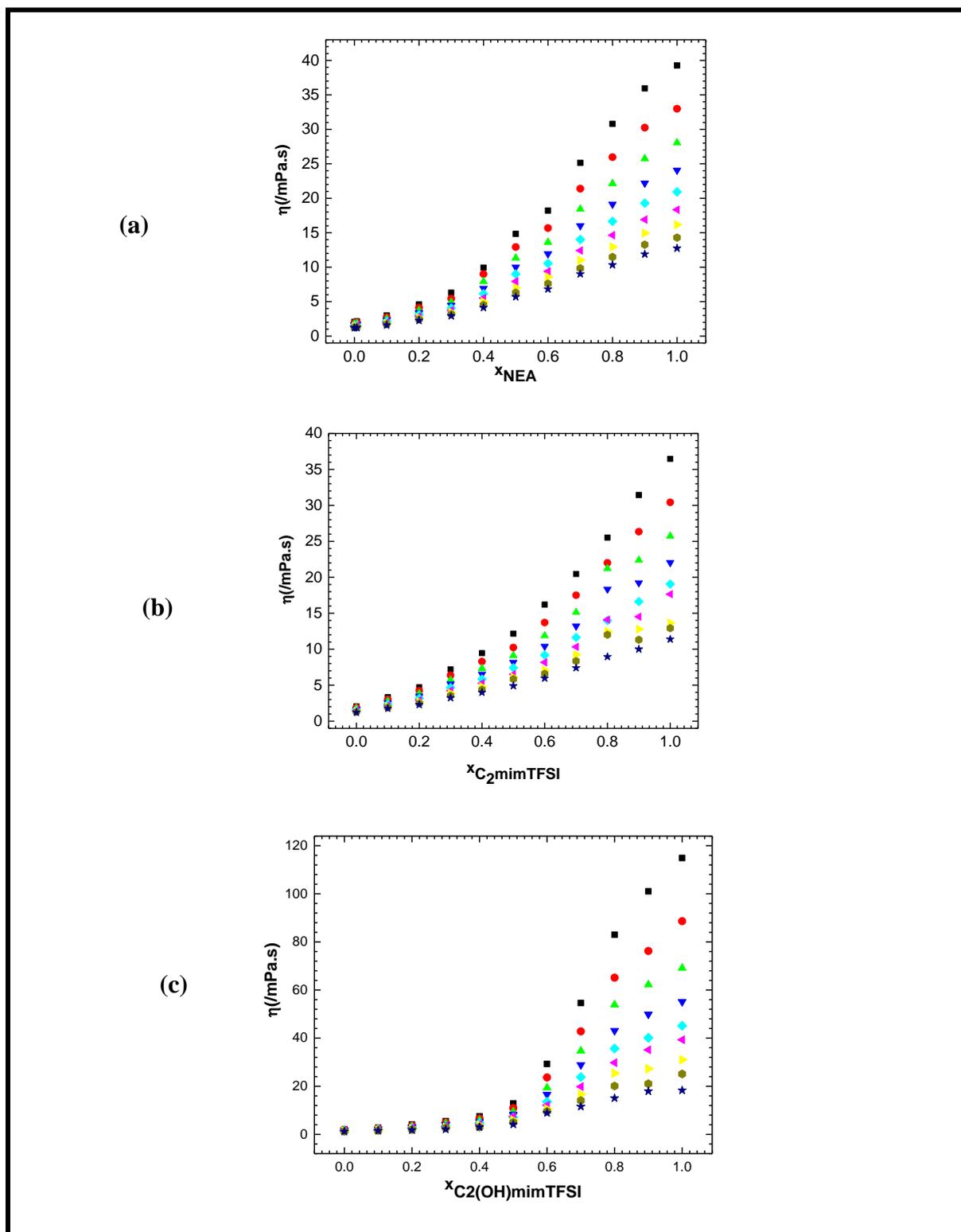


Figure 6 : Variation de la viscosité dynamique des mélanges : (a) NEA-GBL, (b) $C_2mimTFSI$ -GBL, et (c) $C_2(OH)mimTFSI$ -GBL en fonction de la fraction molaire en LI et à différentes températures (■) à 293,15K, (●) à 298,15K, (▲) à 303,15K, (▼) à 308,15K, (◆) à 313,15K, (◀) à 318,15K, (▶) à 323,15K, (●) à 328,15K, (★) à 333,15K

La déviation de la viscosité des mélanges par rapport à l'idéalité peut être calculée en utilisant l'équation (Éq 10) suivante :

$$\eta_{ex} = \eta_m - (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \text{ (Éq 10)}$$

Avec x_1 et x_2 , respectivement, les fractions molaires du LI et du solvant moléculaire (GBL), η_1 et η_2 les viscosités dynamiques du LI pur et du solvant moléculaire (GBL), η_m la viscosité dynamique des mélanges.

La figure 7 montre la déviation de la viscosité du mélange C₂mimTFSI-GBL en fonction de la fraction molaire en LI pour quelques températures. On observe que les valeurs de η_{ex} des différents mélanges sont négatives à toutes les températures et compositions de mélange. Lorsqu'on augmente la température, cet écart à l'idéalité diminue. Cette tendance a été confirmée par d'autres auteurs [89-91]. Cependant, les minimums de x restent les mêmes dans toute la gamme de température. En effet, on peut constater qu'à toutes les températures, l'écart maximal de la viscosité est à $x_1 = 0,4$ pour NEA-GBL, à $x_1 = 0,5$ pour C₂mimTFSI-GBL, et à $x_1 = 0,3$ pour C₂(OH)mimTFSI-GBL. On observe aussi que l'introduction de la fonction OH entraîne une différence de viscosité plus prononcée, en regardant la différence d'échelle des ordonnées que dans le cas de mélange de C₂mimTFSI-GBL. Ceci peut être imputé à la présence de liaisons hydrogène entre le GBL et la fonction OH.

Les écarts à l'idéalité des viscosités des mélanges à différentes températures ont été modélisés à partir d'un ajustement polynomial du troisième ordre de Redlich-Kister [92, 93] dont les paramètres sont donnés dans les tableaux 2, 3 et 4 présenté en annexe 2

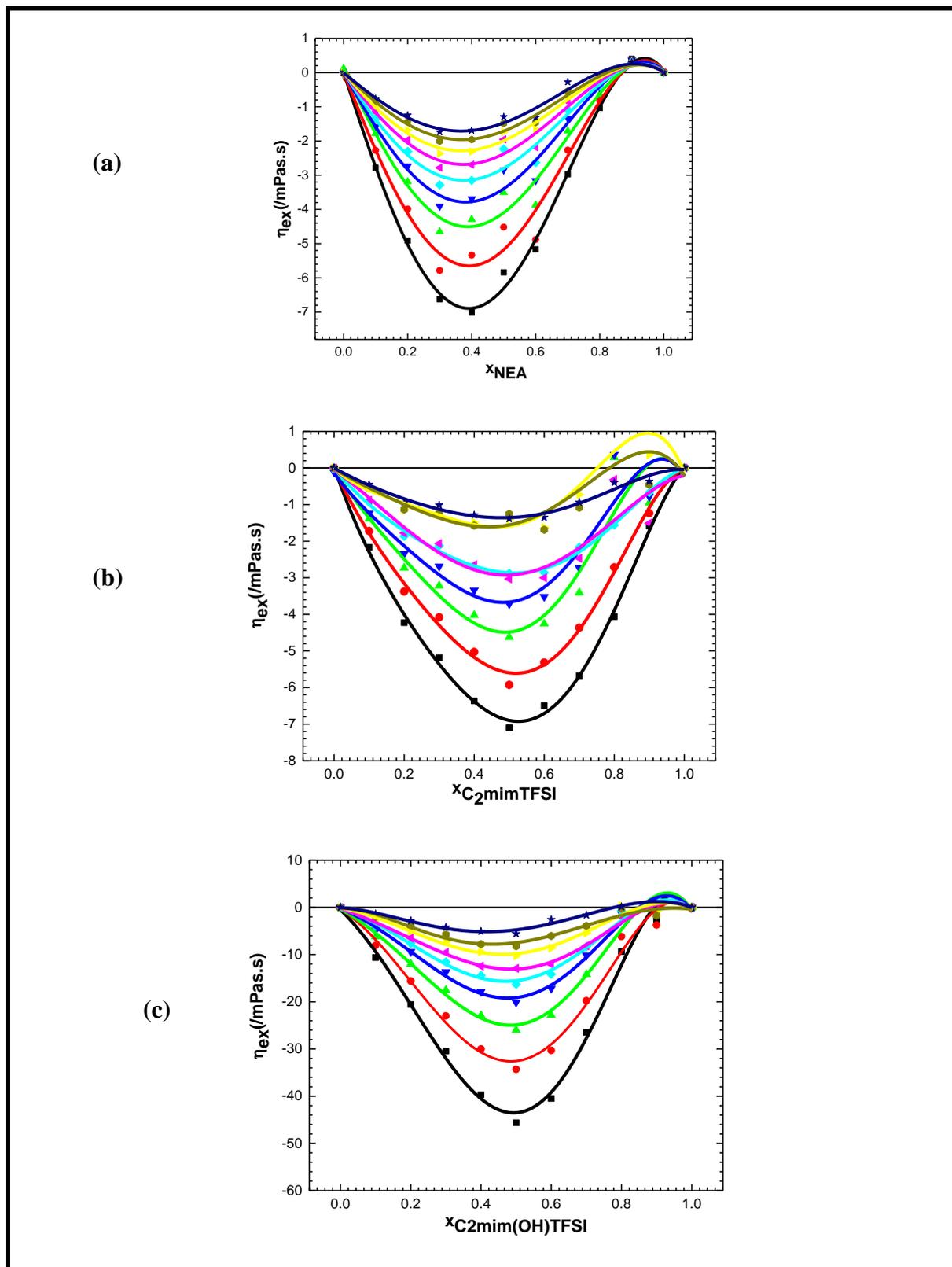


Figure 7 : Variation de viscosité dynamique d'excès : (a) NEA-GBL, (b) $C_2mimTFSI$ -GBL, et (c) $C_2(OH)mimTFSI$ -GBL en fonction de la fraction molaire en LI à différentes températures (■) à 293,15 K, (●) à 298,15 K, (▲) à 303,15 K, (▼) à 308,15 K, (◆) à 313,15K, (◀) 318,15K, (▶) à 323,15K, (◉) à 328,15 K, (★) à 333,15K

Vérification de la loi d'Arrhenius pour la viscosité

L'effet de la température sur la viscosité des mélanges est représenté sur la figure 1 en annexe, 2. Cette dernière indique que la viscosité du mélange diminue fortement en fonction de la température. Pour le cas du mélange NEA($x_{LI} = 0,5$) – GBL, la viscosité diminue de 12,92 mPa.s à 25 °C jusqu'à 5,68 mPa.s à 60 °C. Ceci est dû à l'augmentation de l'énergie cinétique des molécules et celle de la fluidité du mélange [83]. La dépendance de la viscosité dynamique des différents mélanges des LI – solvant moléculaire obéit à la loi d'Arrhenius. Comme on peut le noter sur la figure 8 et aussi les figures 2 a et 2b en annexe 2, les courbes de $\ln(\eta)$ en fonction de $(1/T)$ des différents mélanges sont linéaires avec les valeurs de l'énergie d'activation, E_η peuvent être évaluées à partir de l'équation 3. La variation de l'énergie d'activation en fonction de la fraction molaire du LI est représentée sur la figure 8b. On remarque que les énergies d'activation augmentent avec la fraction molaire du LI en raison de l'augmentation des interactions électrostatiques dans les systèmes.

La figure 2 en annexe 2 montre que les viscosités des mélanges NEA-GBL et $C_2(OH)mimTFSI$ -GBL suivent aussi la loi d'Arrhenius.

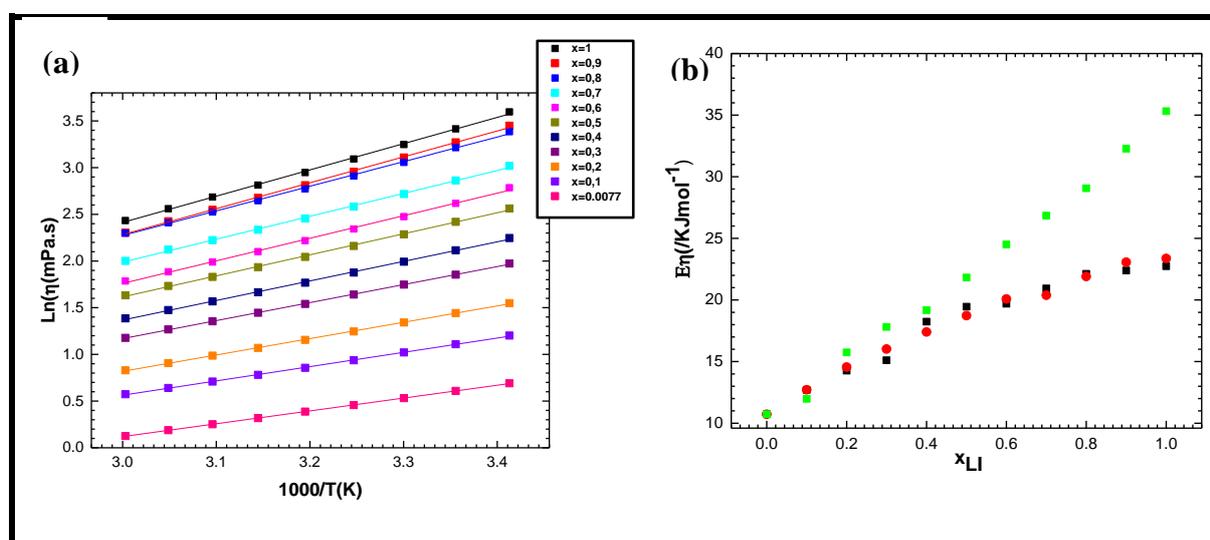


Figure 8 : (a) vérification de la loi d'Arrhenius pour $C_2mimTFSI$ -GBL et (b) variation de l'énergie d'activation en fonction de la fraction molaire en LI des mélanges NEA-GBL (■), $C_2mimTFSI$ -GBL (●) et $C_2(OH)mimTFSI$ -GBL (▲)

La conductivité électrique

L'effet de l'ajout de solvant a été aussi étudié en traçant la conductivité du mélange en fonction de la fraction molaire et à différentes températures (figure 9). On remarque un comportement similaire des mélanges C₂mimTFSI-GBL (fig. 9b), et C₂(OH)mimTFSI-GBL (fig.9c). En effet, l'addition du LI conduit à une augmentation brusque de la conductivité électrique qui atteint un maximum à $x = 0,1$ et ce quelle que soit la température dans la gamme d'étude. Ainsi, dans le cas du mélange C₂mimTFSI-GBL à 25°C, la valeur maximale de la conductivité est de 17,65 mS cm⁻¹ pour $x_1 = 0.1$. Cette augmentation brutale peut être expliquée par une forte solvation des ions du LI par les molécules de GBL. En effet, les interactions ion-ion sont remplacées par les interactions ion-dipôle, c'est-à-dire entre les cations [C₂mim⁺] et les anions [TFSI⁻] avec le GBL. Puis, la conductivité diminue quasi-linéairement quand la fraction molaire en LI augmente. Ceci est dû :

- à la viscosité du milieu qui réduit la mobilité des ions,
- aux fortes interactions ion-ion qui sont de plus en plus prononcées dans la teneur en LI augmente [88].

Un comportement similaire a été obtenu par le groupe de Vraneš et al. [32] qui a étudié spécifiquement l'effet du GBL sur les LI à base d'imidazolium. De plus, la même forme de courbe a été retrouvée avec le mélange C₂mimBF₄-PC (propylène carbonate) [32, 94, 95].

Pour le troisième mélange (GBL-NEA) (fig. 2b), on remarque que la conductivité augmente de façon presque linéaire lorsque la teneur en LI augmente, à l'inverse du comportement observé pour les deux mélanges précédents. Le NEA est un LI protique très conducteur, mais ce comportement peut être attribué plus particulièrement au caractère peu polaire de GBL. En effet, cette tendance n'a pas été observée dans les mélanges entre le NEA et d'autres solvants polaires comme le carbonate de diméthyle ou la formamide [83].

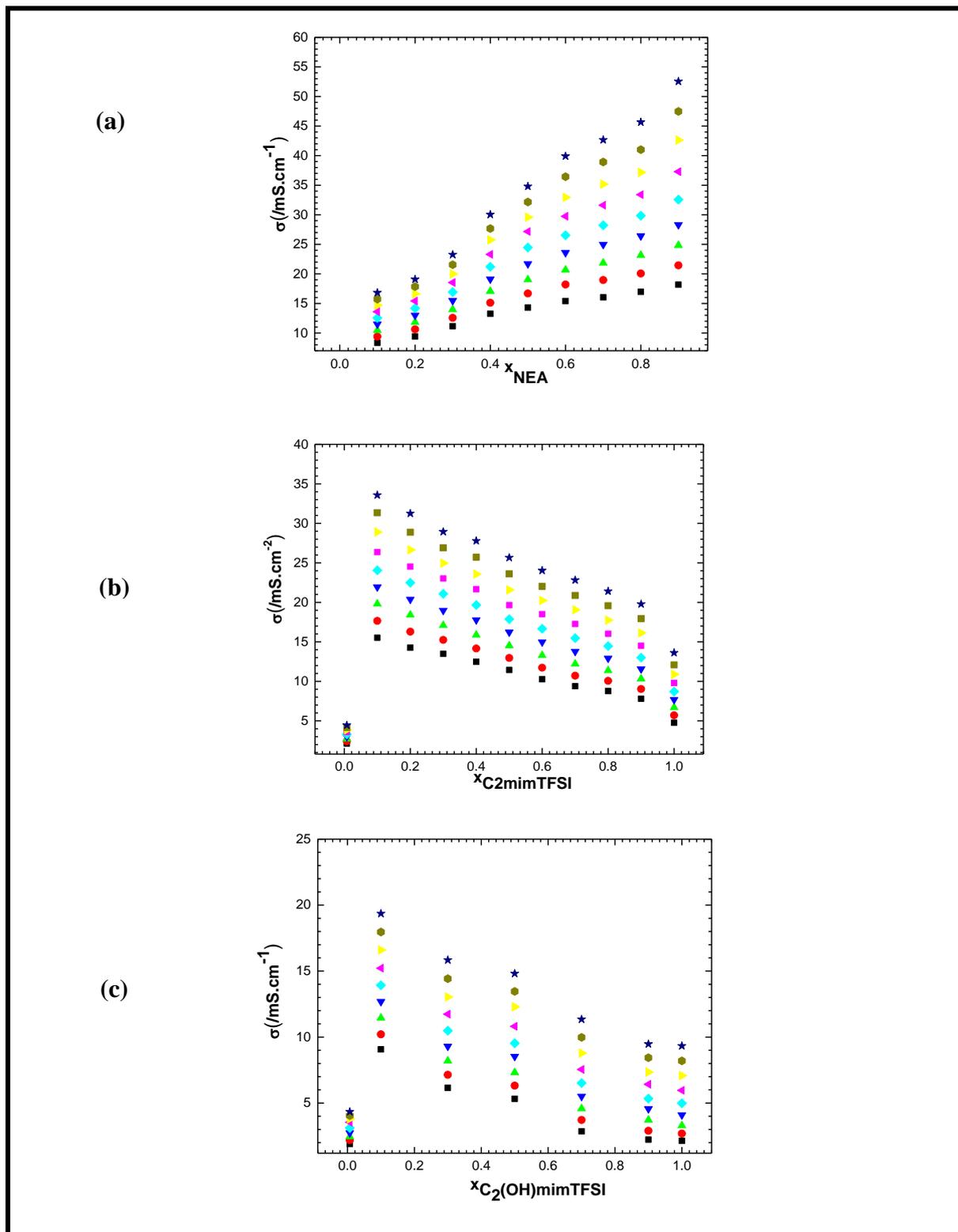


Figure 9 : Variation de la conductivité électrique des mélanges : (a) NEA-GBL, (b) $C_2mimTFSI$ -GBL et (c) $C_2(OH)mimTFSI$ -GBL en fonction de fraction molaire et à différentes températures (■) 293,15 K, (●) 298,15 K, (▲) 303,15 K, (▼) 308,15 K, (◆) 313,15 K, (◀) 318,15 K, (▶) 323,15 K, (●) 328,15 K, (★) 333,15

Vérification de la loi d'Arrhenius pour la conductivité

L'influence de la température sur la conductivité électrique des trois mélanges a été étudiée en utilisant la loi Arrhenius :

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma) + \frac{E_{\sigma}}{RT} \quad (\text{Éq 11})$$

Nous remarquons que tous les mélanges obéissent à la loi d'Arrhenius. A titre d'exemple, cette loi est vérifiée comme le montre la figure 10a pour le mélange C₂mimTFSI-GBL. Les autres mélanges sont présentés dans la figure 3 en annexe 2

La figure 10b montre que l'énergie d'activation E_{σ} des différents mélanges augmente avec la fraction molaire de LI. Ceci est dû à l'augmentation des interactions électrostatiques fortes dans les mélanges. On remarque aussi que le mélange C₂(OH)mimTFSI-GBL présente les plus fortes valeurs d'énergie d'activation sur toute la gamme de fraction molaire. En effet, selon l'équation de Nernst (Éq 6), la conductivité et la viscosité sont liées à cause de la forte interaction électrostatique (entre ion-ion, ion-solvant et solvant - solvant) par rapport aux deux autres mélanges.

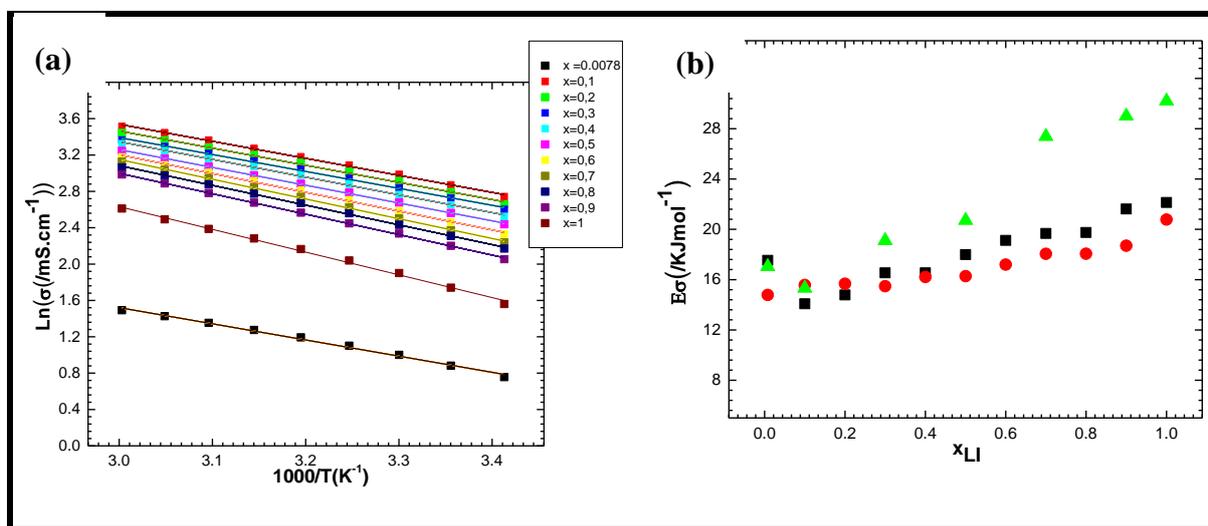


Figure 10: a) vérification de la loi d'Arrhenius pour C₂mimTFSI-GBL et (b) variation de l'énergie d'activation en fonction de la fraction molaire des mélanges NEA-GBL (■), C₂mimTFSI-GBL (●), et C₂(OH)mimTFSI-GBL (▲)

Influence de la viscosité sur la conductivité électrique : approche de Walden

Afin de comprendre l'effet de la viscosité dynamique sur la conductivité électrique, nous avons tracé la variation de la conductivité molaire et de la viscosité dynamique en fonction de la fraction molaire en LI sur le même graphe (figure 12).

Par définition, la conductivité molaire du mélange, Λ , s'exprime selon l'équation 12 :

$$\Lambda = \frac{\sigma}{[LI]} \text{ (Éq 12)}$$

Où σ (en S cm⁻¹) est la conductivité électrique du mélange, $[LI]$ la concentration du LI en mol cm⁻³ et qui est définie par l'équation 13 :

$$[LI] = \frac{x_{LI} \rho_m}{x_{LI}(M_{LI} - M_{GBL}) + M_{GBL}} \text{ (Éq 13)}$$

Avec x_{LI} est la fraction molaire de liquide ionique, ρ_m (g.cm⁻³) est la masse volumique de mélange, M_{LI} et M_{GBL} sont les masse molaire de GBL et de LI respectivement.

L'utilisation du diagramme de Walden représenté par $\log(\Lambda)$ en fonction de $\log(\eta^{-1})$ est une méthode qui permet d'évaluer l'ionicté des mélanges. Comme le montre la figure 11, on peut distinguer trois zones :

- Si une solution saline se trouve au-dessus de la droite idéale, dans le compartiment gauche supérieur, elle est considérée comme « super ionique » et présente une conductivité très élevée.
- Si une solution se trouve au niveau de la ligne idéale, ce sont des « solutions ioniques idéales ».
- Si une solution saline se trouve dans la moitié droite inférieure du diagramme, elle est considérée comme une solution ionique « pauvre » (présence dans l'électrolyte de paires d'ions).

Dans cette approche de Walden, les LI ainsi que leurs mélanges avec le GBL sont comparés à une solution aqueuse de KCl de concentration 1 mol.L⁻¹ représentant la dissociation complète cation-anion conduisant à une conductivité « idéale ».

D'après la figure 12, nous observons que les différents LI purs et leurs mélanges avec GBL bien que situés en deçà de la droite "idéale" ils restent très proches de l'idéalité.

Dans le cas des mélanges de LI avec le solvant moléculaire on peut voir que l'augmentation de la fraction molaire en GBL conduit à une plus grande distance par rapport à la ligne idéale pour le NEA (LI protique) et pour le C₂(OH)mimTFSI. Ceci peut être attribué à l'existence d'une organisation importante dans le milieu due à des interactions fortes entre ces LI et le GBL probablement à travers des liaisons hydrogène. On constate donc pour ces deux LI que l'ionicté diminue avec l'augmentation de la fraction molaire en GBL. Cette tendance est couramment observée dans les mélanges entre les LI avec d'autres solvants polaires (eau, méthanol, carbonate de propylène, DMSO) [96, 97]

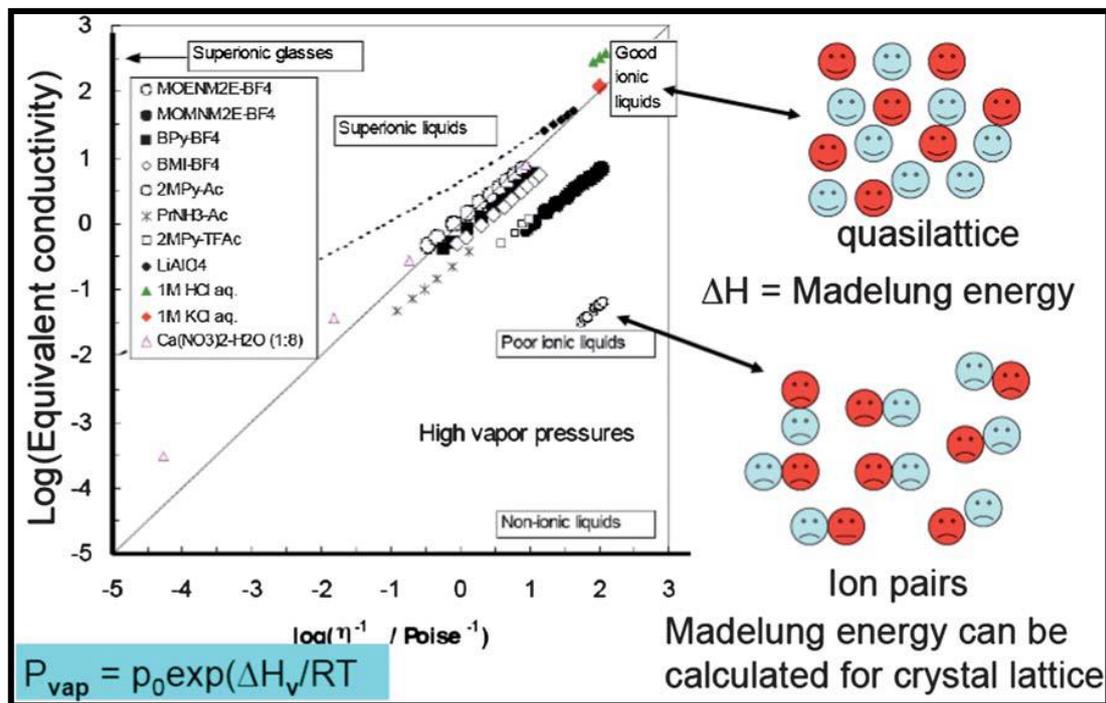


Figure 11 : Diagramme de Walden montrant la classification des LI en solutions superioniques, «solutions ioniques idéales» ou «pauvres».[98]

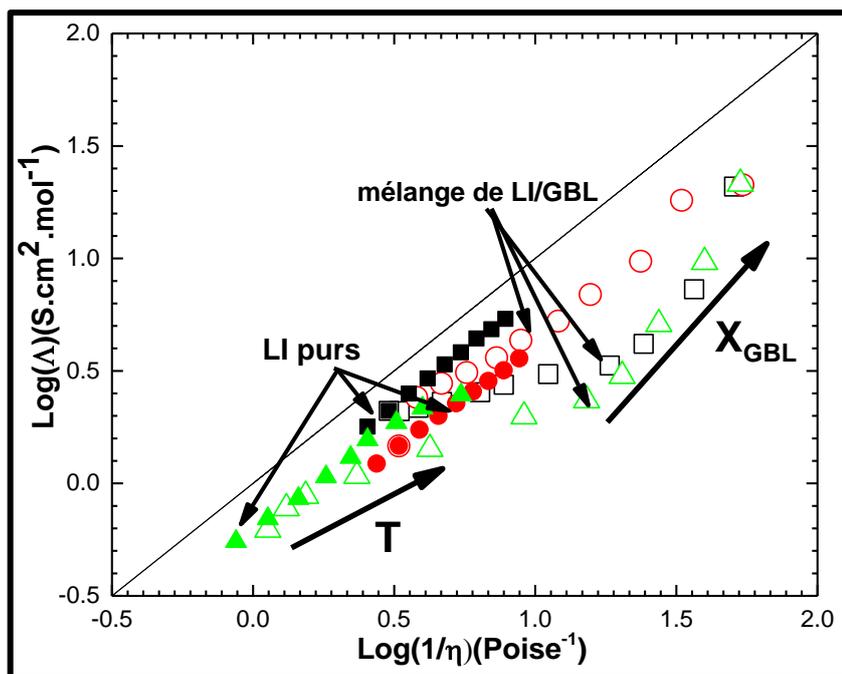


Figure 12 : Représentation de Walden pour NEA pur (■), $C_2mimTFSI$ pur (●), $C_2(OH)mimTFSI$ pur (▲) et pour les mélanges NEA-GBL(□), $C_2mimTFSI - GBL$ (○), et $C_2(OH)mimTFSI - GBL$ (△)

2.3 Caractérisation électrochimique des mélanges LI-solvant moléculaire

Les différents milieux ioniques (LI et leur mélange avec un solvant moléculaire) ont été caractérisés dans un premier temps en voltammétrie cyclique. Nous avons étudié particulièrement l'influence du solvant moléculaire sur la fenêtre électrochimique des différents LI. Dans le but de déterminer le potentiel standard des espèces électroactives dans ces milieux, nous avons choisi comme sonde redox de référence le ferroceneméthanol (FcMeOH), qui est soluble dans tous les mélanges étudiés.

La fenêtre électrochimique

La connaissance de la fenêtre électrochimique des milieux ioniques est primordiale avant d'envisager de les utiliser comme milieux électrolytiques dans des dispositifs électrochimiques [57]. Généralement, les LI présentent, selon leur nature, une fenêtre électrochimique comprise entre 2 et 6V [8, 99]. La fenêtre électrochimique est définie en général comme étant l'intervalle de potentiel observé entre le potentiel de réduction du cation organique et le potentiel de l'oxydation de l'anion composant le LI.[100] A titre d'exemple, la figure 13 montre que la

réduction de l'éthylammonium, qui est le cation de liquide ionique (NEA), se fait par une réaction de déprotonation suivie de la réduction du proton. Par contre, l'oxydation est accompagnée par jaunissement du liquide ionique, en raison de la formation probable d'oxyde d'azote. Dans le cas de C2mimTFSI la limite anodique est attribuée à l'oxydation de l'anion [TFSI]⁻ et la limite cathodique est éventuellement due à l'obtention d'une espèce radicalaire suite à la réduction du cation [C₂mim]⁺. [100]

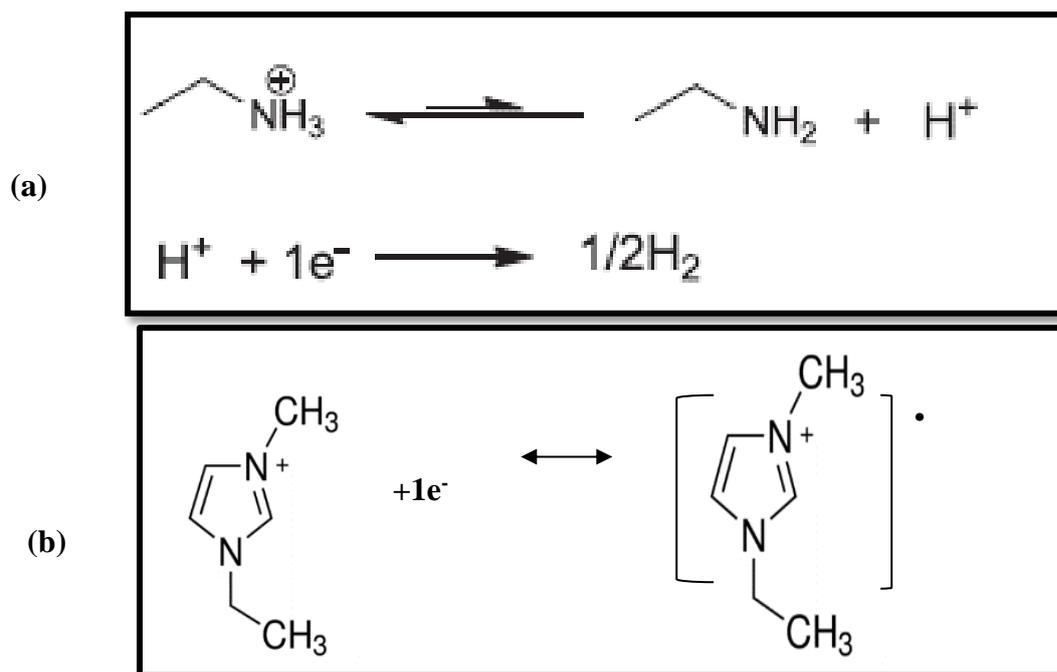


Figure 13 : Réaction d'oxydation des cations du LI NEA (a) et C₂mimTFSI(b)

La fenêtre électrochimique (EW pour electrochemical windows) des différents mélanges a été déterminée par balayage linéaire en potentiel (LSV Linear Sweep Voltammetry) en utilisant la cellule électrochimique à trois électrodes décrite dans le chapitre 2. Les mesures sont réalisées sous argon en utilisant une électrode d'or (de 200 μm de diamètre) comme électrode de travail, à 25°C et sous pression atmosphérique.

Les voltammogrammes obtenus pour une vitesse de balayage de 5 mV.s⁻¹ sont présentés sur la figure 14. Les fenêtres électrochimiques sont estimées à 2,75 V pour le NEA, 4,5 V pour le C₂mimTFSI et 3,9 V pour le C₂(OH)mimTFSI. Les valeurs d'EW des différents mélanges sont présentées dans le tableau 3. Dans le cas du mélange NEA-GBL, la fenêtre électrochimique augmente de 2,75 V pour le NEA pur jusqu' à 3,5 V pour NEA (x_{LI} = 0,1)-GBL par le

déplacement du mur de réduction de 800mV. Pour les mélanges contenant les LI à base d'imidazolium, les fenêtres électrochimiques ne varient pas avec la composition du milieu.

Les valeurs des fenêtres électrochimiques des LI purs à la température ambiante sont différentes de celles données dans la littérature, ce qui peut être expliqué par la présence d'impureté telle que l'eau dont les teneurs sont différentes dans nos échantillons par rapports à ceux de la littérature [100, 101].

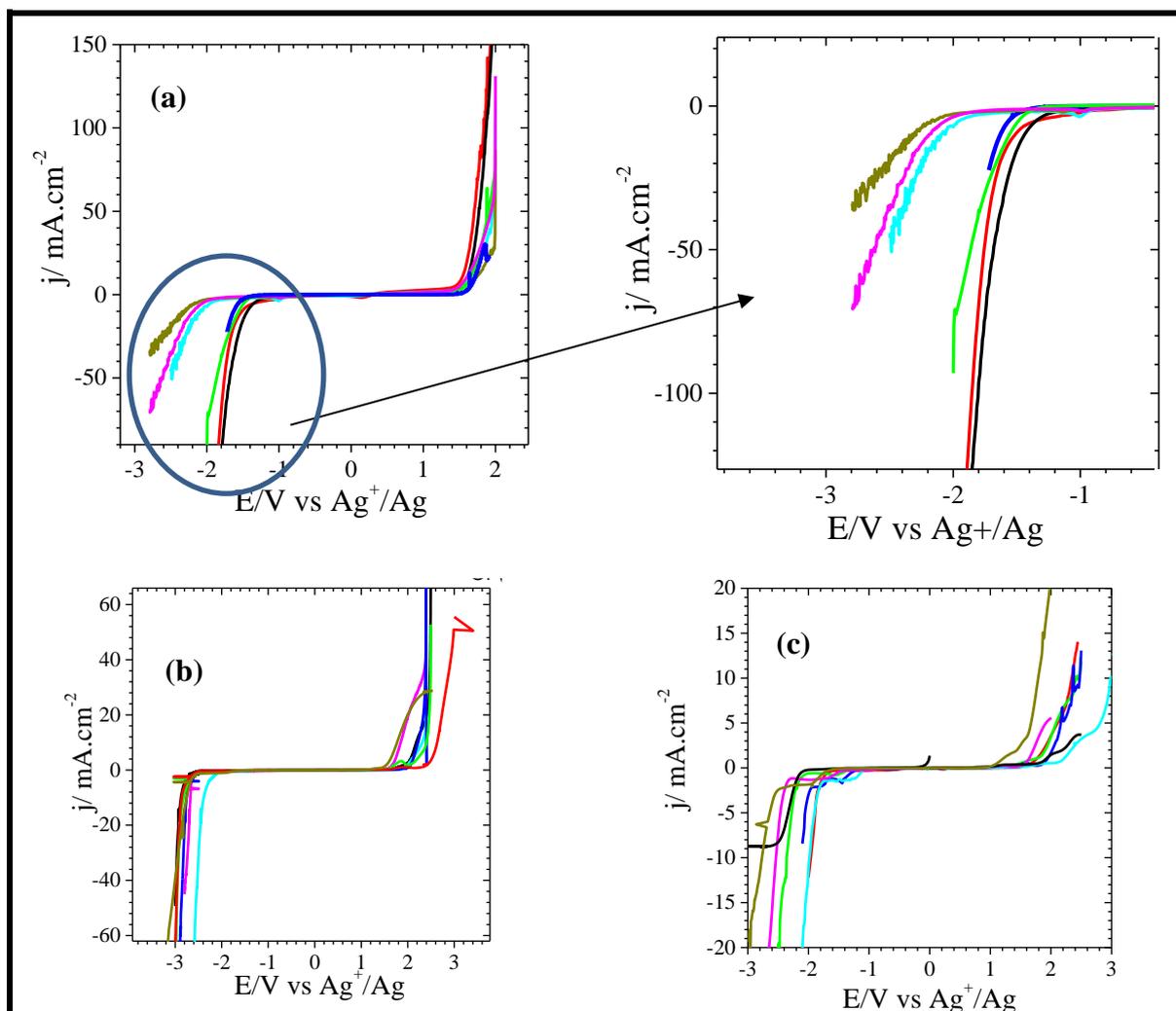


Figure 14 : Voltammogrammes : (a) du mélange NEA-GBL avec un agrandissement de la limite anodique, (a) NEA-GBL, (b) C₂mimTFSI-GBL, (c) C₂(OH)mimTFSI-GBL obtenus en utilisant une microélectrode d'or ($D = 200 \mu\text{m}$) à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une vitesse de balayage de 5 mVs^{-1} . $x_{LI} = 1$ (—), $x_{LI} = 0,9$ (—), $x_{LI} = 0,7$ (—), $x_{LI} = 0,5$ (—), $x_{LI} = 0,3$ (—), $x_{LI} = 0,1$ (—), $x_{LI} = 0,008$ (—)

Tableau 3 : Valeurs des fenêtres électrochimiques des différents mélanges

X_{LI}	0,008	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1
NEA	3,45	3,5	3,7	3,5	3,1	2,9	2,75
$C_2mimTFSI$	4	4,2	4,1	4,2	4	4,6	4,5
$C_2(OH)mimTFSI$	3	3,2	3,2	3,2	3,1	3,5	3,9

Comportement électrochimique d'une espèce électroactive modèle : le ferrocène-méthanol

Comme décrit au début du paragraphe, le ferrocène-méthanol a été choisi comme sonde électroactive de référence, Cette espèce électroactive est communément utilisée comme molécule sonde-modèle, y compris dans les électrolytes aqueux [102] ainsi que l'électrochimiluminescence dans les LI [103],

Il est soluble dans la plupart des LI (de l'ordre du mmol, L⁻¹), ce qui nous a permis d'étudier son comportement électrochimique dans les différents milieux ioniques envisagés, Nous avons déterminé l'influence du solvant sur le coefficient de diffusion du FcMeOH par voltammétrie cyclique en utilisant la même cellule électrochimique,

La figure 15 présente les voltammogrammes cycliques (CV) obtenus pour différentes vitesses de balayage de la sonde FcMeOH dans les mélanges $C_2mimTFSI - GBL$,

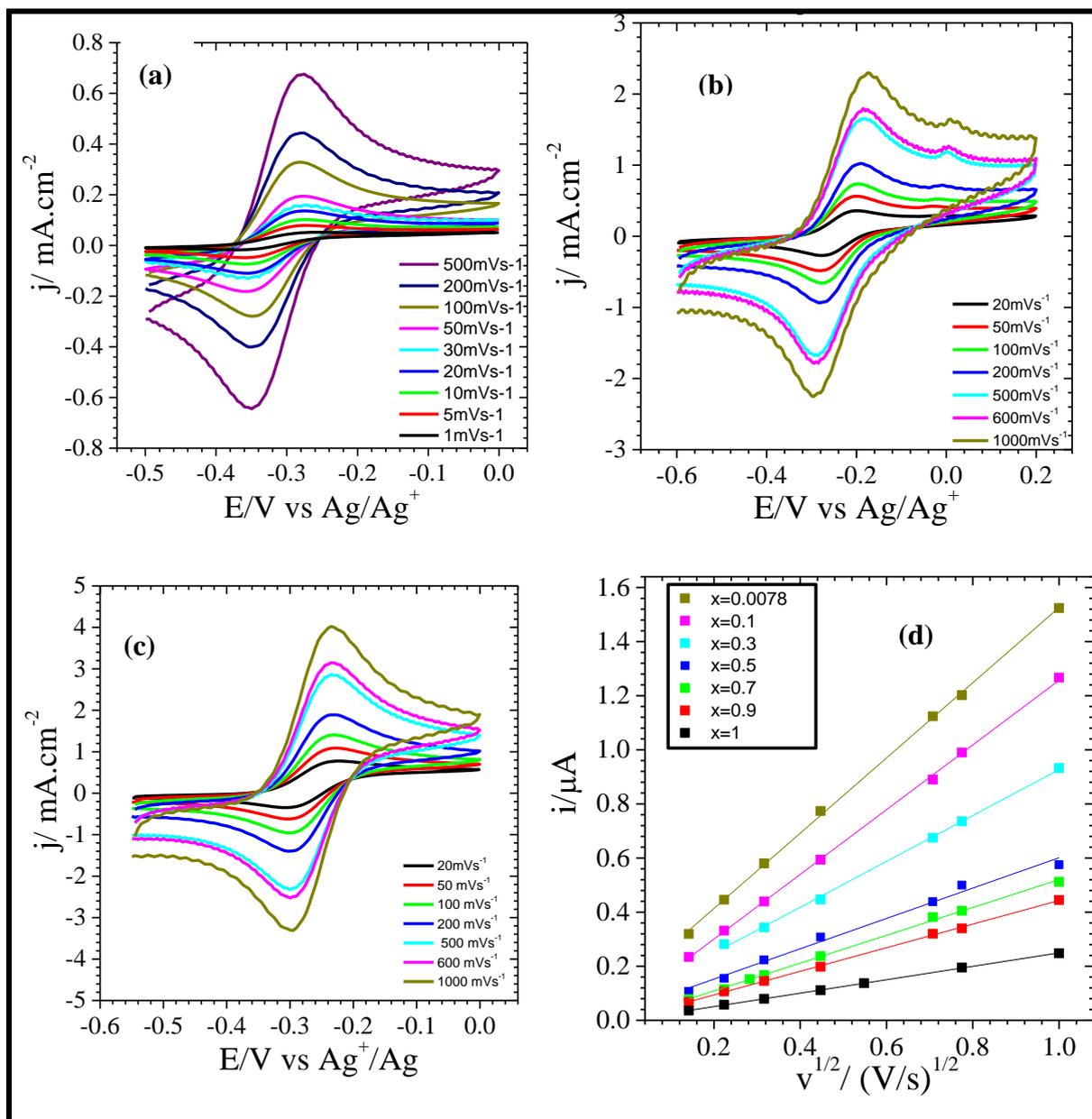


Figure 15 : Voltammogrammes cycliques du FcMeOH (5 mM) dans les différents mélanges de C₂mimTFSI-GBL : (a) $x_{LI} = 1$; (b) $x_{LI} = 0,5$; (c) $x_{LI} = 0,1$ sur microélectrode d'or (200 μ m de diamètre), (d) variation du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

Comme nous pouvons constater, les CV présentent un comportement réversible, en effet, le rapport entre la densité de courant du pic anodique (J_a) et celle du pic cathodique (J_c) est proche de 1, De plus, la différence entre les potentiels des pics anodique et cathodique pour des vitesses de balayage faibles est en accord avec les valeurs théoriques ($E_{pa} - E_{pc} = 60$ mV) pour un système réversible, contrôlé par le transfert de masse [104], De plus, ceci a pu être confirmé en traçant les variations de l'intensité du pic de courant (i_{pc}) avec la racine carrée de la vitesse de

balayage (Fig15d), Toutes les données conduisent à une droite décrite par l'équation de Randles-Sevcik (Éq 14) dont la pente permet de déterminer le coefficient de diffusion du FcMeOH :

$$i_p = 0,44nFA\left(\frac{nF}{RT}\right)^{\frac{1}{2}}CD^{\frac{1}{2}}v^{\frac{1}{2}} \text{ (Éq 14)}$$

où i_p est le courant du pic (A),

F est la constante de Faraday,

n est le nombre de moles d'électrons transférés par mol de réactif,

A est la surface de l'électrode (cm²),

D est le coefficient de diffusion du soluté (cm²,s⁻¹),

C est la concentration du soluté (mol,cm⁻³),

v est la vitesse de balayage (V,s⁻¹),

La variation de l'intensité du pic de courant i_{pc} en fonction de la vitesse de balayage pour les autres milieux (NEA-GBL et C₂(OH)mimTFSI-GBL) sont présentés dans la figure 3 en annexe 2, Un comportement réversible du FcMeOH est également obtenu dans ces mélanges.

D'après la figure 16, on remarque que le coefficient de diffusion du FcMeOH dans tous les mélanges étudiés est inversement proportionnel à la viscosité du milieu, En effet, plus le milieu ionique est visqueux plus la diffusion de FcMeOH vers l'électrode est lente et par conséquent plus le coefficient de diffusion est faible, Des valeurs du même ordre de grandeur ont été obtenues par le groupe de Kevi [105] qui a étudié le coefficient de diffusion du FcMeOH dans différents LI purs, On peut remarquer aussi que le coefficient de diffusion est de même ordre de grandeur que celle de l'eau (78.10⁻⁷cm²s⁻¹) [104]

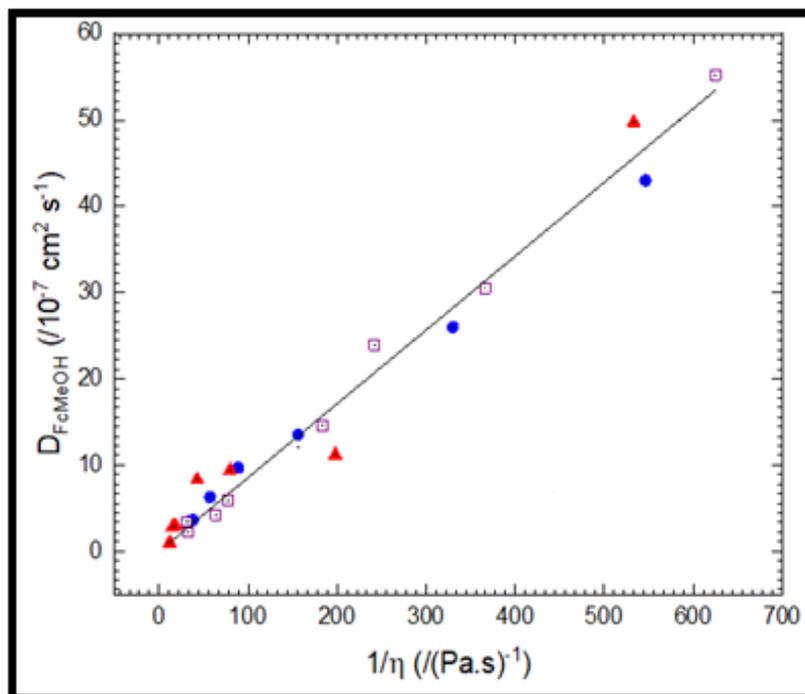


Figure 16 : Coefficient de diffusion, D_{FcMeOH} , en fonction de l'inverse de la viscosité des différents mélanges LI-GBL, $C_2mimTFSI$ (●), $C_2(OH)mimTFSI$ (▲), NEA (◻)

La courbe du coefficient de diffusion en fonction de $1/\eta$ présente une bonne linéarité (figure 16) donc il est possible d'appliquer la relation de Einstein –Stokes (Éq 15) à nos données :

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta} \quad (\text{Éq 15})$$

Avec k la constante de Boltzmann égale à $1,380\,649 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$; T la température en K ; r est le rayon hydrodynamique de l'espèce électroactive ; η est la viscosité de milieu ionique en $\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$

En effet, plusieurs travaux indiquent que la loi de Einstein –Stokes peut être appliquée à une large gamme d'espèces électroactives dans certains LI y compris le ferrocène-méthanol [106, 107], Par contre, Huang et al, [108] ont montré que Einstein –Stokes ne s'applique pas dans les LI, en particulier lorsque l'espèce redox est de petite taille comme par exemple cobaltocenium hexafluorophosphate ($CcPF_6$) et la ferrocène (Fc).

Le tableau 4 indique le rayon hydrodynamique de FcMeOH obtenu pour les trois mélanges étudiés, Les rayons obtenus (de l'ordre de $2,1 \text{ \AA}$) sont globalement les mêmes que ceux obtenus

par Wujian et al, [109], Ces valeurs sont proches de la longueur de la liaison Fe-C (2,03 Å) [110],

Tableau 4 : Rayon hydrodynamique du FcMeOH dans les trois mélanges LI-GBL, calculé à partir de l'éq 15

Milieu ionique	R_h (Å)
NEA-GBL	2,12
C ₂ mimTFSI-GBL	2,14
C ₂ mimTFSI-GBL	2,15

A partir des CV, nous avons estimé le potentiel standard relative au couple du ferrocène-méthanol, Sa variation en fonction de la fraction molaire en LI est présenté sur la figure 17, On remarque que dans les trois mélanges, le potentiel standard reste constant quelle que soit la fraction molaire en LI,

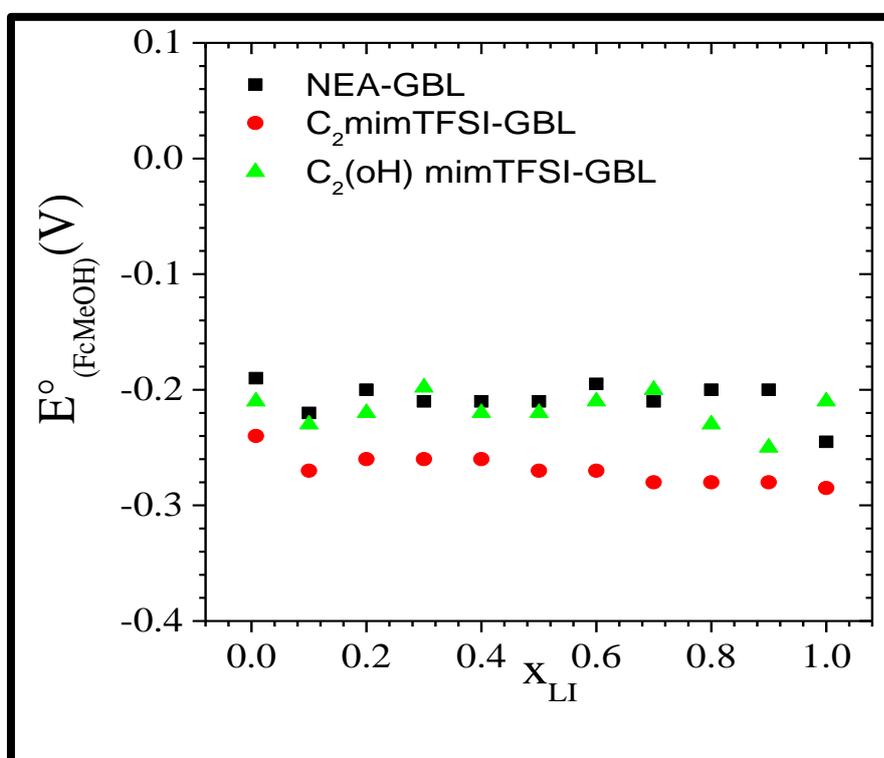


Figure 17 : Variation du potentiel standard du FcMeOH en fonction de la fraction molaire en LI

3 Les mélanges eutectiques : analogues aux liquides ioniques

Dans le contexte de la chimie verte, les LI sont actuellement utilisés comme alternative aux solvants organiques, Malgré leurs propriétés intéressantes que nous a présentées précédemment, les LI restent chers et leur préparation relativement complexe, Récemment, les solvants eutectiques profonds (DES) ont été utilisés comme analogues et solvants verts alternatifs pour remplacer les solvants traditionnels ainsi que les LI, Ils sont généralement composés d'au moins deux composés, associés par des liaisons intermoléculaires, telles que des liaisons hydrogène, Ces interactions conduisent à une dépression importante du point de fusion, devenant souvent liquide à la température ambiante, Les DES présentent de nombreux avantages, par exemple, ils peuvent être facilement préparés avec un haut degré de pureté à moindre coût et leurs composants sont biodégradables et possèdent une faible toxicité,

Les premiers DES décrits [35] sont à base de chlorure de cholinium et d'urée ou d'éthylène glycol, Cependant, la présence de chlorure peut être un facteur limitant pour les applications en électrochimie, En outre, la plupart de ces DES à base de cholinium sont hydrophiles, Récemment, Florindo et al, [111, 112] ont rapporté un nouveau DES hydrophobe préparé à partir de menthol et d'un acide organique utilisé pour l'extraction de différentes biomolécules, caféine, tryptophane, acide isophthalique et vanilline de la phase aqueuse vers la phase DES,

Nous avons présenté dans le chapitre 2, la préparation d'un nouveau DES-Menthol basé sur le mélange de menthol et d'acides carboxyliques dans lequel une amine a été ajoutée afin d'augmenter la conductivité à quelques $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ tout en conservant leur caractère respectueux de l'environnement et biocompatible, Ce nouveau DES peut être envisagé comme électrolyte pour des applications électrochimiques,

3.1 Propriétés physico-chimiques des mélanges eutectiques

L'objectif de ce paragraphe est d'étudier les propriétés physicochimiques telles que la masse volumique, la viscosité, la conductivité, la fenêtre électrochimique de ce DES-Menthol et comparées au DES habituel (éthaline) et au LI hydrophobe communément utilisé en électrochimie, le $\text{C}_2\text{mimTFSI}$,

La figure 18 présente la variation de la masse volumique et de la viscosité du DES à base de menthol et de l'éthaline en fonction de la température dans la plage 293 à 333 K, On remarque que la masse volumique diminue linéairement lorsque la température augmente (Fig, 18a), Ceci

est dû à une augmentation du volume molaire entraînant une diminution de la distance moyenne entre les molécules [113].

La figure 18b montre que la viscosité du DES diminue de façon exponentielle avec l'augmentation de la température, En général, ce profil est similaire aux autres systèmes DES [2], En fait, à haute température, la résistance interne des molécules (vis-à-vis du cisaillement) diminue, ce qui conduit à une diminution de la viscosité et à un meilleur écoulement des molécules [7], Dans le DES, la viscosité est principalement due à la formation de liaisons hydrogène et aux interactions de van der Waals, Le DES à base de menthol présente une viscosité supérieure à celle de l'éthaline, Par exemple, à 298 K, la viscosité de ce dernier (145 mPa.s) est quatre fois supérieure à celle de l'éthaline (33 mPa.s), Cette viscosité importante du DES à base de menthol peut être due à la présence d'un réseau massif de liaisons hydrogène entre tous les composants.

La figure 18c montre que, comme attendu, la conductivité des deux DES augmente linéairement avec la température en raison du mouvement plus rapide des ions à des températures plus élevées, À la température ambiante, la conductivité de l'éthaline ($8,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) est beaucoup plus élevée que celle du DES à base de menthol ($0,7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), résultat qui peut être attribué à la viscosité élevée de ce dernier,

Dans la figure 18 nous avons comparé nos mesures expérimentales à celles reportés dans la littérature pour la masse volumique, la viscosité et la conductivité de l'éthaline. Les différences observées sont probablement liées au contrôle de la température [114].

Les variations de la conductivité et de la viscosité avec la température peuvent également être exprimées par l'équation de type Arrhenius présentée précédemment.

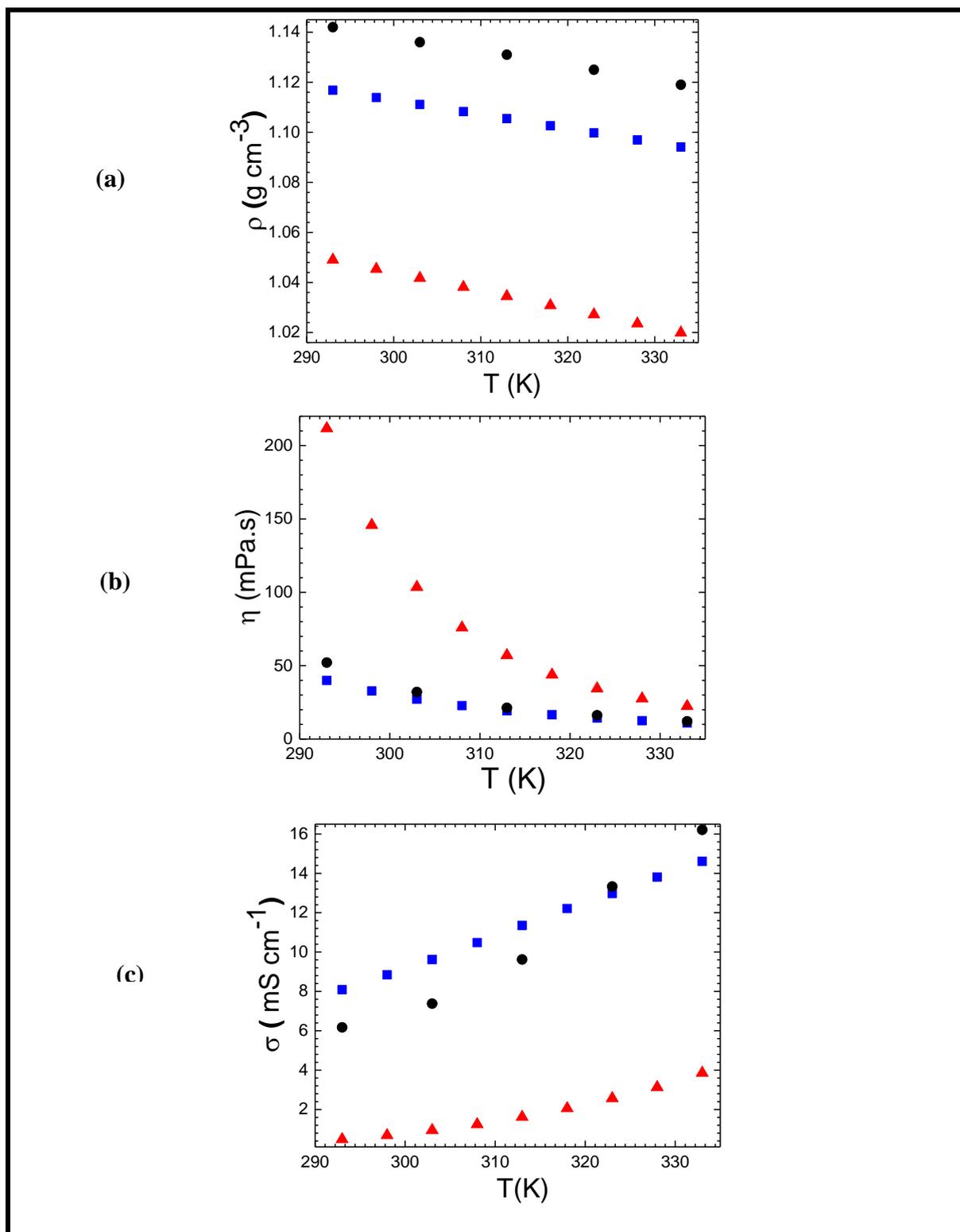


Figure 18 : (a) variation de la masse volumique, (b) de la viscosité et (c) de la conductivité en fonction de la température des deux DES : (■) éthaline, (●) éthaline ([114]) et DES-Menthol (▲)

Le tableau 5 présente les valeurs du coefficient d'expansion thermique et de l'énergie d'activation des deux DES calculés en utilisant respectivement l'équation 2 et 3 citées précédemment.

Tableau 5: Paramètres caractéristiques pour la masse volumique, la viscosité et la conductivité des DES et C₂mimTFSI déterminés à partir de leurs variations avec la température

Milieux	α_P ($/10^{-4}K^{-1}$)	E_η ($/kJmol^{-1}$)	E_σ ($/kJmol^{-1}$)
Ethaline	5,1	26,2	12,1
DES-Menthol	7	45,4	41,6
C₂mimTFSI	6,7	23,4	7

Le DES-menthol possède l'énergie d'activation la plus élevée par rapport à l'éthaline et à l'C₂mimTFSI, Cela peut être dû à la présence d'interactions plus fortes au sein du fluide,

Caractérisations électrochimiques des mélanges eutectiques

La figure 19a montre que les deux DES présentent une fenêtre électrochimique plus basse (2,4 V) par rapport au LI aprotique (C₂mimTFSI) mais comparable au LI protique (NEA),

Comme dans le cas des LI, la Figure 19,b, c montre un comportement réversible du FcMeOH dans l'éthaline et le DES-Menthol,

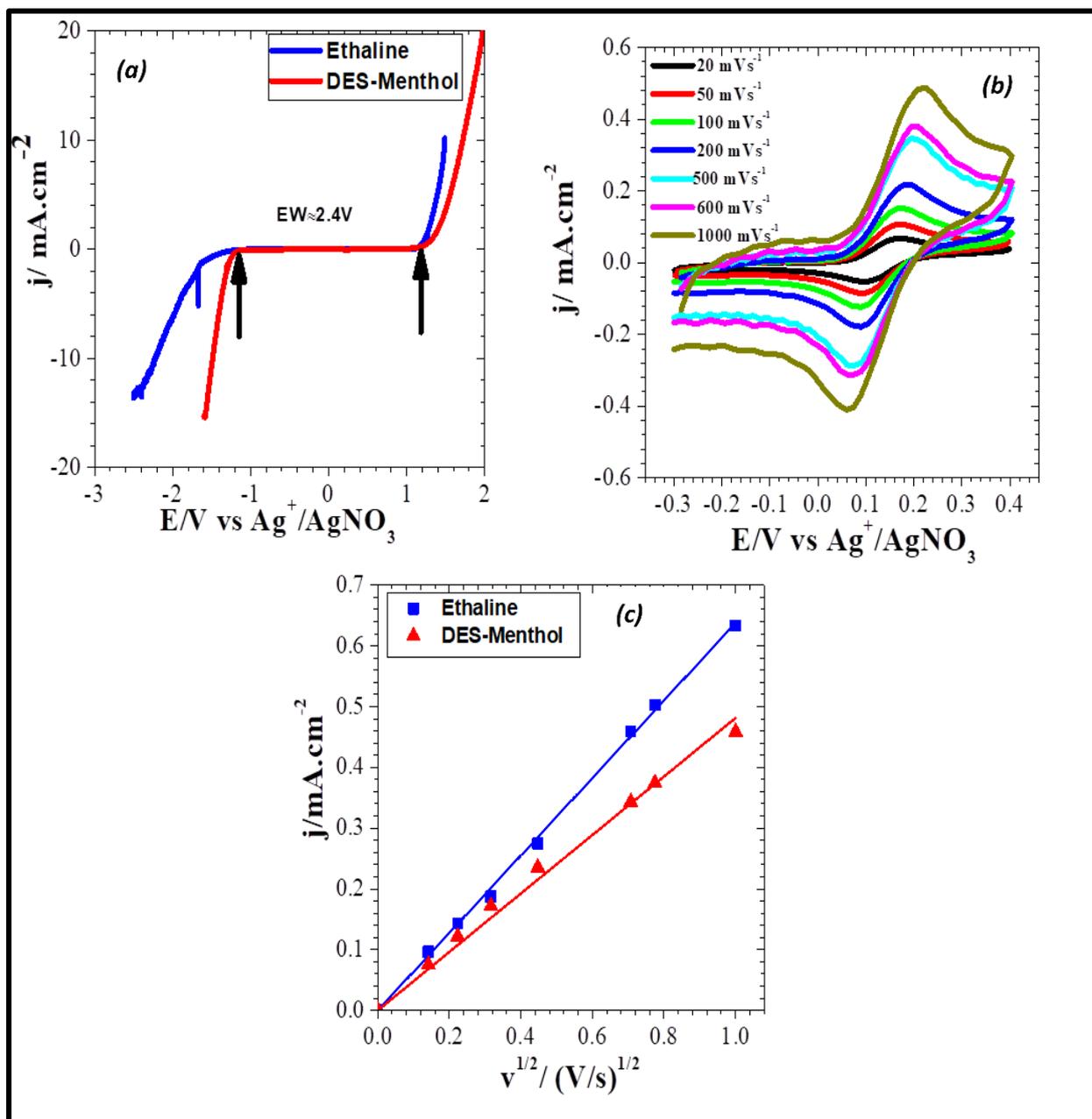


Figure 19 : (a) Voltammétrie à balayage linéaire des 2 DES (à 5 mVs^{-1}), (b) voltammétrie cyclique du FcMeOH (5 mM) dans le DES-Menthol à différentes vitesses de balayage, (c) Variation du pic actuel I_{pc} avec la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) pour l'oxydation du FcMeOH dans le DES, Une électrode en or de $200 \mu\text{m}$ de diamètre est utilisée comme électrode de travail dans toutes ces expériences

Les valeurs des coefficients de diffusion du FcMeOH dans les DES sont présentées dans le tableau 6, On remarque que les coefficients de diffusion obtenus dans les DES sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans le LI pur (EmimTFSI), Dans l'éthaline, le coefficient de diffusion du FcMeOH est deux fois plus élevé qu'en éthaline, Ce dernier a une faible

viscosité, ce qui engendre un transport de masse plus efficace avec une valeur élevée du coefficient de diffusion, Un bon accord avec la loi Stokes-Einstein prévoyant que le coefficient de diffusion devrait varier en $1/\eta$,

Tableau 6 : Variation du coefficient de diffusion du FcMeOH en fonction de la viscosité du milieu

Milieux @ 298K	η (/mPa,s)	D (10^{-7} cm ² ,s ⁻¹)
C₂mimTFSI	30,4	3,5
Ethaline	32,7	2,2
DES-Menthol	146	1,1

Conclusion

Une alternative aux liquides ioniques consiste à faire des mélanges entre un LI et un solvant moléculaire, la γ -butyrolactone (GBL), Ces nouveaux milieux sont moins couteux et moins sensibles à la présence de l'eau,

Des mesures physicochimiques ont été réalisées sur 11 mélanges NEA-GBL de différentes fractions molaires, Les propriétés physicochimiques de chaque mélange ont été mesurées en fonction de la température (20 – 60 °C), Nous avons montré que l'ajout du GBL permet de moduler très facilement les propriétés et notamment de diminuer la viscosité du milieu, Ceci bien sûr va jouer un rôle au niveau de la conductivité, Cette dernière se retrouve augmentée dans le cas des LI aprotiques mais diminuée dans le cas du NEA,

Les derniers milieux auxquels nous nous sommes intéressés sont les DES et plus particulièrement les DES hydrophobes à base de menthol, De par ses propriétés physicochimiques, le DES-Menthol que nous avons préparé est une bonne alternative aux LI pour les applications électrochimiques (batterie), d'autant plus qu'il s'agit d'un solvant biocompatible, facile à synthétiser avec un faible coût,

Chapitre IV : Développement d'une batterie rédox flow en milieu ionique

Introduction

L'objectif de ce travail est de développer une batterie redox-flow en cellule microfluidique sans membrane en utilisant comme électrolyte porteur un solvant à base de LI.

Ce chapitre présentera l'élaboration des systèmes microfluidiques, l'étude de la circulation des électrolytes qui présentent un écoulement co-laminaire et enfin leur caractérisation électrochimique.

La viscosité importante est une des propriétés des LI dont l'intérêt est de garantir un écoulement laminaire mais qui implique des pressions importantes dans les capillaires. Des tests seront présentés en jouant sur la nature des différents milieux (LI, mélanges LI-solvant moléculaire, DES), le débit du solvant contenant l'espèce électroactive ou la géométrie des électrodes afin d'obtenir une batterie redox-flow avec une densité de courant importante.

Ce chapitre est consacré à l'étude des performances de batterie redox-flow en milieu ionique. Dans les chapitres précédents, nous avons étudié les caractéristiques physicochimiques et électrochimiques d'un grand nombre de milieux ioniques. Pour aborder cette partie du travail, il nous a fallu dans un premier temps choisir quelques milieux en se basant sur leurs propriétés et leur capacité à solubiliser des espèces électroactives. Puis, nous avons caractérisé les propriétés électrochimiques de ces solutions électrolytiques (milieux ioniques sélectionnés + espèces électroactives) par voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique.

Dans la dernière partie, nous avons testés quelques solutions électrolytiques dans des cellules microfluidiques afin d'en étudier les performances.

1 Etude de la solubilité des espèces électroactives dans les milieux ioniques

Les milieux électrolytiques pour toute batterie nécessitent l'ajout d'un couple redox. Dans notre cas, comme cela a été discuté préalablement, il nous faut un couple dont les deux espèces soient solubles dans le milieu ionique sélectionné. Ainsi, le choix du couple redox se fera selon les critères suivants :

- Un coût raisonnable.
- Une bonne solubilité : celle-ci déterminera la capacité de l'électrolyte. Plus la concentration en espèces redox est élevée, plus la quantité d'électron que l'on peut extraire est importante.
- Une différence de potentiel standard la plus élevée possible entre les deux couples redox de la batterie afin d'avoir une forte tension électrique et donc une puissance élevée.
- Le système doit être réversible ou quasi-réversible afin de limiter les surtensions.

1.1 Préparation des solutions

Une bonne solubilité des espèces électroactives dans les milieux ioniques est indispensable pour avoir une batterie de haute performance (puissance et densité de courant élevées). Il est donc indispensable d'étudier au préalable la solubilité des espèces électroactives dans les différents LI et leur mélange avec le GBL.

Dans ce travail, les espèces électroactives sont dissoutes dans le milieu ionique sélectionné dans un bain à ultrason chauffé à 80°C jusqu'à la solubilisation complète de l'espèce électroactive. La saturation est vérifiée par un contrôle visuel en s'assurant qu'il n'y a pas de matière non dissoute (des grains) dans le mélange.

1.2 Solubilité des complexes et des oxydes métalliques dans les différents milieux ioniques envisagés

Nous avons tout d'abord testé la solubilité des complexes et des oxydes métalliques tels que $V(acac)_3$, $Mn(acac)_2$, $Co(acac)_2$, Mn_2O_3 , MnO_2 , $KMnO_4$ et VO_4 dans les différents LI purs. Nous avons remarqué que pour ces composés, le seuil de solubilité est de l'ordre de quelques millimoles par litre dans les trois LI : le NEA, le $C_2mimTFSI$ et le $C_2(OH)mimTFSI$.

Nous avons également testé la solubilité de ces complexes métalliques dans les mélanges LI-GBL. Les expériences ont montré que l'ajout du GBL dans les LI n'améliorait pas la solubilité.

Par contre, pour le chlorure de Fer(II) (FeCl_2), l'ajout de GBL a pour effet d'augmenter la solubilité de ce complexe. En effet, dans les trois LI purs, la solubilité est de 0,1 M alors qu'elle est de 0,25 M dans le mélange $\text{C}_2\text{mimTFSI}_{0,5}\text{-GBL}_{0,5}$.

L'ajout de GBL engendre en effet un affaiblissement des interactions électrostatiques dans les sels et par conséquent une dissociation de l'espèce électroactive.

Ces résultats montrent une faible solubilité des complexes métalliques dans les LI purs ainsi que dans leur mélange avec le GBL. C'est pour cette raison que nous nous sommes tournés vers les composés organiques.

1.3 Solubilités des composés organiques

a) Dans les liquides ioniques purs

Comme nous venons de le voir, les complexes métalliques sont peu solubles dans les LI. De plus, ils sont chers et souvent toxiques. Des composés redox organiques de la famille des quinones, sans centre métallique, peuvent être une piste intéressante pour composer l'électrolyte utilisable dans une batterie redox-flow. Dans ce travail, nous avons testé trois composés organiques :

- La quinone (Q)
- l'alizarine (AL)
- Le Tempo (2, 2, 6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy)

Les résultats de solubilité de ces composés dans les trois LI purs sont regroupés dans le tableau 1. Nous pouvons remarquer que les composés organiques présentent une solubilité plus élevée par rapport aux complexes et aux oxydes métalliques. De plus, on remarque que l'ajout de la fonction OH du $\text{C}_2\text{OHmimTFSI}$ permet d'améliorer la solubilité des trois composés organiques et plus particulièrement, le Tempo dont la solubilité est très élevée dans les trois LI envisagés.

Tableau 1 : Effet de la nature du LI pur sur la solubilité des composés organiques

Composé organique	Solubilité (mol L ⁻¹) dans les LI à 25°C		
	C ₂ mimTFSI	C ₂ (OH)mimTFSI	NEA
[Quinone] _{max}	0,35	05	0,3
[Alizarine] _{max}	0,1	0,25	0,1
[TEMPO] _{max}	2,5	3,5	1,4

b) Dans les mélanges liquide ionique – GBL

L'électrolyte joue bien évidemment un rôle très important à la fois dans le fonctionnement et dans les performances d'une batterie redox-flow. Il est donc primordial de bien choisir ce milieu. Pour ce faire, nous nous sommes basés sur les résultats de caractérisations physicochimiques présentés dans le chapitre 3. Par exemple, dans le cas des mélanges C₂mimTFSI – GBL dont les variations de conductivité et de viscosité en fonction de la fraction molaire en LI sont présentées sur la figure 1, nous avons choisi 4 mélanges différents, le LI pur ($X_{LI} = 1$) et le GBL contenant une petite quantité de LI pour assurer une conductivité ($X_{LI} = 0,0087$), le mélange ayant la conductivité la plus élevée ($X_{LI} = 1$) et un dernier mélange présentant un compromis au niveau de la conductivité et la viscosité représenté par la composition $X_{LI} = 0,5$. Il est à noter que le choix de ce dernier mélange est justifié par le fait que notre objectif est de développer une batterie sans membrane, nous avons donc besoin d'un liquide conducteur suffisamment visqueux mais pas trop pour permettre d'établir un écoulement laminaire dans les canaux fluidiques sans qu'il y ait mélange des deux compartiments. La viscosité de l'électrolyte joue donc un rôle important. Plus l'électrolyte est visqueux, plus le régime laminaire est facile à obtenir mais en contrepartie il faut appliquer une pression plus importante pour faire circuler l'électrolyte dans les canaux.

Cette même stratégie de choix est également appliquée aux deux autres mélanges (C₂(OH)mimTFSI-GBL et NEA-GBL).

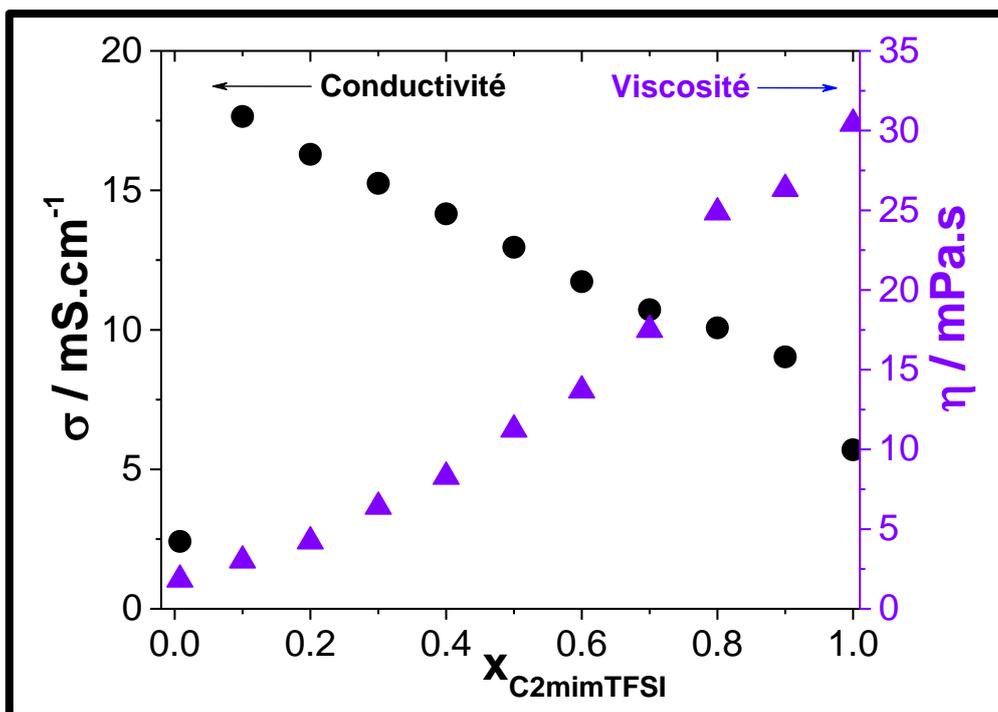


Figure 1 : Variations de la viscosité et de la conductivité des mélanges en fonction de la fraction molaire en $C_2mimTFSI$

La solubilité des composés organiques dans les mélanges $C_2mimTFSI$ – GBL est reportée dans le tableau 2 pour les 4 mélanges décrits ci-dessus. Nous remarquons que l'ajout du GBL dans le $C_2mimTFSI$ permet d'améliorer considérablement la solubilité des composés organiques. Par exemple, pour la quinone, sa solubilité est de $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le LI pur, elle passe à $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le mélange de fraction molaire en LI à 0,1. Des résultats similaires sont obtenus pour les autres mélanges LI – GBL avec les différents composés organiques. De plus, la solubilité augmente en fonction de la fraction molaire en solvant moléculaire.

Tableau 2 : Effet de l'ajout du GBL sur la solubilité des composés organiques et sur le $FeCl_2$

Espèces électroactives	Solubilité maximale (mol L ⁻¹) dans les mélanges C₂mimTFSI_x-GBL_{1-x} à 25°C			
	x = 0,0087	x = 0,1	x = 0,5	x = 1
FeCl ₂	0,8	0,64	0,48	0,1
Quinone	1,01	0,8	0,42	0,35
Alizarine	0,3	0,25	0,15	0,1
TEMPO	> 2,5	>3,5	>2,5	> 2,5

2 Caractérisations préliminaires des électrolytes

Dans ce paragraphe, nous présenterons les résultats de caractérisations électrochimiques des composés organiques dans les mélanges LI – GBL en utilisant la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Puis, nous présenterons quelques tests électriques de ces électrolytes utilisés dans une batterie redox-flow.

2.1 Voltampérométrie cyclique

2.1.1 Influence de la nature du liquide ionique

Afin de caractériser les performances électrochimiques des composés organiques dans les LI purs et leurs mélanges avec le GBL, nous avons utilisé la voltampérométrie cyclique. Les expériences sont réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes avec comme électrode de travail, une microélectrode d'or de 200 μm de diamètre, la contre-électrode est une grille de platine et l'électrode de référence est une électrode de Ag⁺ /Ag (décrite dans le chapitre 2), reliées à un potentiostat Gamry (REF600). La vitesse de balayage est fixée à 200 mV.s⁻¹ et les limites de balayage en potentiel ont été choisies en respectant la fenêtre électrochimique de chaque électrolyte. Afin de pouvoir comparer le comportement électrochimique des composés dans les différents milieux ioniques, nous avons reporté les résultats en fonction du couple modèle le FcMeOH qui a été étudié dans le chapitre 3.

La figure 2 montre les voltammogrammes des 3 composés organiques : la quinone (Q, concentration 0,35 M), l'Alizarine (AL, concentration 0,1 M), le Tempo (concentration 2,5 M) que l'on a comparé au chlorure de fer (FeCl_2 , concentration 0,1 M) dans le $\text{C}_2\text{mimTFSI}$ (figure 2a), le NEA (figure 2b) et le $\text{C}_2(\text{OH})\text{mimTFSI}$ (figure 2c).

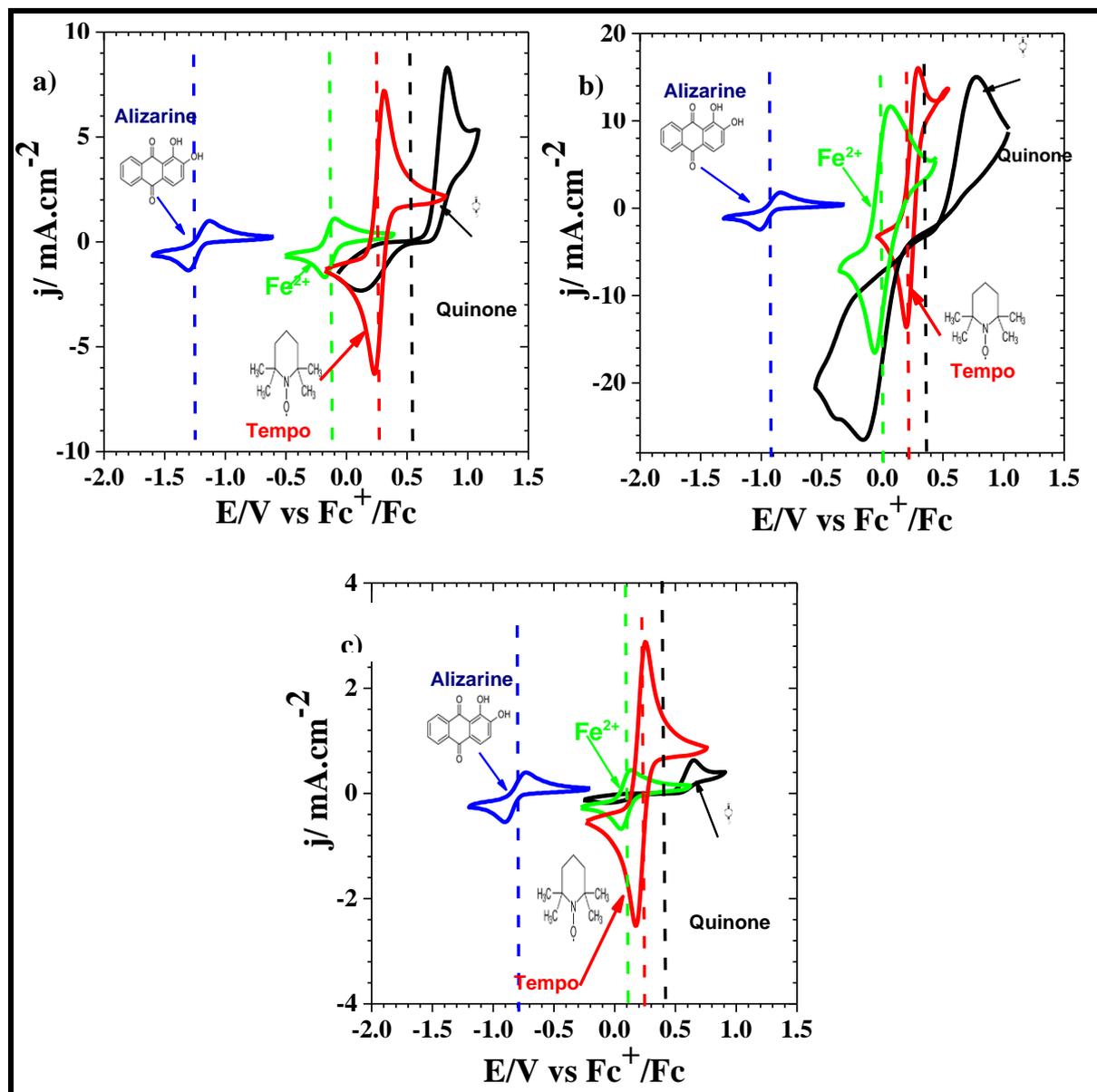


Figure 2 : Voltammogrammes cycliques de Q (0,35 M), AL (0,1 M), FeCl_2 (0,1 M) et Tempo (2,5 M) dans : (a) $\text{C}_2\text{mimTFSI}$; (b) NEA ; (c) $\text{C}_2(\text{OH})\text{mimTFSI}$ sur une électrode d'or ($D = 200 \mu\text{m}$) à une vitesse de balayage égale à $200\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

A partir des voltammogrammes cycliques présenté dans la figure 2 nous avons déterminé la différence de potentiel de pic (ΔE_p) et le potentiel standard (E°) de chaque composé électroactif en fonction de la nature de liquide ionique. Ces résultats sont présenté dans le tableau 3 .On

remarque que ΔE_p et E° de chaque composé change avec la nature de milieu ionique avec la nature de liquide ionique

Tableau 3 : Variation de la différence de potentiel de pic (ΔE_p) et de potentiel standard (E°) des différents espèces électroactives étudiées en fonction de la nature de liquide ionique

		ΔE_p (mV)	E° (V) vs Fc+/Fc
FeCl₂ (0,1M)	C₂mimTFSI	80	-0,11
	C₂(OH)mimTFSI	82	-0,1
	NEA	129	-0,002
Tempo (2,5M)	C₂mimTFSI	59	0,25
	C₂(OH)mimTFSI	64	0,24
	NEA	69	0,22
Alizarine (0,1M)	C₂mimTFSI	167	-1,2
	C₂(OH)mimTFSI	169	-0,8
	NEA	261	-0,99
Quinone (0,35M)	C₂mimTFSI	712	0,51
	C₂(OH)mimTFSI	660	0,38
	NEA	910	0,36

Nous avons également réalisé des CV à différentes vitesses de balayage (entre 20 et 1000 mV.s⁻¹) pour chaque espèce électroactive afin de déterminer leur cinétique électrochimique (réversible, quasi-réversible, irréversible). La figure 3 présente un exemple de CV obtenues pour le Tempo (2,5 M) dans le C₂mimTFSI pur à différentes vitesses de balayage. L'analyse de ces voltammogrammes montre, pour les quatre espèces électroactives, que lorsque la vitesse de balayage augmente, le courant de pic est plus important que ce soit en oxydation ou en réduction. Il n'y a donc pas d'absorption d'espèces redox sur l'électrode de travail et le transport de masse vers la surface de l'électrode est contrôlé par la diffusion.

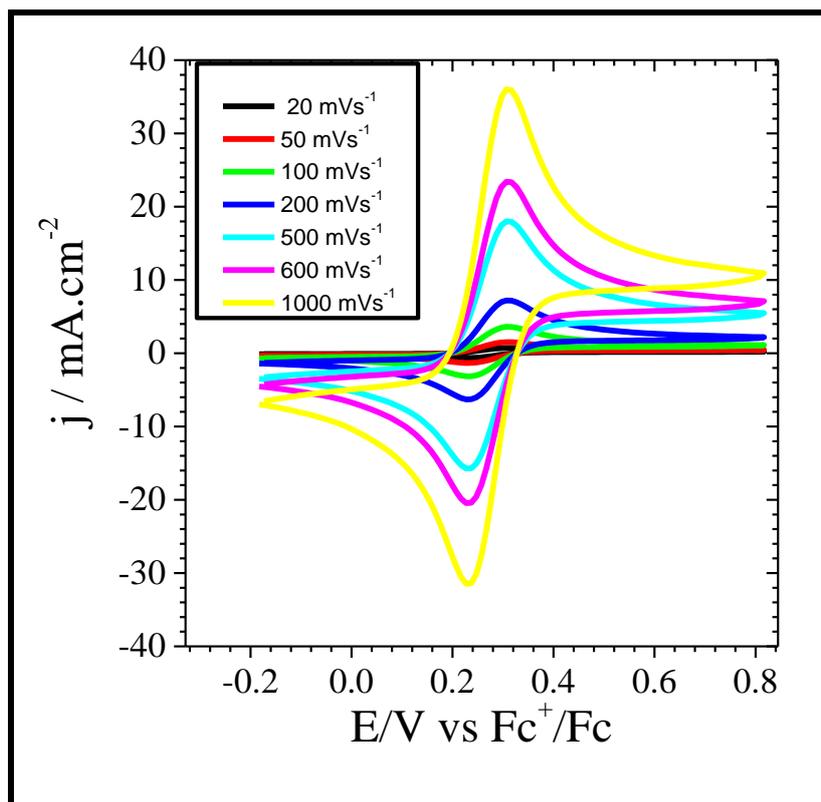
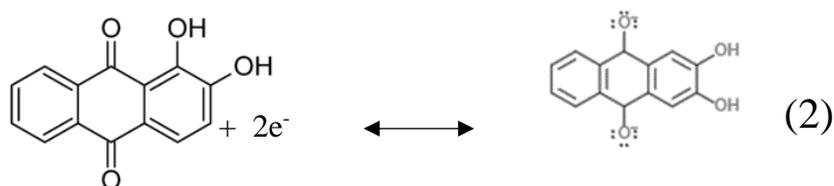


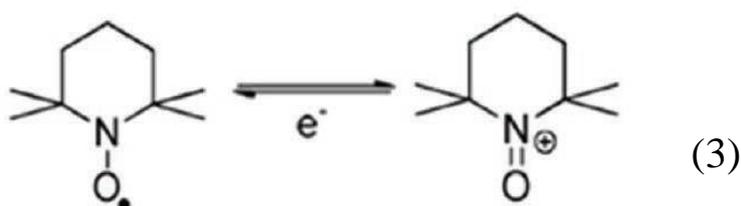
Figure 3 : Voltammogrammes cycliques de Tempo (2,5M) dans le C₂mimTFSI pur à différentes vitesses de balayage

Dans le cas du FeCl₂, à une concentration de 0,1 M, la différence de pic de potentiel, ΔE_p , varie de 74,8 à 99,5 mV dans le C₂mimTFSI pur, de 108,1 mV à 164 mV dans le NEA pur et de 76,5 mV à 90,8 mV dans le C₂(OH)mimTFSI pur quand la vitesse de balayage en potentiel varie entre 20 et 1000 mVs⁻¹. De plus, le rapport i_p_c/i_p_a est inférieur à 1 pour toutes les vitesses de balayage. Le même comportement est obtenu pour l'alizarine. Ceci nous permet de conclure que le FeCl₂ et l'alizarine ont un comportement quasi-réversible dans les trois LI purs.

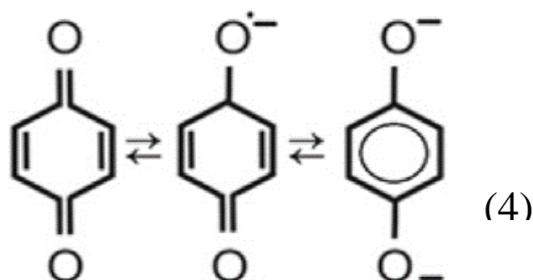
L'oxydation de Fe²⁺ en Fe³⁺ et la réduction d'AL en AL²⁻ se font selon les réactions 1 et 2 respectivement. Le potentiel standard de ces deux couples dans les différents liquides ioniques pur est présenté dans le tableau 3.



Dans le cas du Tempo, un comportement réversible a été obtenu pour les trois liquides ioniques purs. En effet, ΔE_p est presque égale à 60 mV et ne varie pas avec l'augmentation de la vitesse de balayage. De plus le rapport i_{p_c}/i_{p_a} est égal à 1 dans les trois cas de liquides ioniques purs. L'oxydation de Tempo en oxoammonium se fait selon la réaction 3.



Dans le cas de la quinone, une forte surtension a été obtenue pour les trois LI (voir figure 2). On remarque aussi que pour le C₂mimTFSI et C₂mimOH un seul pic de réduction à 0,15V a été obtenu. Il correspond à la réduction de Q en Q²⁻ selon la réaction (4). Par contre, dans le NEA deux pics de réduction ont été obtenus : le premier à -0,14V vs Fc⁺/Fc et correspond à la formation d'un radical anion (Q^{•-}) et le deuxième à -0,39 V vs Fc⁺/Fc et correspond à la formation de dinions (Q²⁻) [115]. Le potentiel standard de quinone par rapport à Fc⁺/Fc dans les différents liquides ioniques purs est présent dans le tableau 3.



2.1.2 Estimation du coefficient de diffusion

La **Figure 4** représente un exemple de la variation de la densité de courant de pic j_p en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, $v^{1/2}$, qui est linéaire pour le Tempo dans les trois LI purs dans tout l'intervalle de vitesse de balayage exploré. Pour l'alizarine, le $FeCl_2$ et la quinone, la courbe de j_p en fonction de $v^{1/2}$, dans les différents LI purs, sont présentés dans la figure 1 en annexe 3.

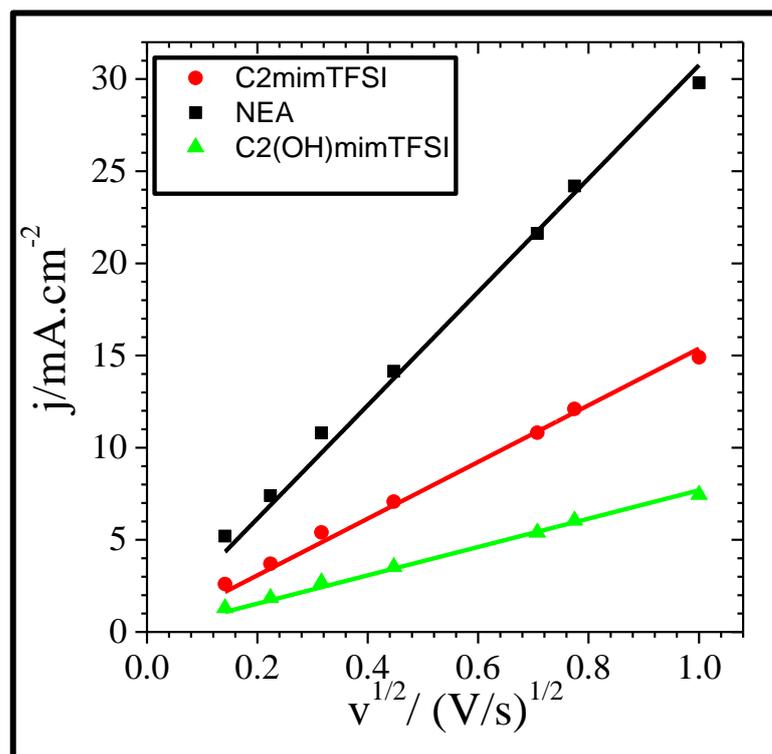


Figure 4 : Variation de la densité de courant en fonction de racine carrée de la vitesse de balayage du Tempo (2,5M) dans les différents LI purs

A partir de la pente de la courbe j_p vs $v^{1/2}$ et en utilisant l'équation de Randles-Sevcik présenté dans le chapitre 3, nous avons pu déterminer les coefficients de diffusion de chaque espèce électroactive dans les LI purs. Les coefficients de diffusion D de chaque espèce électroactive sont reportés dans le tableau 4.

D'après le tableau 4, on remarque que le coefficient de diffusion des quatre espèces électroactives diffère d'un liquide à l'autre. Dans le cas de $C_2(OH)mimTFSI$, le coefficient de diffusion des espèces électroactives est plus faible par rapport deux autres LI car sa viscosité est plus élevée (88,61 mPa.s à 25°C) par rapport aux deux autres LI (NEA, $C_2mimTFSI$). En

effet, plus le LI est visqueux plus la mobilité de l'espèce électroactive dans le milieu est lente et plus le coefficient de diffusion est faible.

Tableau 4 : Coefficient de diffusion des différentes espèces électroactives déterminées par voltammétrie cyclique

		D_{cv} (cm².s⁻¹)
FeCl₂ (0,1M)	C₂mimTFSI	5,9.10 ⁻⁸
	C₂(OH)mimTFSI	2,1.10 ⁻⁸
	NEA	4,6.10 ⁻⁸
Tempo (2,5M)	C₂mimTFSI	15.10 ⁻⁸
	C₂(OH)mimTFSI	7,0.10 ⁻⁸
	NEA	21.10 ⁻⁸
Alizarine (0,1M)	C₂mimTFSI	1,4.10 ⁻⁸
	C₂(OH)mimTFSI	0,5.10 ⁻⁸
	NEA	2,1.10 ⁻⁸
Quinone (0,35M)	C₂mimTFSI	1,9.10 ⁻⁸
	C₂(OH)mimTFSI	0,75.10 ⁻⁸
	NEA	2,3.10 ⁻⁸

2.2 Influence de l'ajout de solvant moléculaire sur les paramètres cinétiques et propriétés électrochimiques des espèces électroactives

De la même manière que précédemment, nous avons utilisée la voltampérométrie cyclique pour étudier l'influence de l'ajout du GBL sur les propriétés électrochimiques telles que la densité de courant, le coefficient de diffusion et le potentiel standard des espèces électroactives dans le LI. Nous ne détaillerons ici que les résultats obtenus dans le cas du mélange C₂mimTFSI – GBL. Les autres résultats sont présentés dans les figures 2 et 3 de l'annexe 3

La figure 5 montre les voltammogrammes cycliques des quatre espèces électroactives de même concentration (0,1M) dans le mélange C₂mimTFSI-GBL pour les fractions molaires $x = 0,0087$, $7x = 0,1$, $x = 0,5$ et $x = 1$, L'analyse de ces voltammogrammes montre que l'ajout du solvant moléculaire engendre une augmentation de l'intensité de pic, Dans le cas de l'alizarine, la

densité du courant d'oxydation (j_a) augmente de 0,4 mA.cm² pour $x_{LI} = 1$ à 0,95 mA.cm² pour $x_{LI} = 0,5$ (voir les courbes dans les encarts). Ceci est dû à l'augmentation du coefficient de diffusion (D) de l'alizarine d'un ordre de grandeur (il passe de $1,4 \cdot 10^{-8}$ cm².s⁻¹ à $x_{LI} = 1$ (C₂mimTFSI pur) à $31 \cdot 10^{-8}$ cm².s⁻¹ lorsque $x_{LI} = 0,1$). Le coefficient de diffusion a été déterminé comme précédemment, c'est-à-dire en traçant la variation de j_p en fonction de la vitesse de balayage. Le coefficient de diffusion dans le cas de $x_{LI} = 0,1$ est plus grand car ce mélange possède une viscosité plus faible (3,32 mPa.s) et une conductivité plus élevée (17,65 mS.cm⁻¹) par rapport au C₂mimTFSI pur (36,6 mPa.s et 5,7 mS.cm⁻¹ à 25 °C). Une augmentation de la densité de courant a été aussi obtenue pour les autres espèces électroactives (Fig 5 b, c, d), on remarque aussi que le potentiel standard des différentes espèces électroactives ne change pas de façon significative avec l'ajout du GBL comme pour le FeCl₂ $E^\circ = -0,11V/Fc^+/Fc$ (C₂mimTFSI pur) à - 0,16 V/ Fc^+/Fc ($x_{LI} = 0,1$) par exemple.

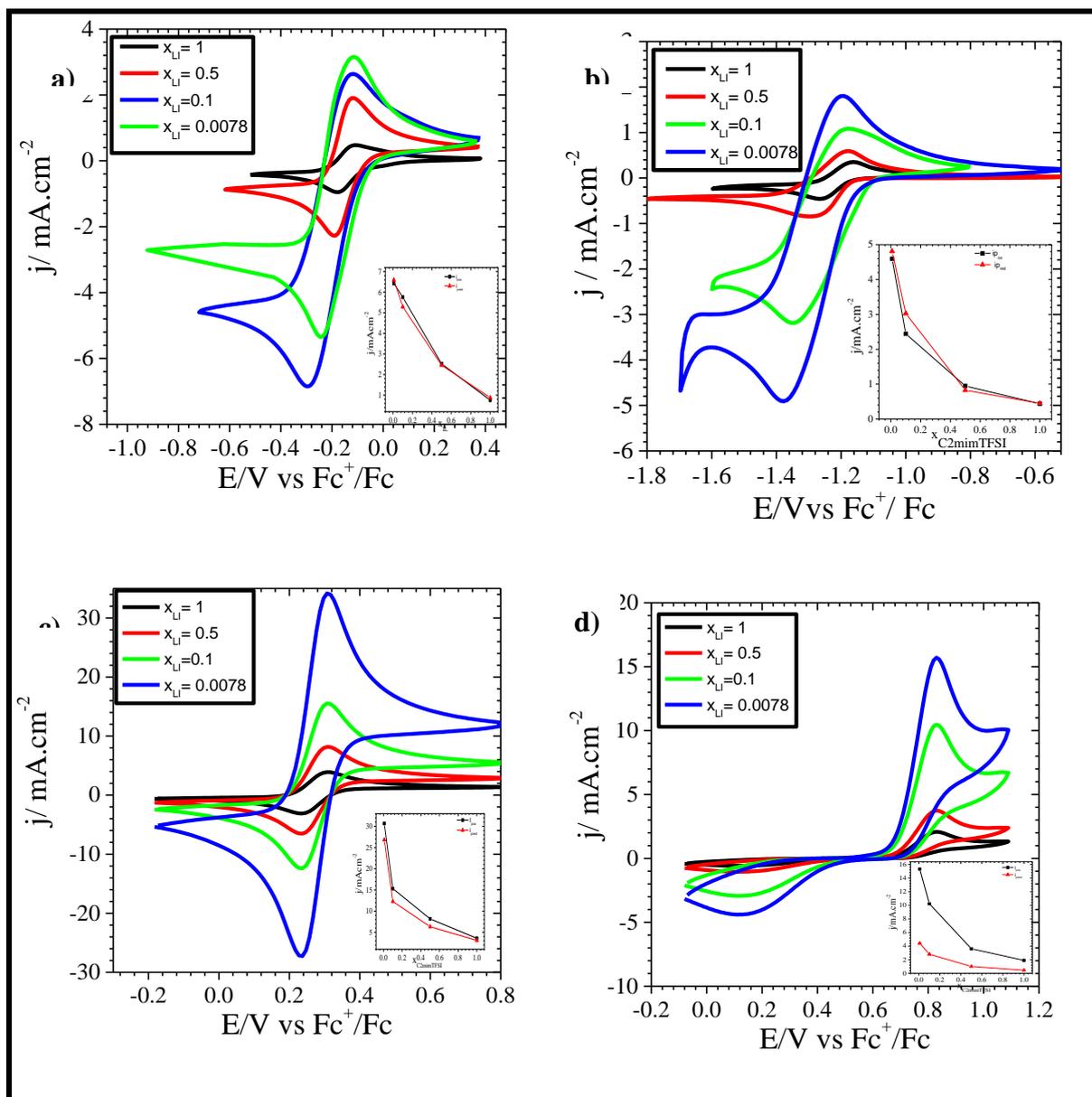


Figure 5 : Effet de l'ajout du solvant moléculaire sur la voltammétrie cyclique du $FeCl_2$ (0,1M) (a), Alizarine (0,1M) (b), Tempo (2,5 M) (c) et quinone (0,35M) (d) à $50mVs^{-1}$ sur une électrode d'or ($D= 200\mu m$). Les courbes dans les encarts représentent la variation de la densité de courant en fonction de la fraction molaire de $C_2mimTFSI$

2.3 Mesures d'impédance

A l'aide du même montage, les différents milieux ont été caractérisés par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les mesures ont été réalisées en mode potentiostatique avec une amplitude du signal de perturbation de 10 mV rms, pour une plage de fréquence comprise entre

100 kHz et 10 mHz. Dans ce qui suit, nous présenterons les résultats obtenus pour les quatre espèces électroactives dans les mélanges C₂mimTFSI-GBL.

La figure 6 présente les diagrammes d'impédance pour les 4 couples redox (AL/AL²⁻, Fe³⁺/Fe²⁺, Oxo/Tempo et Q/Q²⁻ dans différents mélanges C₂mimTFSI-GBL. Les mesures d'impédance ont été réalisées en se plaçant au potentiel standard de chaque couple. Comme on peut le voir sur la figure 6, les spectres d'impédances ont tous la même allure. On observe une boucle dont le diamètre varie avec la teneur en GBL suivi d'une droite de pente 1 environ.

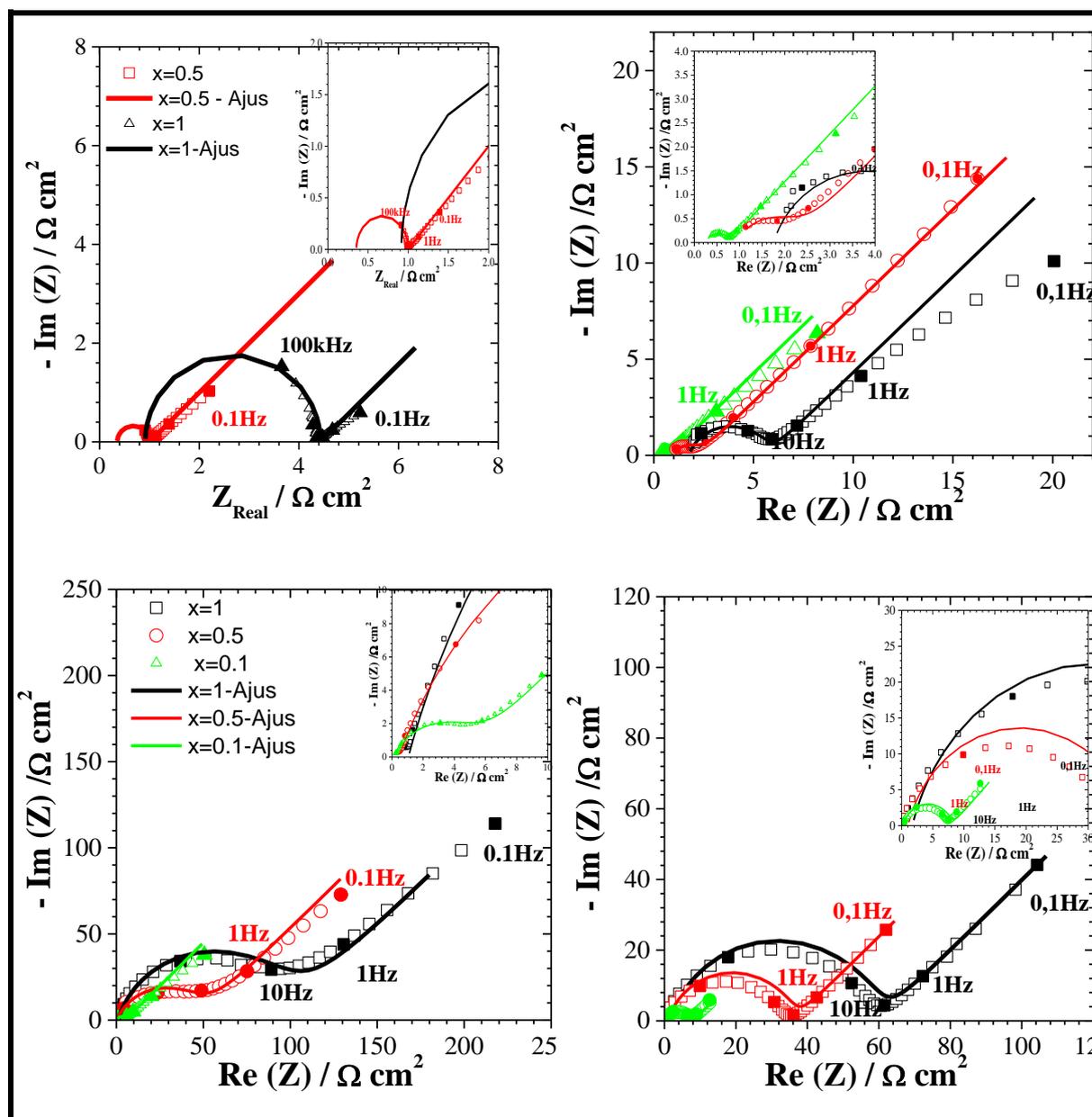


Figure 6 : Diagramme d'impédances expérimentales et ajustées avec le circuit électrique de Randles de (a) Tempo (2,5M), (b) FeCl₂ (0,1M), (c) Alizarine (0,1M) et Quinone (0,35M) dans différents mélanges C₂mimTFSI-GBL.

Nous avons utilisé le logiciel Simad pour l'ajustement des diagrammes d'impédances en utilisant le circuit équivalent de Randles présenté sur la figure 7.

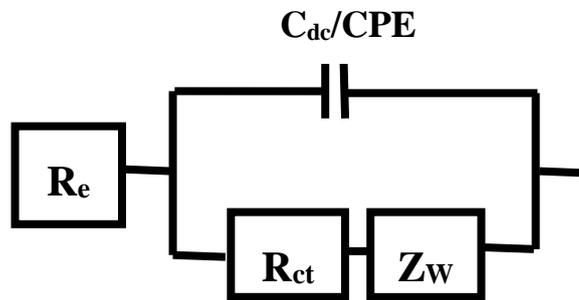


Figure 7 : Circuit électrique équivalent utilisé pour ajuster les résultats expérimentaux présentés sur la figure 6

La forme des diagrammes d'impédance électrochimique est caractéristique d'un échange électronique impliquant une espèce en solution avec une limitation par le transport de matière en solution. Le diagramme de Nyquist est divisé en deux parties. Pour les hautes fréquences, on remarque une boucle d'impédance dont le diamètre correspond à la résistance de transfert de charge R_{ct} à l'interface entre la solution et l'électrode de travail. Au niveau des basses fréquences, on observe une droite de pente 1, qui correspond à la diffusion des ions de l'espèce électroactive dans le milieu ionique.

Dans le modèle que nous avons utilisé la capacité de double couche (C_{dc}) a été remplacée par un élément à phase constante (CPE) afin de rendre compte de l'aplatissement du demi-cercle observé en haute fréquence. Le caractère capacitif non idéal est attribué à une distribution non uniforme des constantes de temps au niveau de la surface de l'électrode due à une distribution non uniforme des courants et des potentiels liée à la géométrie de l'électrode.

L'impédance du CPE s'exprime à partir des deux paramètres Q et α selon l'équation (Éq 1) :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (\text{Éq 1})$$

La diffusion de l'espèce électroactive de la solution vers l'électrode est représentée par l'impédance de Warburg indiquée dans l'équation 2, Nous avons ainsi déterminé le coefficient de diffusion qui a été comparé aux valeurs obtenues par la voltammétrie cyclique.

$$Z_W = \frac{\sqrt{2}\sigma}{\sqrt{j\omega}} \quad (\text{Éq 2})$$

Avec

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_{Ox}^* \sqrt{D_{Ox}}} + \frac{1}{C_{red}^* \sqrt{D_{red}}} \right)$$

Afin de calculer le coefficient de diffusion (D), on suppose que $D_{ox} = D_{red}$ et $C_{ox}^* = C_{red}^* = C/2$ avec C^* la concentration de l'espèce en solution.

Puis, à partir de la résistance de transfert de charge, R_{ct} , nous avons déterminé la constante de transfert de charge k_0 en utilisant l'équation 3

$$R_{CT} = \frac{RT}{F^2 k_0 AC} \quad (\text{Éq 3})$$

Avec

- R la constante des gaz parfaits en $J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$
- T est égale à 298 K
- F est la constante de Faraday (96500 C mol^{-1})
- A est la surface de l'électrode d'or en cm^2
- C est la concentration de l'espèce électroactive en solution en $mol \text{ cm}^{-3}$

On observe un bon accord entre le modèle proposé et les résultats expérimentaux. Les paramètres d'ajustement tel que R_e , R_{ct} , Q, α , σ , sont présentés dans le tableau 5. Ces paramètres ont été utilisés pour déterminer les paramètres cinétiques des espèces électroactives présentées dans le tableau 5.

Les coefficients de diffusion (D) et la constante de vitesse de transfert de charge (k_0) augmentent quand la fraction molaire en LI diminue. Ces résultats sont logiques puisque le coefficient de diffusion est essentiellement gouverné par la viscosité de milieu. Ainsi, les coefficients de diffusion des différentes espèces électroactives dans le mélange $x_{LI} = 0,1$ dont la viscosité est égale à 30,43 mPa.s à 25°C, sont supérieurs d'un ordre de grandeur (voir le tableau 5 ci-dessous) par rapport au $C_2mimTFSI$ pur ($x_{LI}=1$) dont la viscosité est de 3,03 mPa.s à 25°C.

D'après le tableau 5, on remarque aussi que la constante de vitesse de transfert de charge est inversement proportionnelle à la résistance de transfert de charge. En effet, la conductivité de mélange ($x_{LI} = 0,1$) est plus grand ($\sigma = 17,65 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 25°C) que la conductivité du LI pur ($\sigma = 5,7 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 25°C) et par conséquent une constante de transfert de charge plus élevée.

Tableau 5: Paramètres obtenus à partir de l'analyse graphique des spectres d'impédance et de l'ajustement avec le circuit électrique de la Figure 6 pour les différentes espèces électroactives

	x_{LI}	$R_e (\Omega.cm^{-2})$	$R_{ct} (\Omega.cm^{-2})$	α	Q ($\Omega^{-1} cm^{-2} s^{\alpha}$)	$k_0 (cm^2.s^{-1})$	$D_{EIS} (cm^2.s^{-1})$	$D_{cv}(cm^2.s^{-1})$
Alizarine (0,1M)	x =0,1	0,2	5,5	0,86	$1,4.10^{-5}$	$1,5.10^{-3}$	31.10^{-8}	$28,4.10^{-8}$
	x =0,5	0,5	49,1	0,85	$3,4.10^{-5}$	$1,7.10^{-4}$	$9,3.10^{-8}$	$8,4.10^{-8}$
	x =1	1,1	99,1	0,88	$7,2.10^{-5}$	$8,5.10^{-5}$	$1,6.10^{-8}$	$1,4.10^{-8}$
Tempo (2,5M)	x =0,5	0,35	0,65	0,84	$5,4.10^{-6}$	$5,2.10^{-4}$	48.10^{-8}	$39,4.10^{-8}$
	x =1	0,91	3,5	0,87	$1.8.10^{-6}$	$9,7.10^{-5}$	10.10^{-8}	15.10^{-8}
FeCl₂ (0,1M)	x =0,1	0,26	0,472	0,83	$1,2.10^{-6}$	2.10^{-2}	16.10^{-8}	$18,3.10^{-8}$
	x =0,5	0,9	1,437	0,81	$2,1.10^{-6}$	$6,05.10^{-3}$	$7,7.10^{-8}$	$7,8.10^{-8}$
	x =1	1,755	3,98	0,82	$4,2.10^{-6}$	$2,14.10^{-3}$	$5,9.10^{-8}$	$5,9.10^{-8}$
Quinone (0,35M)	x =0,1	0,23	7,82	0,8	$1,5.10^{-5}$	$3,09.10^{-4}$	58.10^{-8}	$54,7.10^{-8}$
	x =0,5	1,02	35,3	0,82	$3,59.10^{-5}$	$6,8.10^{-5}$	$11,6.10^{-8}$	$10,4.10^{-8}$
	x =1	1,71	58,72	0,83	$6,78.10^{-5}$	$4,12.10^{-5}$	$1,65.10^{-8}$	$1,9.10^{-8}$

3 Etude des performances des systèmes redox-flow en cellule microfluidique

Dans ce paragraphe, nous présenterons les résultats de test sur une batterie redox-flow dont les caractéristiques ont été présentées dans le chapitre 2.

Le tableau 6 présente les différents tests possibles en combinant les milieux ioniques et les couples redox envisagés. La dernière colonne indique la différence de potentiel attendue pour chaque configuration. Ce choix a été fait en se basant sur les résultats obtenus dans la partie caractérisation préliminaire. Pour cette partie de l'étude, nous avons choisi de tester seulement des configurations dont la différence de potentiel standard des couples redox ($\Delta E^{\circ}_p(\text{V})$) est supérieure ou égale à 0,5 V.

Tableau 6: les différentes batteries redox-flow envisagées en milieux ioniques

Batterie	Milieu ionique	Anolyte	Catholyte	$\Delta E^{\circ}_p(\text{V})$
A	C ₂ mimTFSI	FeCl ₂ (0,1M)	Quinone (0,35M)	0,64
B	C ₂ mimTFSI	Alizarine (0,1M)	Tempo (2,5M)	1,55
C	C ₂ (OH)mimTFSI	Alizarine (0,1M)	Tempo (2,5M)	1,05
D	NEA	Alizarine (0,1M)	Tempo (2,5M)	1,15
E	C ₂ mimTFSI (x=0,5) + GBL	FeCl ₂ (0,1M)	Quinone (0,35M)	0,64

3.1 Méthode et dispositif de mesure

Afin d'évaluer les performances d'une batterie, il est nécessaire de tracer sa courbe de polarisation en mesurant la force électromotrice en fonction du courant débité.

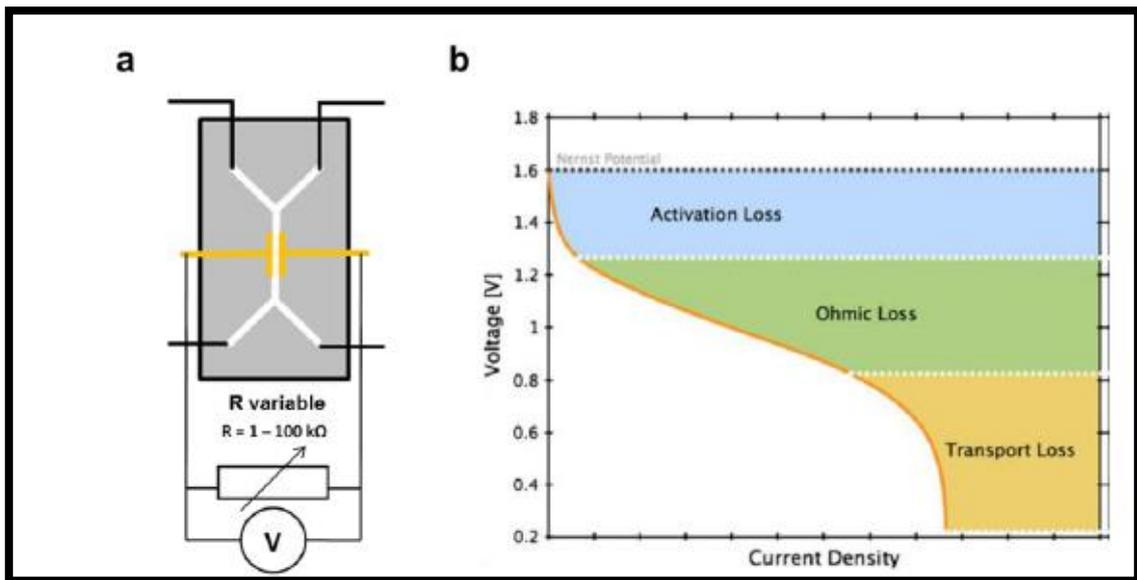


Figure 8 : (a) Montage de test d'une batterie redox-flow et (b) courbe de polarisation classique d'une batterie redox-flow au vanadium [3]

Pour tracer la courbe de polarisation, la cellule est connectée à une résistance variable jouant le rôle d'une charge (figure 8a). Un voltmètre connecté en dérivation permet de mesurer la tension aux bornes de la cellule pour chaque valeur de la charge. Cette mesure permet de tracer la courbe de polarisation de la cellule (figure 8b).

Ce type de courbes permet de distinguer les trois régimes de fonctionnement caractéristiques des systèmes de stockages d'énergie électrochimiques [116] :

i) La région d'activation

A densité de courant nulle (circuit ouvert), la tension de la cellule est imposée par l'activité chimique des couples redox mis en jeu. La décroissance de la tension en fonction du courant observée à faible densité de courant correspond aux pertes liées aux mécanismes des réactions électrochimiques mises en jeu.

ii) La région des pertes ohmique

Aux densités de courant intermédiaires, la tension diminue de façon linéaire à cause des pertes ohmiques de la cellule. Dans une cellule redox-flow, elles sont principalement issues de la mobilité des ions dans les électrolytes et au travers de la membrane séparant les deux compartiments, La pente associée à la chute ohmique permet de déterminer la résistance interne de la cellule.

iii) La région du transfert de masse

Aux plus fortes densités de puissance, les performances de la cellule se dégradent rapidement du fait des limitations diffusives des espèces actives vers les électrodes.

3.2 Banc de caractérisation des cellules redox-flow

La figure 9 montre une photo du dispositif expérimental. Le dispositif complet de caractérisation des cellules comprend donc le système de contrôle du débit et des réservoirs de stockage en entrée et en sortie de la cellule. Les réservoirs sont reliés à la cellule par des capillaires de diamètre intérieur de 0,5 mm et extérieur de 1,25 mm.

L'écoulement est observé à l'aide d'un microscope inversé (ZEISS) et d'une caméra BASLER (acA1300). Les courbes de polarisation sont tracées au moyen d'un voltmètre de précision (Solartron 7055) et d'une boîte de résistance variable.

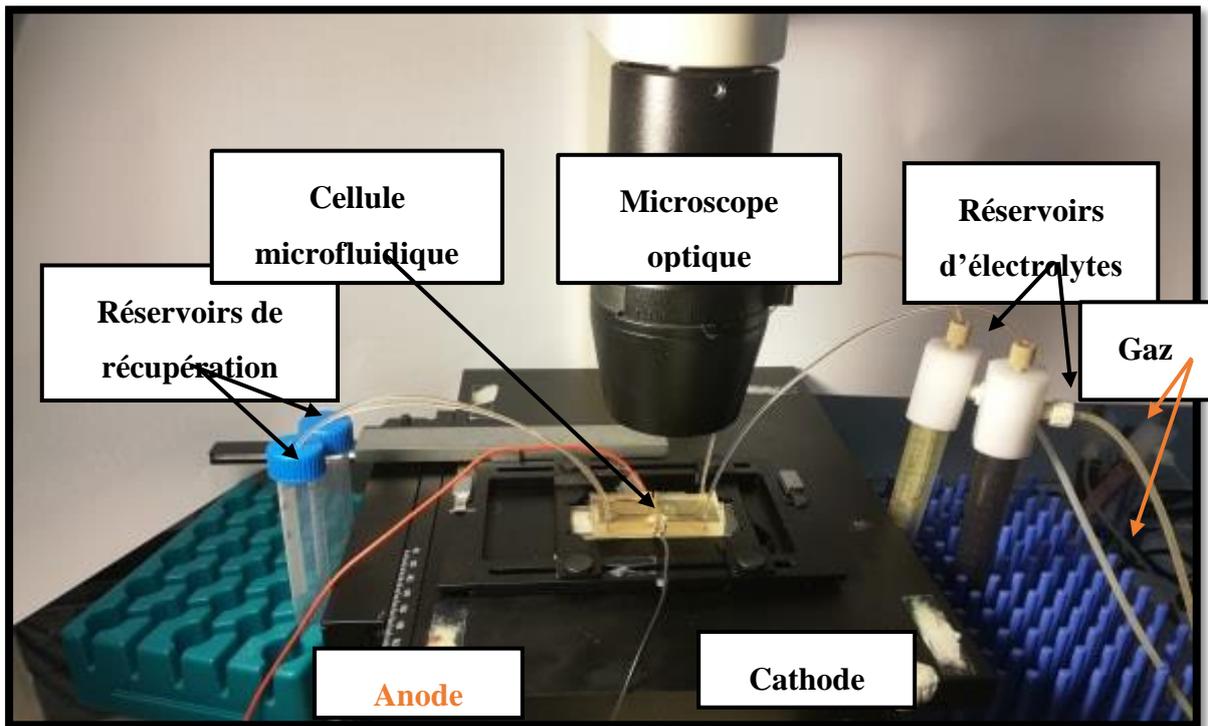


Figure 9 : Dispositif expérimental de caractérisation des cellules redox-flow

3.3 Etude du système Fe / Q

Nous avons choisi le système Fe(II)/Q en milieu C₂mimTFSI pour plusieurs raisons :

- Les potentiels standard des deux couples Fe(III)/Fe(II) et Q/Q²⁻ permettent d'atteindre une différence de potentiel voisine de 640 mV. Ceci a été démontré dans le paragraphe 2 de caractérisation préliminaire (figure 2).
- Les deux espèces sont disponibles commercialement pour un coût réduit et les électrolytes (catholyte et anolyte) peuvent être préparés sans avoir recours à un électrolyseur.
- Les deux électrolytes présentent une coloration intense, comme le montre la figure 10, ce qui permet de visualiser et contrôler facilement les écoulements dans les canaux.

Écoulement laminaire et potentiel à circuit ouvert

La première étape de validation du dispositif expérimental consiste à vérifier que l'écoulement laminaire est stable entre les deux compartiments anolyte et catholyte, Cette première condition est indispensable pour obtenir une batterie redox-flow sans membrane. Pour cette cellule, l'anolyte est composé de FeCl₂ (0,1 M) et le catholyte, de la quinone (0,35 M) dissous dans C₂mimTFSI pur (batterie notée A dans le tableau 6). L'aspect visuel de ces deux solutions est présenté sur la figure 10b. La solution contenant la quinone est noire (ou bleu foncé) et celle contenant le FeCl₂ est jaune. La circulation de ces deux solutions dans la cellule est montrée sur la figure 10a. Nous pouvons observer qu'il y a bien un écoulement laminaire entre ces deux solutions dans le canal principal. Lorsque le débit est identique entre les deux voies, nous pouvons mesurer une différence de 0,61 V en circuit ouvert aux bornes de la cellule. Cette valeur concorde avec celle présentée dans le tableau 6.

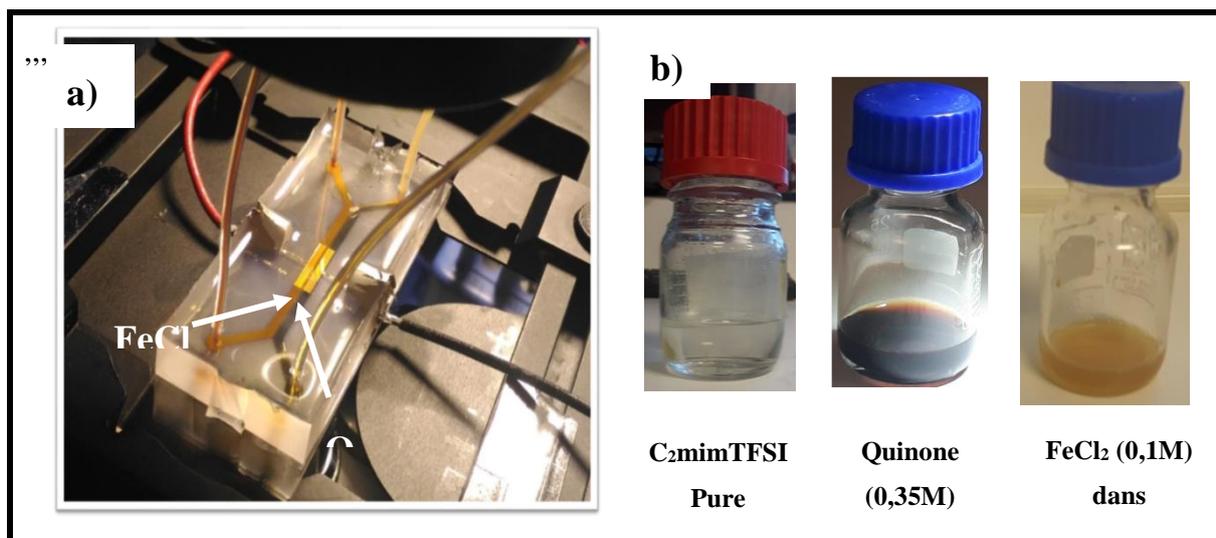
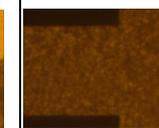


Figure 10 : Cellule alimentée par des solutions de Quinone et de Fe(II)(a), Aspect des solutions utilisées pour le test d'écoulement (b)

Pour étudier l'influence du débit des deux voies, notamment sur le déplacement de la frontière entre les deux solutions et la tension en circuit ouvert, nous avons fait varier le débit de chaque voie en gardant le débit total dans le canal principal constant.

Le Tableau 7 montre une série d'images des écoulements de la cellule pour différents rapports de débit, avec un débit total constant de $30 \mu\text{L min}^{-1}$. Sans surprise, l'interface entre les deux électrolytes se déplace en fonction du rapport de débit imposé. Lorsqu'il n'y a qu'un électrolyte (anolyte ou catholyte) qui circule dans le canal principal (rapports de débit 0/30 ou 30/0), nous observons une différence de potentiel nulle entre les deux électrodes. Ensuite, cette différence de potentiel varie en fonction du rapport du débit pour arriver à la valeur de 0,61 V, lorsque les deux débits sont du même ordre de grandeur. Il est à noter que quel que soit le rapport de débit entre deux voies, dès que nous mettons les deux solutions en écoulement dans la cellule, nous obtenons clairement un régime d'écoulement laminaire entre les deux voies. Particulièrement, un écoulement symétrique est observé lorsque le débit de chaque voie est fixé à $15 \mu\text{L min}^{-1}$. Ceci permet de confirmer qu'il est tout à fait possible d'obtenir une batterie sans membrane dans ces conditions expérimentales.

Tableau 7 : Influence du ratio débit sur écoulement co-laminaire et le potentiel de circuit ouvert

Débit ($\mu\text{L min}^{-1}$)	0-30	5-25	10-20	15-15	20-10	30-0
Image						
ΔE_p (V)	0	0,48	0,52	0,61	0,61	0

Courbe de polarisation et influence du débit dans le cas de la batterie A

La courbe de polarisation ainsi que la courbe de puissance de ce système sont présentées sur la figure 11. Deux débits ont été testés : 10 et 20 $\mu\text{L.min}^{-1}$. La tension en circuit ouvert maximale est de 0,64 V, cette tension est égale à la valeur obtenue en voltammétrie cyclique.

Ensuite, nous observons une diminution linéaire de la tension quand le courant augmente, ceci est dû aux pertes ohmiques dans l'électrode. Pour les deux valeurs de débit, nous n'observons pas de zones correspondant typiquement à l'activation ou au transport de masse. Ce comportement peut être expliqué par la géométrie de l'électrode [117, 118].

En ce qui concerne la courbe de puissance pour cette batterie, elle dépend du débit des électrolytes, Pour un débit total de 20 $\mu\text{L min}^{-1}$, la puissance maximale est de 40 $\mu\text{W cm}^{-2}$ pour une densité de courant de 0,3 mA.cm^{-2} . Ces faibles valeurs de rendement de puissance s'expliquent par la création d'une couche limite de diffusion à la surface de l'électrode [117, 118].

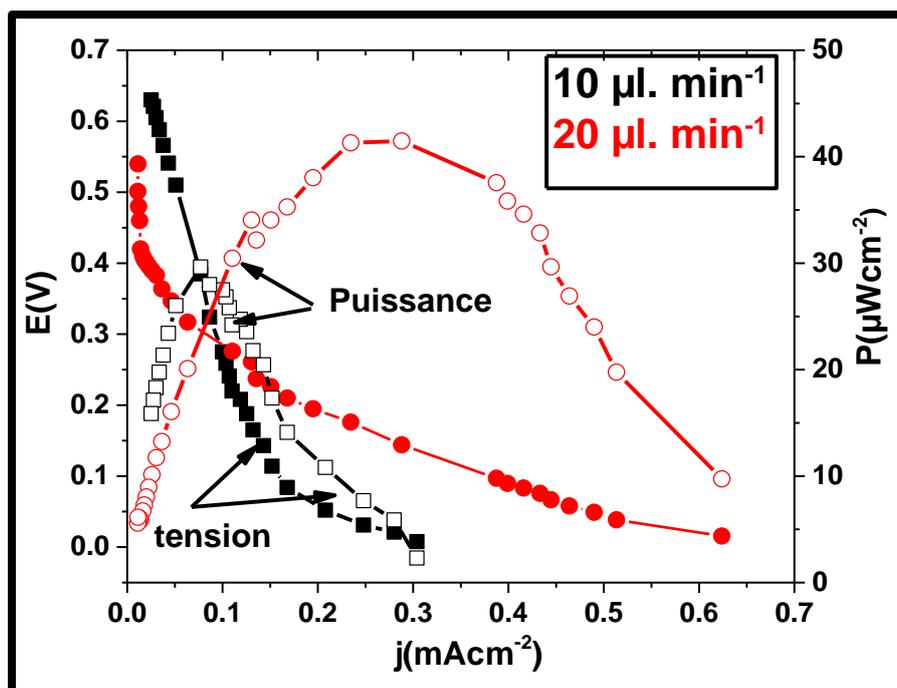


Figure 11 : Courbes de polarisation obtenues avec le système Fer – Quinone à débit variable

Influence de la nature de l'électrolyte

Pour étudier l'influence de l'électrolyte utilisé, nous avons testé trois configurations (batteries B, C et D décrites dans le tableau 6). Nous utilisons les mêmes couples redox, même concentration dans les 3 cas (0,1 M pour Alizarine et 2,5 M pour Tempo). Les trois électrolytes respectivement pour les cellules B, C, D sont C₂mimTFSI, C₂(OH)mimTFSI et le NEA, Il est à noter que pour ces trois cas, nous observons toujours un écoulement laminaire dans le canal principal.

La figure 12 montre que la batterie B présente une tension de circuit ouvert (1,28V) plus grande par rapport aux batteries C (1,012 V) et D (1,1V). Ces valeurs sont proches de celles mesurées dans le cas présenté dans le tableau 6 (obtenues dans la partie caractérisation préliminaire).

La batterie D présente aussi la plus grande puissance maximale. Elle est de 143,8 μW cm⁻², pour une densité de courant de 0,578 mA cm⁻² alors qu'elle est de 88,7 μW cm⁻² pour la batterie B et 29,6 μW cm⁻², pour la batterie C. Ces résultats peuvent s'expliquer selon :

- L'influence importante de la conductivité du LI sur les performances de la batterie. Le NEA (batterie D) présente en effet la plus grande conductivité électrique ($\sigma = 23,6$

mS cm^{-1} à 25°C) par rapport au $\text{C}_2\text{mimTFSI}$ ($\sigma = 5,7 \text{ mS cm}^{-1}$ à 25°C) et $\text{C}_2(\text{OH})\text{mimTFSI}$ ($2,65 \text{ mS cm}^{-1}$ à 25°C).

- L'impact de la viscosité : ce paramètre a la valeur la plus élevée pour $\text{C}_2(\text{OH})\text{mimTFSI}$ ($88,6 \text{ mPa.s}$) par rapport au $\text{C}_2\text{mimTFSI}$ ($30,43 \text{ mPa.s}$) et NEA ($32,9 \text{ mPa.s}$). La diffusion des espèces électroactives (Alizarine et Tempo) est en effet contrôlée par la viscosité du LI : plus le LI est visqueux plus la diffusion des espèces électroactives vers la surface de l'électrode est faible devant la vitesse de la réaction électrochimique (la vitesse de la réaction électrochimique est plus lente par rapport à la vitesse de diffusion de l'espèce électroactive), Ce phénomène entraîne une concentration nulle à la surface de l'électrode et donc une batterie moins performante.

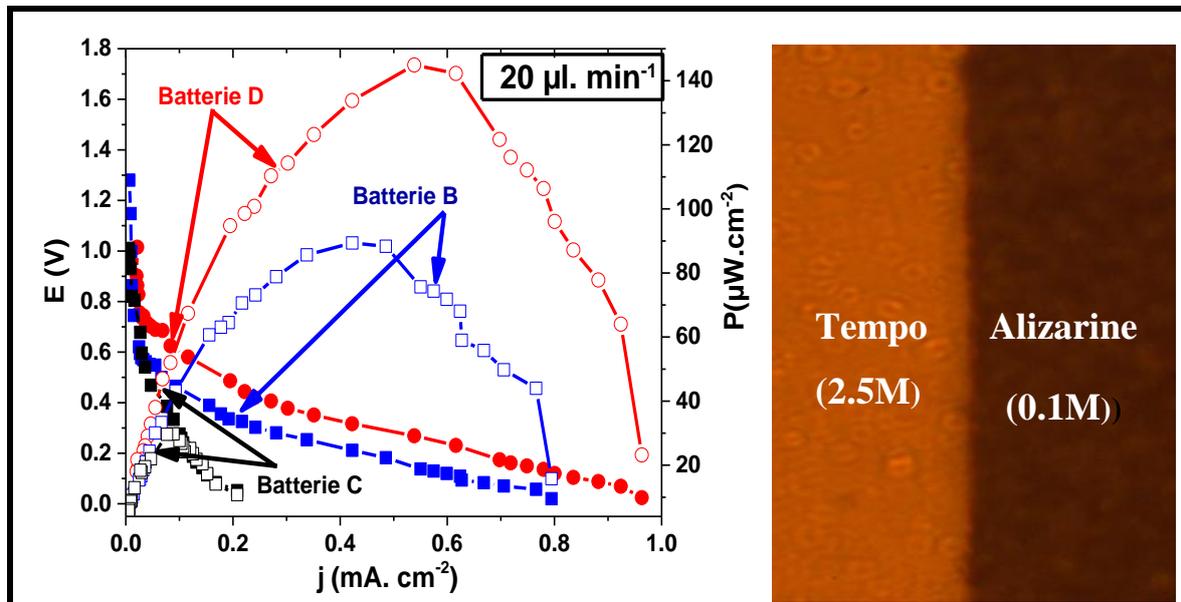


Figure 12 : Courbes de polarisation obtenues avec le système Tempo – Alizarine dans le $\text{C}_2\text{mimTFSI}$, batterie B, dans le $\text{C}_2(\text{OH})\text{mimTFSI}$, batterie C, dans le NEA , batterie D.

Influence du solvant moléculaire GBL

La figure 13 présente la courbe de polarisation pour les cellules A et E. Pour la batterie A décrite précédemment, l'électrolyte est le $\text{C}_2\text{mimTFSI}$ pur et pour la batterie E, l'électrolyte est à base du mélange $\text{C}_2\text{mimTFSI}_x / \text{GBL}_{1-x}$ ($x=1$ ou $x=0,5$). Pour ces deux batteries, les couples redox sont les mêmes (FeCl_2 à $0,1 \text{ M}$ et Quinone à $0,35 \text{ M}$).

Nous pouvons remarquer sur cette figure que l'ajout du GBL à l'électrolyte n'a pas d'influence sur le potentiel en circuit ouvert puisque nous mesurons une différence de potentiel de 0,6 V dans les deux cas. La courbe de polarisation est pratiquement identique. Par contre, nous observons une variation notable pour la courbe de puissance. En effet, la puissance maximale augmente de $40 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, pour une densité de courant de $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ pour la batterie A à $55 \mu\text{W cm}^{-2}$, pour une densité de courant de $0,35 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, pour la batterie E. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la conductivité du milieu ionique et la diminution de la viscosité dynamique du milieu avec l'ajout du GBL. Pour rappel, la conductivité et la viscosité de $\text{C}_2\text{mimTFSI}$ sont en effet égales respectivement à $5,7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ $30,4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ à 25°C contre $13,0 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $10,2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ pour le mélange $\text{C}_2\text{mimTFSI}$ -GBL.

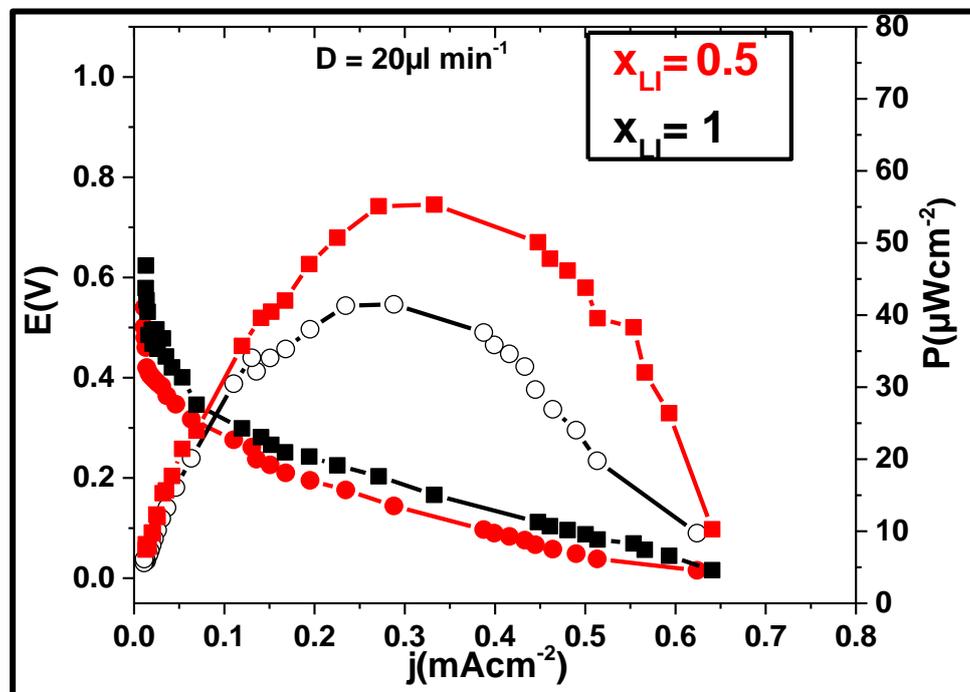


Figure 13 : Effet du solvant moléculaire (GBL) sur les performances d'une batterie

4 Les mélanges eutectiques sont-ils une bonne alternative aux liquides ioniques pour la batterie redox-flow ?

Nous avons testé deux espèces électroactives, le chlorure de Vanadium (VCl_3) et le chlorure de Fer (FeCl_2) dans l'éthaline. En effet, ces deux espèces présentent une solubilité plus importante que dans les LI, par exemple on peut solubiliser $0,35 \text{ M}$ de VCl_3 alors que dans les LI purs la solubilité de cette espèce électroactive est très faible (de l'ordre de mM). Nous avons réalisé

aussi la voltammétrie cyclique de ces deux espèces. La différence de potentiel standard entre ces deux espèces est égale à 1 V.

Un test en microfluidique a été réalisé mais malheureusement, nous n'avons pas pu visualiser un écoulement laminaire à cause de faible contraste de couleur.

Nous avons essayé de faire varier le débit et voir son effet sur la tension de circuit ouvert afin de déterminer le maximum de tension qui normalement correspond à un écoulement symétrique et laminaire mais la tension est toujours faible de l'ordre de mV. Le problème de contraste n'a pas été résolu même après ajout de différents colorants à différentes concentrations.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les résultats sur la caractérisation physicochimique des milieux ioniques et également la caractérisation électrochimique des espèces électroactives dans ces milieux. Nous avons également présenté les résultats de caractérisations électriques des batteries redox-flow sans membrane en utilisant ces milieux électrolytiques et espèces électroactives. Les conclusions de ce chapitre sont les suivantes.

En ce qui concerne l'influence du milieu ionique sur la solubilité des oxydes et des complexes métalliques :

- Une solubilité très faible de l'ordre du mM a été obtenue pour les trois LI purs ($C_2mimTFSI$, $C_2(OH)mimTFSI$ et NEA),
- L'ajout de GBL n'a pas amélioré la solubilité par rapport aux LI purs.

Pour la solubilité des composés organiques dans les liquides ioniques purs :

- Les composés organiques montrent une solubilité plus élevée par rapport aux complexes et aux oxydes métalliques. Le Tempo est le plus soluble parmi les composés organiques étudiés,
- La fonction OH permet d'améliorer de façon notable la solubilité des composés organique,
- La solubilité des composés organiques a été améliorée par l'ajout du GBL.

Pour les caractérisations électrochimiques des espèces électroactives dans les milieux ioniques, nous avons utilisé la voltammétrie cyclique afin d'étudier la cinétique des différents couples

redox et par spectroscopie d'impédance électrochimique pour déterminer les paramètres cinétiques (k_0 , D). Nous pouvons résumer ces résultats par ces quelques conclusions :

- Le transfert de masse pour les quatre espèces électroactives est contrôlé par la diffusion dans les milieux ioniques utilisés.
- Le FeCl_2 , l'Alizarine et la Quinone ont un comportement quasi-réversible dans les trois LI purs et dans leurs mélanges avec le GBL.
- Les potentiels standard des différentes espèces électroactives diffèrent d'un LI à l'autre et l'ajout du GBL n'a pas d'influence notable sur ces potentiels.
- Les coefficients de diffusion et la constante cinétique des quatre espèces électroactives dépendent de la viscosité du milieu ionique et augmentent avec la fraction molaire de GBL.

En ce qui concerne les caractérisations électriques des batteries redox-flow en puce microfluidique, nous avons démontré qu'il était possible de construire une batterie redox-flow sans membrane en utilisant des LI et leur mélange avec un solvant moléculaire. En particulier, quelques conclusions peuvent être tirées de cette partie :

- Grâce aux cellules utilisées et la viscosité des milieux ioniques, un écoulement laminaire et symétrique a été obtenu pour le système Fe /Q
- La puissance maximale ainsi que la tension de circuit ouvert augmente avec le débit,
- Les performances des batteries dépendent de la nature du LI, le NEA présente les meilleures performances,
- L'ajout de GBL améliore la puissance de batterie,
- L'utilisation d'électrodes d'or sur un substrat de verre a permis d'obtenir des cellules fonctionnelles malgré leur faible puissance et densité de courant à cause de la géométrie et la faible surface d'électrode.

Enfin, les mélanges eutectiques peuvent être une bonne alternative aux LI car ils permettent une solubilisation plus importantes des espèces électroactives à base d'ions métalliques.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail est de montrer la faisabilité d'une batterie redox-flow sans membrane en utilisant un électrolyte à base de liquides ioniques. Comme la famille des liquides ioniques est vaste, leurs propriétés physicochimiques dépendent grandement de la nature de l'anion ou du cation. Nous avons donc sélectionné dans un premier temps des LI appartenant aux deux grandes familles : les protiques et les non protiques. Comme représentant des LI protiques, nous avons choisi le NEA car il a une viscosité peu élevée (relativement aux autres LI) et une conductivité importante. C'est un LI hydrophile. Les représentants des LI aprotiques que nous avons sélectionnés sont de la famille des 1-alkyl-3-méthylimidazoliums associés à l'anion TFSI qui leur confère un caractère hydrophobe. Ainsi, le C₂mimTFSI a été le LI de référence puisque dans la littérature on le retrouve très souvent cité comme électrolyte pour les applications en électrochimie, il est peu visqueux et sa conductivité est raisonnable mais inférieure à celle du NEA. Le second LI aprotique est le C₂(OH)mimTFSI qui diffère du précédent par un groupement hydroxyle (OH) présent sur la chaîne alkyle. Afin de contrôler les propriétés physicochimiques, ces trois LI ont été synthétisés et caractérisés au laboratoire. La plupart des LI sont coûteux notamment ceux à base d'imidazolium. Leur synthèse peut être plus ou moins compliquée et chronophage. Les LI sont souvent aussi très visqueux. Un moyen pour réduire cette viscosité est d'ajouter un solvant moléculaire. Nous avons choisi le γ -butyrolactone, GBL, car il est peu visqueux et se mélange en toute proportion avec les trois LI sélectionnés. Actuellement, il existe dans la littérature un engouement pour une nouvelle classe de solvants : les solvants eutectiques profonds (DES) qui sont considérés comme une alternative économique et verte au remplacement des solvants traditionnels mais aussi des liquides ioniques. Nous nous sommes donc également intéressés à ces DES hydrophile en étudiant un DES décrit dans la littérature (l'éthaline) et un DES hydrophobe à base de menthol que nous avons préparé en nous inspirant des travaux de Florindo et al.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé les trois LI purs afin de contrôler leur qualité. Les propriétés physicochimiques (masse volumique, viscosité, conductivité) ont été mesurées en fonction de la température. L'influence de l'ajout du GBL sur ces propriétés a été étudiée en préparant différents mélanges LI-GBL pour les trois LI. Nous avons montré que l'ajout du GBL permet de diminuer de manière significative la viscosité du milieu ionique et d'améliorer la conductivité électrique pour les LI aprotiques. Nous avons également examiné les propriétés

électrochimiques des LI et de leurs mélanges avec le GBL, en déterminant la fenêtre électrochimique et en étudiant le comportement d'une molécule-sonde de référence, le ferrocène-méthanol. Nous avons comparé aussi les propriétés physicochimiques des deux mélanges eutectiques à celles d'un des LI.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de deux électrolytes (anolyte et catholyte) en préparant des solutions à base d'un des divers milieux ioniques étudiés dans lesquels ont été solubilisés une espèce électroactive. Le choix des espèces électroactives est primordiale pour assurer une différence de potentiel intéressant. Nous avons donc étudié différents couples redox ayant une bonne solubilité dans les différents milieux ioniques envisagés et dont les potentiels standard sont suffisamment éloignés les uns des autres pour que la différence de potentiel à circuit ouvert soit la plus élevée possible. Nous avons trouvé que les oxydes et les complexes métalliques possédaient une très faible solubilité de l'ordre de la millimole par litre dans les différents milieux ioniques. Nous nous sommes donc tournés vers les composés organiques (Quinone, Alizarine, Tempo). Ces derniers peuvent être solubilisés dans les milieux ioniques en quantité bien plus élevée, par exemple le Tempo a une solubilité de 2,5M dans les trois liquides ioniques. La solubilité des espèces électroactives organiques sont plus solubles dans le $C_2(OH)mimTFSI$ que le $C_2mimTFSI$. L'ajout de la fonction OH permet d'améliorer de façon significative la solubilité des composés organiques.

Nous avons montré aussi que l'ajout du GBL permettait d'améliorer la solubilité des espèces électroactives.

Des caractérisations électrochimiques des électrolytes (milieux ioniques + espèces électroactives) ont été effectuées par voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces mesures ont montré que $FeCl_2$, l'alizarine et la quinone ont un comportement quasi-réversible dans les trois LI purs et leurs mélanges avec le GBL et le Tempo montre un comportement réversible.

Des mesures électriques des différentes cellules microfluidiques ont été effectuées afin d'examiner l'influence du débit, de la nature du LI et de l'ajout du GBL sur les performances (potentiel à circuit ouvert et puissance maximale) de ces cellules. Ces mesures ont montré que la puissance maximale varie de 30 à 40 $\mu W.cm^{-2}$ lorsque le débit total est multiplié par deux,

en variant de 10 à 20 $\mu\text{L min}^{-1}$. Les faibles performances de ces cellules s'expliquent par une géométrie inadaptée des électrodes conduisant à d'importantes limitations diffusives. Nous avons montré aussi que le NEA montre les meilleures performances grâce à sa conductivité élevée. L'ajout du GBL dans le NEA (avec $x_{\text{LI}}=0,5$) améliore la puissance de la batterie redox-flow qui passe de 40 à 55 $\mu\text{W.cm}^{-2}$.

Enfin, nous avons également montré que les LI et leurs mélanges avec le GBL permettaient d'établir des écoulements co-laminaires dans les dispositifs microfluidiques.

Néanmoins, les cellules réalisées lors de cette étude possèdent toutes de faible performance par des raisons évoquées ci-dessus. Il serait intéressant dans le futur d'étudier d'autre type de LI afin d'augmenter la solubilité des espèces électroactives et par conséquent une batterie avec une densité de courant plus élevé. Nous pouvons aussi optimiser les performances de la cellule microfluidique en jouant sur la géométrie des électrodes ou sur la taille des canaux. En ce qui concerne les électrodes, les matériaux en carbone (papier, tissu, mousse, feutre...) peuvent être une piste judicieuse en raison de leur grande surface d'échange. Lorsque le carbone est très poreux, il est possible d'envisager des architectures d'électrodes de type 3D. Une autre piste qui peut être intéressante est d'utiliser les mélanges eutectiques à la place des LI car nous avons montré au cours de ce travail que ces milieux permettraient de solubiliser des quantités importantes des espèces électroactives.

Références bibliographiques

1. Ferrigno, R., et al., *Membraneless vanadium redox fuel cell using laminar flow*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(44): p. 12930-12931.
2. Weber, A.Z., et al., *Redox flow batteries: a review*. Journal of Applied Electrochemistry, 2011. **41**(10): p. 1137.
3. De Leon, C.P., et al., *Redox flow cells for energy conversion*. Journal of power sources, 2006. **160**(1): p. 716-732.
4. Shin, S.-H., S.-H. Yun, and S.-H. Moon, *A review of current developments in non-aqueous redox flow batteries: characterization of their membranes for design perspective*. Rsc Advances, 2013. **3**(24): p. 9095-9116.
5. Ejigu, A., P.A. Greatorex-Davies, and D.A. Walsh, *Room temperature ionic liquid electrolytes for redox flow batteries*. Electrochemistry Communications, 2015. **54**: p. 55-59.
6. Armand, M., et al., *Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future*, in *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*. 2011, World Scientific. p. 129-137.
7. Chakrabarti, M.H., et al., *Prospects of applying ionic liquids and deep eutectic solvents for renewable energy storage by means of redox flow batteries*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **30**: p. 254-270.
8. Galiński, M., A. Lewandowski, and I. Stepniak, *Ionic liquids as electrolytes*. Electrochimica acta, 2006. **51**(26): p. 5567-5580.
9. Lewandowski, A. and A. Świdorska-Mocek, *Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—an overview of electrochemical studies*. Journal of Power sources, 2009. **194**(2): p. 601-609.
10. Endres, F., A. Abbott, and D.R. MacFarlane, *Electrodeposition from ionic liquids*. 2017: John Wiley & Sons.
11. Abbott, A.P. and K.J. McKenzie, *Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. **8**(37): p. 4265-4279.
12. Han, D. and K.H. Row, *Recent applications of ionic liquids in separation technology*. Molecules, 2010. **15**(4): p. 2405-2426.
13. Paravannoor, A. and C.A. Augustine, *Interfacial properties of alloy anodes in combination with room temperature ionic liquid electrolytes: A review based on Li secondary batteries*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017. **805**: p. 98-109.
14. Hapiot, P. and C. Lagrost, *Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids*. Chemical Reviews, 2008. **108**(7): p. 2238-2264.
15. Wilkes, J.S., et al., *DIALKYLIMIDAZOLIUM CHLOROALUMINATE MELTS - A NEW CLASS OF ROOM-TEMPERATURE IONIC LIQUIDS FOR ELECTROCHEMISTRY, SPECTROSCOPY, AND SYNTHESIS*. Inorganic Chemistry, 1982. **21**(3): p. 1263-1264.

16. Wilkes, J.S. and M.J. Zaworotko, *AIR AND WATER STABLE 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM BASED IONIC LIQUIDS*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1992(13): p. 965-967.
17. Wasserscheid, P. and T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*. 2008: John Wiley & Sons.
18. Greaves, T.L. and C.J. Drummond, *Protic ionic liquids: properties and applications*. Chemical reviews, 2008. **108**(1): p. 206-237.
19. Wassink, B., D. Dreisinger, and J. Howard, *Solvent extraction separation of zinc and cadmium from nickel and cobalt using Aliquat 336, a strong base anion exchanger, in the chloride and thiocyanate forms*. Hydrometallurgy, 2000. **57**(3): p. 235-252.
20. Seki, S., et al., *Effects of cation and anion on physical properties of room-temperature ionic liquids*. Journal of Molecular Liquids, 2010. **152**(1-3): p. 9-13.
21. Regueira, T., L. Lugo, and J. Fernandez, *Influence of the pressure, temperature, cation and anion on the volumetric properties of ionic liquids: New experimental values for two salts*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2013. **58**: p. 440-448.
22. Sanchez, L.G., et al., *Density, viscosity, and surface tension of synthesis grade imidazolium, pyridinium, and pyrrolidinium based room temperature ionic liquids*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2009. **54**(10): p. 2803-2812.
23. Wei, D. and A. Ivaska, *Applications of ionic liquids in electrochemical sensors*. Analytica Chimica Acta, 2008. **607**(2): p. 126-135.
24. Angell, C.A., N. Byrne, and J.-P. Belieres, *Parallel developments in aprotic and protic ionic liquids: Physical chemistry and applications*. Accounts of chemical research, 2007. **40**(11): p. 1228-1236.
25. Chen, R. and R. Hempelmann, *Ionic liquid-mediated aqueous redox flow batteries for high voltage applications*. Electrochemistry Communications, 2016. **70**: p. 56-59.
26. Endres, F. and S.Z. El Abedin, *Air and water stable ionic liquids in physical chemistry*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. **8**(18): p. 2101-2116.
27. Schröder, U., et al., *Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2, 6-(S)-dimethylocten-2-yl] imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids*. New Journal of Chemistry, 2000. **24**(12): p. 1009-1015.
28. Zhang, J. and A.M. Bond, *Practical considerations associated with voltammetric studies in room temperature ionic liquids*. Analyst, 2005. **130**(8): p. 1132-1147.
29. Vogl, T., S. Menne, and A. Balducci, *Mixtures of protic ionic liquids and propylene carbonate as advanced electrolytes for lithium-ion batteries*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(45): p. 25014-25023.
30. Stettner, T., et al., *Mixtures of glyme and aprotic-protic ionic liquids as electrolytes for energy storage devices*. The Journal of Chemical Physics, 2018. **148**(19): p. 193825.
31. Vraneš, M., et al., *Density, excess properties, electrical conductivity and viscosity of 1-butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide+ γ -butyrolactone binary mixtures*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2014. **76**: p. 161-171.
32. Papović, S., et al., *Effect of the alkyl chain length on the electrical conductivity of six (imidazolium-based ionic liquids+ γ -butyrolactone) binary mixtures*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2016. **102**: p. 367-377.

33. Papović, S., et al., *Physicochemical and electrochemical characterisation of imidazolium based IL+ GBL mixtures as electrolytes for lithium-ion batteries*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017. **19**(41): p. 28139-28152.
34. Zarrougui, R., M. Dhahbi, and D. Lemordant, *Volumetric properties of ethylammonium nitrate+ γ -butyrolactone binary systems: solvation phenomena from density and Raman spectroscopy*. Journal of solution chemistry, 2010. **39**(10): p. 1531-1548.
35. Abbott, A.P., et al., *Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures*. Chemical Communications, 2003(1): p. 70-71.
36. Abbott, A.P., et al., *Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(29): p. 9142-9147.
37. Dursun, B. and B. Alboyaci, *The contribution of wind-hydro pumped storage systems in meeting Turkey's electric energy demand*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. **14**(7): p. 1979-1988.
38. Multon, B. and J.-M. Peter, *Le stockage de l'énergie électrique. Moyens et applications*. revue 3EI, 1996: p. pp. 59-64.
39. Cao, L., M. Skyllas-Kazacos, and D.-W. Wang, *Solar Redox Flow Batteries: Mechanism, Design, and Measurement*. Advanced Sustainable Systems, 2018. **2**(8-9).
40. Nguyen, T. and R.F. Savinell, *Flow batteries*. The Electrochemical Society Interface, 2010. **19**(3): p. 54-56.
41. Alotto, P., M. Guarnieri, and F. Moro, *Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **29**: p. 325-335.
42. Vanysek, P. and V. Novak, *Redox flow batteries as the means for energy storage*. Journal of Energy Storage, 2017. **13**: p. 435-441.
43. Darling, R.M., et al., *Pathways to low-cost electrochemical energy storage: a comparison of aqueous and nonaqueous flow batteries*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(11): p. 3459-3477.
44. Zhang, H., X. Li, and J. Zhang, *Redox Flow Batteries: Fundamentals and Applications*. 2017: CRC Press.
45. Wang, W., et al., *Recent progress in redox flow battery research and development*. Advanced Functional Materials, 2013. **23**(8): p. 970-986.
46. Thaller, L.H., *Electrically rechargeable redox flow cell*. 1976, Google Patents.
47. Skyllas-Kazacos, M., *Secondary batteries—flow systems/ vanadium redox-flow batteries*. 2009.
48. Leung, P., et al., *Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage*. Rsc Advances, 2012. **2**(27): p. 10125-10156.
49. Zhao, Y., et al., *A chemistry and material perspective on lithium redox flow batteries towards high-density electrical energy storage*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(22): p. 7968-7996.
50. Ulaganathan, M., et al., *Recent advancements in all-vanadium redox flow batteries*. Advanced Materials Interfaces, 2016. **3**(1): p. 1500309.

51. Roe, S., C. Menictas, and M. Skyllas-Kazacos, *A high energy density vanadium redox flow battery with 3 M vanadium electrolyte*. Journal of The Electrochemical Society, 2016. **163**(1): p. A5023-A5028.
52. Xue, F.-Q., et al., *Investigation on the electrode process of the Mn (II)/Mn (III) couple in redox flow battery*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(22): p. 6636-6642.
53. Vafiadis, H. and M. Skyllas-Kazacos, *Evaluation of membranes for the novel vanadium bromine redox flow cell*. Journal of Membrane Science, 2006. **279**(1-2): p. 394-402.
54. Liu, Y., X. Xia, and H. Liu, *Studies on cerium (Ce⁴⁺/Ce³⁺)–vanadium (V²⁺/V³⁺) redox flow cell—cyclic voltammogram response of Ce⁴⁺/Ce³⁺ redox couple in H₂SO₄ solution*. Journal of Power Sources, 2004. **130**(1-2): p. 299-305.
55. Wen, Y., et al., *Bifunctional redox flow battery: 2. V (iii)/V (ii)–l-cystine (O₂) system*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(20): p. 6018-6023.
56. Oury, A., *Accumulateurs au plomb-acide méthanesulfonique à circulation d'électrolyte pour les applications photovoltaïques et support des réseaux*. 2013, Université de Grenoble.
57. Menne, S., et al., *Protic ionic liquids as electrolytes for lithium-ion batteries*. Electrochemistry Communications, 2013. **31**: p. 39-41.
58. Liu, Q., et al., *Non-aqueous vanadium acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(12): p. 2312-2315.
59. Herr, T., et al., *1, 3-Dioxolane, tetrahydrofuran, acetylacetone and dimethyl sulfoxide as solvents for non-aqueous vanadium acetylacetonate redox-flow-batteries*. Electrochimica Acta, 2013. **113**: p. 127-133.
60. Schaltin, S., et al., *Towards an all-copper redox flow battery based on a copper-containing ionic liquid*. Chemical Communications, 2016. **52**(2): p. 414-417.
61. Teramoto, K., et al., *Studies on Metal Complexes as Active Materials in Redox-flow Battery Using Ionic Liquids as Electrolyte: Electrochemical Properties of [Fe (L) x][Tf₂N] 2 (L: Multidentate Ligands, x= 2 or 3) in 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis (Trifluoromethylsulfonyl) Imide,[BMI][Tf₂N]*. Electrochemistry, 2014. **82**(7): p. 566-572.
62. Chen, H., G. Cong, and Y.-C. Lu, *Recent progress in organic redox flow batteries: Active materials, electrolytes and membranes*. Journal of energy chemistry, 2018.
63. Huskinson, B., et al., *A metal-free organic–inorganic aqueous flow battery*. Nature, 2014. **505**(7482): p. 195.
64. Gomis-Berenguer, A., et al., *The electrochemistry of arylated anthraquinones in room temperature ionic liquids*. Journal of Physical Organic Chemistry, 2013. **26**(4): p. 367-375.
65. Lin, K., et al., *Alkaline quinone flow battery*. Science, 2015. **349**(6255): p. 1529-1532.
66. Navalpotro, P., et al., *A Membrane-Free Redox Flow Battery with Two Immiscible Redox Electrolytes*. Angewandte Chemie-International Edition, 2017. **56**(41): p. 12460-+.
67. Xu, Q., et al., *A deep eutectic solvent (DES) electrolyte-based vanadium-iron redox flow battery enabling higher specific capacity and improved thermal stability*. Electrochimica Acta, 2019. **293**: p. 426-431.

68. Whitesides, G.M., *The origins and the future of microfluidics*. Nature, 2006. **442**(7101): p. 368.
69. Reynolds, O., *XXIX. An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous, and of the law of resistance in parallel channels*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1883. **174**: p. 935-982.
70. Morrison, F.A., *An introduction to fluid mechanics*. 2013: Cambridge University Press.
71. Ajdari, A., *Steady flows in networks of microfluidic channels: building on the analogy with electrical circuits*. Comptes Rendus Physique, 2004. **5**(5): p. 539-546.
72. Bruus, H., *Theoretical microfluidics*. Vol. 18. 2008: Oxford university press Oxford.
73. Bamgbopa, M.O., et al., *Cyclable membraneless redox flow batteries based on immiscible liquid electrolytes: Demonstration with all-iron redox chemistry*. Electrochimica Acta, 2018. **267**: p. 41-50.
74. Bamgbopa, M.O., S. Almheiri, and H. Sun, *Prospects of recently developed membraneless cell designs for redox flow batteries*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **70**: p. 506-518.
75. Salloum, K.S. and J.D. Posner, *A membraneless microfluidic fuel cell stack*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(3): p. 1229-1234.
76. Braff, W.A., M.Z. Bazant, and C.R. Buie, *Membrane-less hydrogen bromine flow battery*. Nature Communications, 2013. **4**.
77. Kjeang, E., et al., *A microfluidic fuel cell with flow-through porous electrodes*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(12): p. 4000-4006.
78. Li, L., et al., *Vanadium microfluidic fuel cell with novel multi-layer flow-through porous electrodes: Model, simulations and experiments*. Applied energy, 2016. **177**: p. 729-739.
79. Kennedy, D.F., et al., *Evaluating protic ionic liquids as protein crystallization additives*. Crystal Growth & Design, 2011. **11**(5): p. 1777-1785.
80. Tariq, M., et al., *High-temperature surface tension and density measurements of 1-alkyl-3-methylimidazolium bistriflamide ionic liquids*. Fluid Phase Equilibria, 2010. **294**(1-2): p. 131-138.
81. Liu, Q.S., et al., *Density, dynamic viscosity, and electrical conductivity of two hydrophobic functionalized ionic liquids*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2015. **90**: p. 39-45.
82. Jacquemin, J., et al., *Prediction of ionic liquid properties. I. Volumetric properties as a function of temperature at 0.1 MPa*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2008. **53**(3): p. 716-726.
83. Litaeim, Y. and M. Dhahbi, *Measurements and correlation of viscosity and conductivity for the mixtures of ethylammonium nitrate with organic solvents*. Journal of Molecular Liquids, 2010. **155**(1): p. 42-50.
84. Glasstone, S., K. Laidler, and H. Eyring, *The theory of rate processes*. International chemical series. Mc Grawhill Co Inc. New York, 1941.

85. Dagousset, L., et al., *Ionic liquids and γ -butyrolactone mixtures as electrolytes for supercapacitors operating over extended temperature ranges*. RSC Advances, 2015. **5**(17): p. 13095-13101.
86. Ue, M., K. Ida, and S. Mori, *ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ORGANIC LIQUID ELECTROLYTES BASED ON QUATERNARY ONIUM SALTS FOR ELECTRICAL DOUBLE-LAYER CAPACITORS*. Journal of the Electrochemical Society, 1994. **141**(11): p. 2989-2996.
87. Papovic, S., et al., *A systematic study on physicochemical and transport properties of imidazolium-based ionic liquids with gamma-butyrolactone*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2018. **116**: p. 330-340.
88. Papović, S., et al., *A systematic study on physicochemical and transport properties of imidazolium-based ionic liquids with γ -butyrolactone*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2018. **116**: p. 330-340.
89. Papović, S., et al., *The effect of the alkyl chain length on physicochemical features of (ionic liquids+ γ -butyrolactone) binary mixtures*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2016. **99**: p. 1-10.
90. Papovic, S., et al., *Interactions of 1,2,3-trialkylimidazolium-based ionic liquids with gamma-butyrolactone*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2016. **101**: p. 260-269.
91. Li, J.-G., et al., *Densities and dynamic viscosities of the binary system (water+1-hexyl-3-methylimidazolium bromide) at different temperatures*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2010. **42**(7): p. 904-908.
92. Redlich, O. and A. Kister, *Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions*. Industrial & Engineering Chemistry, 1948. **40**(2): p. 345-348.
93. Stec, M., et al., *Densities, Excess Molar Volumes, and Thermal Expansion Coefficients of Aqueous Aminoethylethanolamine Solutions at Temperatures from 283.15 to 343.15 K*. Journal of Solution Chemistry, 2014. **43**(5): p. 959-971.
94. Jarosik, A., et al., *Conductivity of ionic liquids in mixtures*. Journal of Molecular Liquids, 2006. **123**(1): p. 43-50.
95. Chagnes, A., et al., *Ion transport theory of nonaqueous electrolytes. LiClO₄ in γ -butyrolactone: the quasi lattice approach*. Electrochimica Acta, 2001. **46**(12): p. 1783-1791.
96. Xu, W., E.I. Cooper, and C.A. Angell, *Ionic liquids: Ion mobilities, glass temperatures, and fragilities*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(25): p. 6170-6178.
97. Canongia Lopes, J.N., et al., *Polarity, Viscosity, and Ionic Conductivity of Liquid Mixtures Containing C(4)C(1)im Ntf(2) and a Molecular Component*. Journal of Physical Chemistry B, 2011. **115**(19): p. 6088-6099.
98. Angell, C.A., Y. Ansari, and Z. Zhao, *Ionic liquids: past, present and future*. Faraday discussions, 2012. **154**: p. 9-27.
99. Ohno, H., *Electrochemical aspects of ionic liquids*. 2005: John Wiley & Sons.
100. Zarrougui, R., M. Dhahbi, and D. Lemordan, *Electrochemical behaviour of iodine redox couples in aprotic and protic RTILs: 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis*

- (trifluoromethanesulfonyl) imide and ethylammonium nitrate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014. **717**: p. 189-195.
101. O'Mahony, A.M., et al., *Effect of water on the electrochemical window and potential limits of room-temperature ionic liquids*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2008. **53**(12): p. 2884-2891.
 102. Stockmann, T.J. and Z.F. Ding, *Electrochemical behaviour of ferrocenes in tributylmethylphosphonium methyl sulfate mixtures with water and 1,2-dichloroethane*. *Canadian Journal of Chemistry*, 2015. **93**(1): p. 13-21.
 103. Chen, L.C., et al., *Heated Indium Tin Oxide Cell for Studying Ionic Liquid-Mediated Electrochemiluminescence*. *Analytical Chemistry*, 2009. **81**(6): p. 2394-2398.
 104. Bard, A.J., et al., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Vol. 2. 1980: wiley New York.
 105. Lovelock, K.R., et al., *On the diffusion of ferrocenemethanol in room-temperature ionic liquids: an electrochemical study*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011. **13**(21): p. 10155-10164.
 106. Torriero, A.A.J., et al., *Physical and Electrochemical Properties of Thioether-Functionalized Ionic Liquids*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009. **113**(32): p. 11222-11231.
 107. Rogers, E.I., et al., *Voltammetric characterization of the ferrocene/ferrocenium and cobaltocenium/cobaltocene redox couples in RTILs*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008. **112**(7): p. 2729-2735.
 108. Huang, X.-J., et al., *The reduction of oxygen in various room temperature ionic liquids in the temperature range 293– 318 K: Exploring the applicability of the Stokes–Einstein relationship in room temperature ionic liquids*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009. **113**(26): p. 8953-8959.
 109. Miao, W., Z. Ding, and A.J. Bard, *Solution Viscosity Effects on the Heterogeneous Electron Transfer Kinetics of Ferrocenemethanol in Dimethyl Sulfoxide– Water Mixtures*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002. **106**(6): p. 1392-1398.
 110. Seibold, E. and L. Sutton, *Structure of ferrocene*. *The Journal of Chemical Physics*, 1955. **23**(10): p. 1967-1967.
 111. Florindo, C., L. Branco, and I. Marrucho, *Development of hydrophobic deep eutectic solvents for extraction of pesticides from aqueous environments*. *Fluid Phase Equilibria*, 2017. **448**: p. 135-142.
 112. Ribeiro, B.D., et al., *Menthol-based eutectic mixtures: hydrophobic low viscosity solvents*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015. **3**(10): p. 2469-2477.
 113. Chemat, F., et al., *Thermal and physical properties of (Choline chloride+ urea+ l-arginine) deep eutectic solvents*. *Journal of Molecular Liquids*, 2016. **218**: p. 301-308.
 114. Mjalli, F. and O. Ahmed, *Ethaline and Glyceline binary eutectic mixtures: characteristics and intermolecular interactions*. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2017. **12**(2): p. 313-320.
 115. Nikitina, V.A., R.R. Nazmutdinov, and G.A. Tsirlina, *Quinones electrochemistry in room-temperature ionic liquids*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010. **115**(4): p. 668-677.

116. Benziger, J.B., et al., *The power performance curve for engineering analysis of fuel cells*. Journal of Power Sources, 2006. **155**(2): p. 272-285.
117. Amatore, C., et al., *Theory and Experiments of Transport at Channel Microband Electrodes Under Laminar Flow. 3. Electrochemical Detection at Electrode Arrays under Steady State*. Analytical Chemistry, 2010. **82**(6): p. 2434-2440.
118. Amatore, C., et al., *Theory and experiments of transport at channel microband electrodes under laminar flows. 1. Steady-state regimes at a single electrode*. Analytical chemistry, 2007. **79**(22): p. 8502-8510.
119. Liu, Q.-S., et al., *Density, dynamic viscosity, and electrical conductivity of two hydrophobic functionalized ionic liquids*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2015. **90**: p. 39-45.
120. Sakhaeinia, H., et al., *Solubility of H₂S in 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium ionic liquids with different anions*. Fluid Phase Equilibria, 2010. **298**(2): p. 303-309.
121. Zarrougui, R., M. Dhahbi, and D. Lemordan, *Electrochemical behaviour of iodine redox couples in aprotic and protic RTILs: 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and ethylammonium nitrate*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014. **717**: p. 189-195.
122. Greaves, T.L., et al., *Protic ionic liquids: Solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(45): p. 22479-22487.
123. Barrosse-Antle, L., et al., *Voltammetry in room temperature ionic liquids: comparisons and contrasts with conventional electrochemical solvents*. Chemistry—An Asian Journal, 2010. **5**(2): p. 202-230.

Annexes

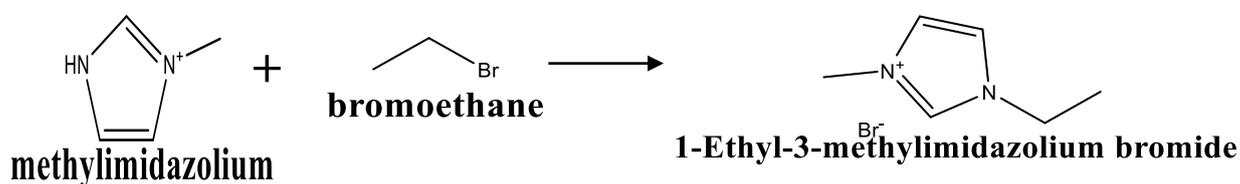
Annexe 1

Synthèse du (NEA)

Cette réaction est donc réalisée à froid dans une cellule à double parois thermostatée (-9°C) sous agitation magnétique, on prend soin de vérifier qu'à la fin de la réaction le mélange présente un excès de base. Ce dernier est ensuite éliminé à l'évaporateur rotatif. La solution obtenue est alors constituée du NEA et d'eau provenant des solutions initiales d'acide et de base, elle est alors congelée à l'azote liquide puis passer au lyophilisateur (LABOLOGIC Freeze Dryer -90°C). Ce dernier, atteint des pressions et des températures très basses (de l'ordre de 40 mmtorr et -88°C) afin d'enlever toutes les traces d'eau. Cette action est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que la quantité d'eau, mesurée par le titrateur Karl Fisher, ne dépasse pas 50 à 100 ppm selon le LI.

Synthèse du C₂mimTFSI

La synthèse du C₂mimTFSI se fait en deux étapes. La première étape est la réaction de quaternisation du 1-méthylimidazole avec un excès de bromoéthane avec un rapport molaire de 1 : 1,1 dans l'acétate d'éthyle selon la réaction suivante :



Réaction de quaternisation

.La réaction se fait à l'aide d'un montage à reflux à 60°C pendant 24 heures. Un sel solide de couleur blanche est obtenu. Il s'agit du 1-ethyl-3méthylimidazolium bromide, C₂mimBr. L'acétate d'éthyle est éliminé par filtration sous à vide

Annexe 2

<u>T (K)</u>	<u>NEA</u>		<u>C₂mimTFSI</u>		<u>C₂OHmimTFSI</u>	
ρ (gcm⁻³)	exp	lit	exp	lit	exp	lit
293,15	1,21244		1,52131	1,496319[90],	1,5755	1,5786[119]
298,15	1,21111	1,2102[5] ,1,22[6]	1,51619	1,491469[4],1,57542[7]	1,57056	1,5737[119]
303,15	1,20801	1,2058[5]	1,51109	1,486671[4],1,57024[7]	1,56565	1,5688[119],1,5894[120]
308,15	1,20449	1,2013[5]	1,50616	1,481872[4], 1,56507[7]	1,56073	1,5639[119],1,5842[120]
313,15	1,20188	1,1969[5]	1,50097	1,477092 [4], 1,56977[7]]	1,55583	1,5591[119], 1,5789[120]
318,15	1,19886	1,1925[5]	1,49544	1,472322[4], 1,55449[7]	1,55095	1,5542[119],1,574,2[120]
323,15	1,19586	1,188[5]	1,49094	1,46756[4],1,54434[7]	1,54608	1,5494[119] , 1,5687[120]
328,15	1,19288		1,48597	-	1,54122	1,5446[119] ,1,563,7[120]
333,15	1,18992		1,48104	-	1,53638	1,5398[119] ,1,558,7[120]
η (mPas,s)	exp	lit	exp	lit	exp	lit
293,15	39,281		36,46	34[123]	109,7	114,1[81]
298,15	32,992	40,60[121] 32[122]	30,43	39,43[88]	82,926	86,89[81]
303,15	28,058		25,73	32,51[88]57,02[90]	64,106	67,66[81]
308,15	24,071		22,03	27,47[88],46,60[90]	51,042	53,88[81]
313,15	20,93		19,05	23,43[88]38,62[90]	41,183	43,52[81]
318,15	18,337		16,65	20,25[88]32,33[90]	33,775	35,85[81]
323,15	16,156		14,65	17,72[88]27,06[90]	28,164	29,83[81]
328,15	14,289		12,93		23,758	25,20[81]
333,15	12,753		11,39		20,315	21,52[81]
σ (mS,cm⁻¹)	exp	lit	exp	lit	exp	lit
293,15	20,136	23,28[121]	4,7615	8,8[123]	2,136	2,37[81]
298,15	23,56	26,9[122]	5,7	7,74[88] 8,8 [8]	2,69	3,05[81]
303,15	28,0719		6,6933	9,15[88]	3,2967	3,87[81]
308,15	32,635		7,686	10,57[88]	4,0992	4,81[81]
313,15	37,639		8,7115	11,98[88]	4,9875	5,89[81]
318,15	42,48		9,792	13,52[88]	5,9616	7,04[81]
323,15	48,825		10,881	15,14[88]	7,0835	8,30[81]
328,15	53,4686		12,0848		8,2004	9,67[81]
333,15	59,3658		13,6113		9,3279	11,12[81]

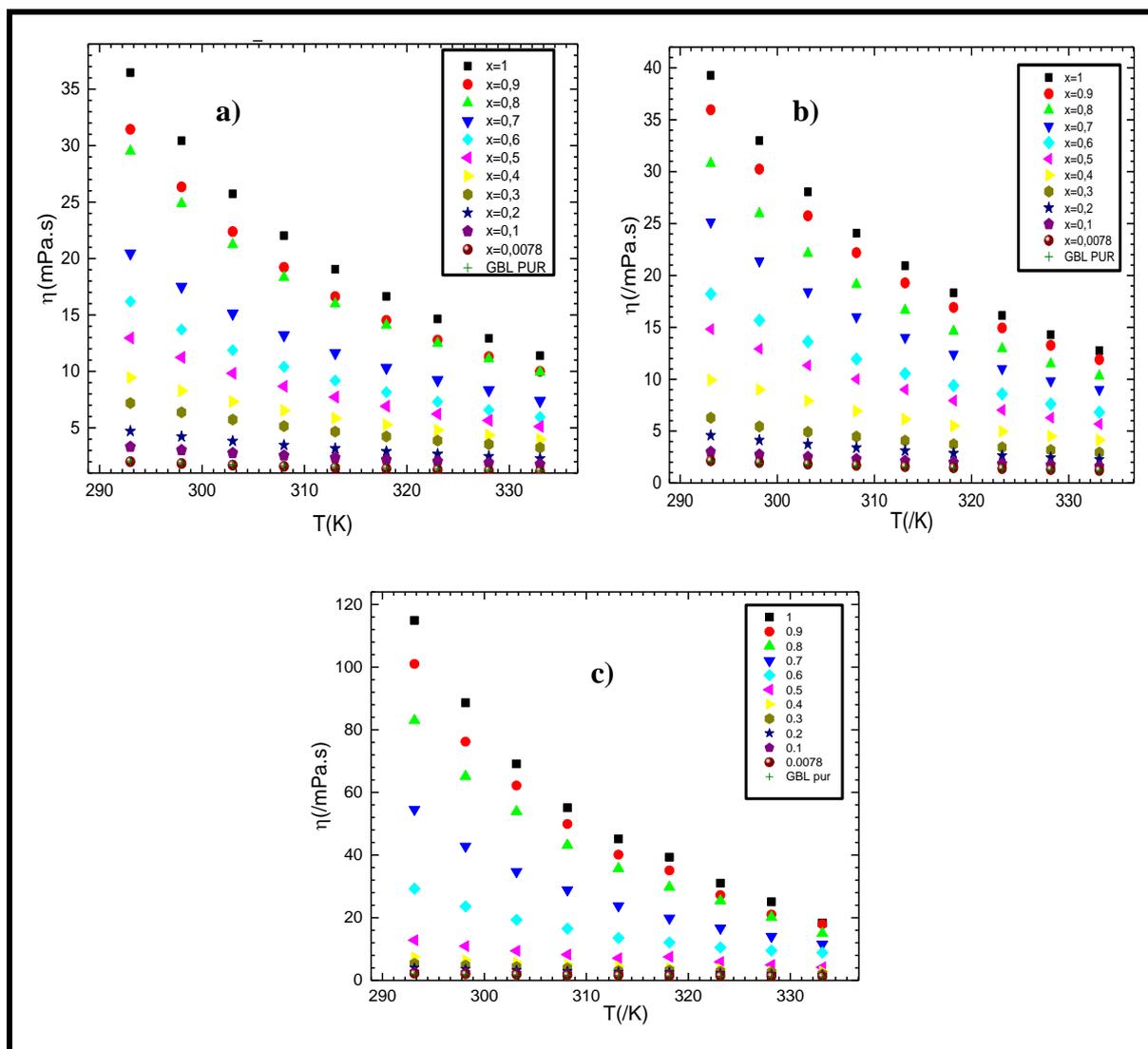


Figure 1 : Variation de la viscosité des mélanges : $C_2mimTFSI - GBL$ (a), $NEA - GBL$ (b), $C_2(OH)mimTFSI - GBL$ (c) en fonction de la température

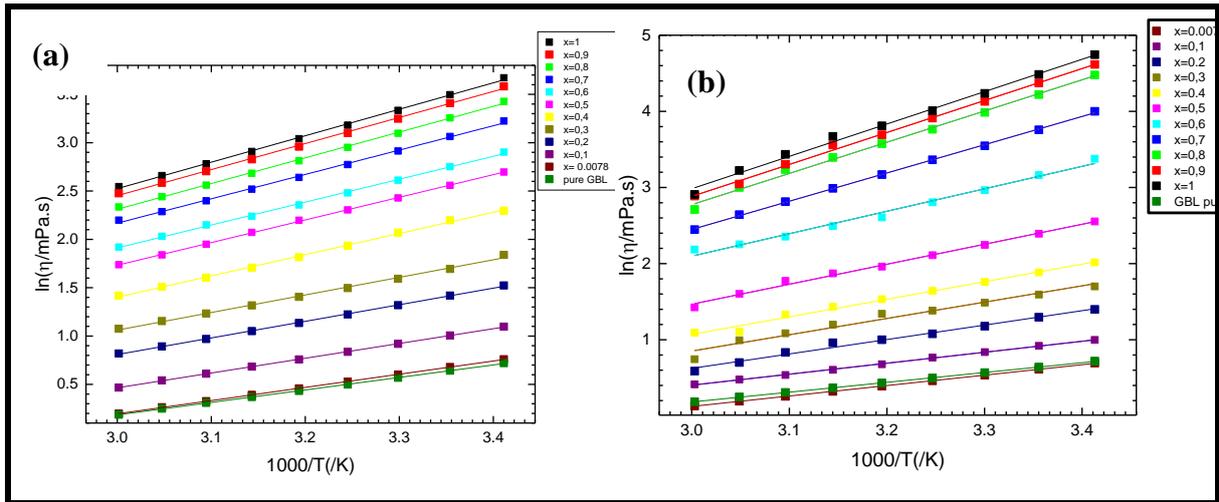


Figure 2 : Vérification de la loi d'Arrhenius de la viscosité pour le $\text{NEA}_x - \text{GBL}_{1-x}$ (a),
 $\text{C}_2(\text{OH})\text{mimTFSI}_x - \text{GBL}_{1-x}$ (b)

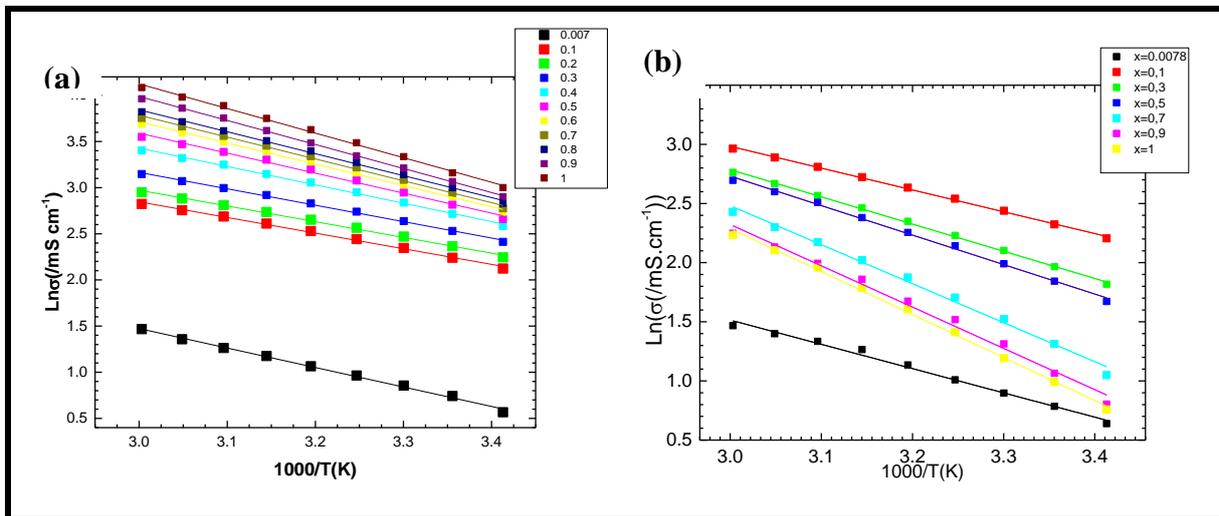


Figure 3 : Vérification de la loi d'Arrhenius de la conductivité pour le $\text{NEA}_x - \text{GBL}_{1-x}$ (a),
 $\text{C}_2(\text{OH})\text{mimTFSI}_x - \text{GBL}_{1-x}$ (b)

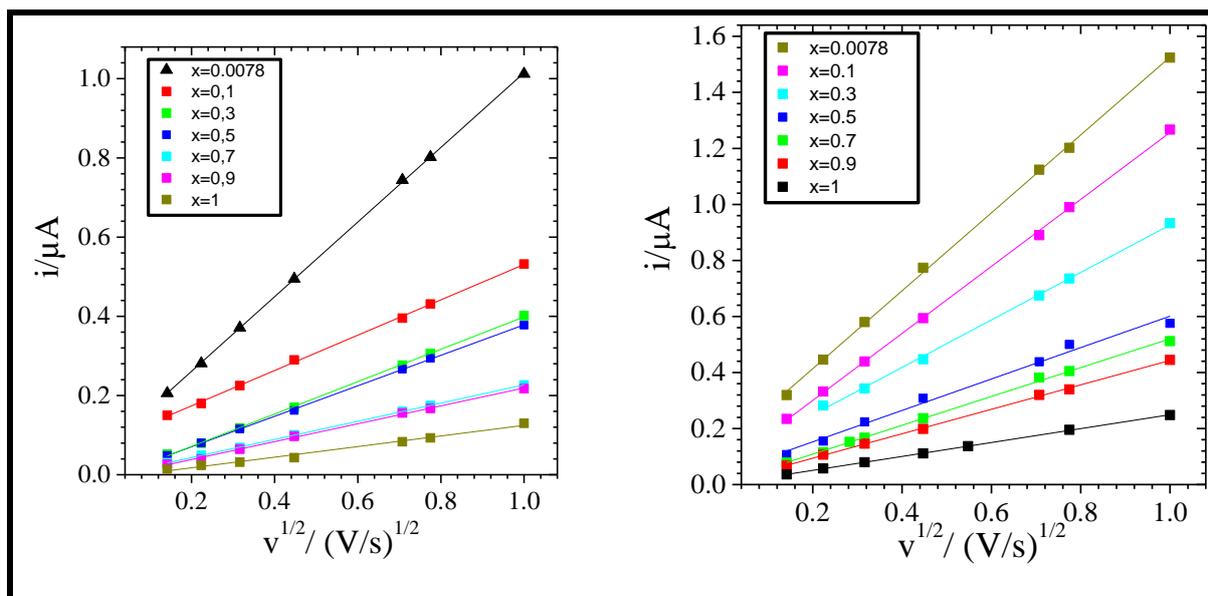


Figure 4 : Variation de l'intensité de courante fonction de la vitesse de la balayage (a)
 $C_2(OH)mimTFSI, NEA-GBL(b)$

Tableau 2 : les paramètres d'ajustement de la viscosité d'excès de mélange NEA_x-GBL_{1-x}

T(K)	Intercept	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄
293,15	-0,00193	-28,45826	-0,33938	99,29728	-70,44988
298,15	-2,82109,10 ⁻⁴	-23,3665	0,12912	80,28043	-56,96842
303,15	0,12409	-20,12902	4,9141	58,72129	43,57103
308,15	0,00414	-16,76757	4,31917	49,98868	-37,49472
313,15	0,00848	-14,8843	8,12152	34,86321	-28,0666
318,15	0,00403	-12,61875	6,30979	31,30294	-24,9654
323,15	0,00548	-11,12016	6,80179	25,43162	-21,10235
328,15	-0,00397	-9,16553	3,94753	24,96964	-19,71541
333,15	-0,00416	-7,75816	1,63928	25,89114	-19,75991

Tableau 3 : les paramètres d'ajustement de la viscosité d'excès de mélange $C_2mimTFSI_x-GBL_{1-x}$

T(K)	Intercept	B₁	B₂	B₃	B₄	B₅
293,15	0,02759	-28,22398	62,8126	-151,11912	215,44238	-98,90865
298,15	2,51748.10 ⁻⁴	-21,31362	45,66378	-124,47048	194,37821	-94,30128
303,15	-0,03535	-15,67559	33,05995	-119,07001	218,80587	-117,33494
308,15	-0,14715	-12,83179	27,79353	-97,73026	178,68517	-95,98397
313,15	0,00851	-12,32261	28,44666	-66,72137	94,00036	-43,42147
318,15	-0,04453	-7,01394	-9,49353	25,71492	2,52914	-11,89744
323,15	-0,0206	-5,92771	9,65216	-35,93223	80,27018	-48,2484
328,15	-0,00279	-5,30936	7,57889	-15,37882	29,44092	-16,37019

Tableau 4 : les paramètres d'ajustement de la viscosité d'excès de mélange $C_2(OH)mimTFSI_x-GBL_{1-x}$

T(K)	Intercept	B₁	B₂	B₃	B₄	B₅
293,15	-0,47478	-73,77564	-154,18896	-83,44056	1059,6049	-748,61538
298,15	-0,45757	-44,21789	-229,90613	297,16933	355,00189	-378,49679
303,15	-0,30018	-43,07885	-77,137	-121,62429	764,36174	-522,92628
308,15	-0,2552	-29,96559	-100,87504	39,98798	432,49199	-341,90705
313,15	-0,33775	-19,86625	-125,86812	171,35126	179,48798	-205,28365
318,15	-0,20265	-27,31515	-19,98983	-77,99086	372,80048	-247,55609
323,15	-0,17843	-11,08073	-104,71985	193,14911	12,20644	-89,79167
328,15	-0,21409	2,90702	-202,08926	537,03104	-472,07525	134,07532
333,15	-0,06504	-4,04911	-94,37834	244,40573	-162,01646	16,11218

Annexe 3

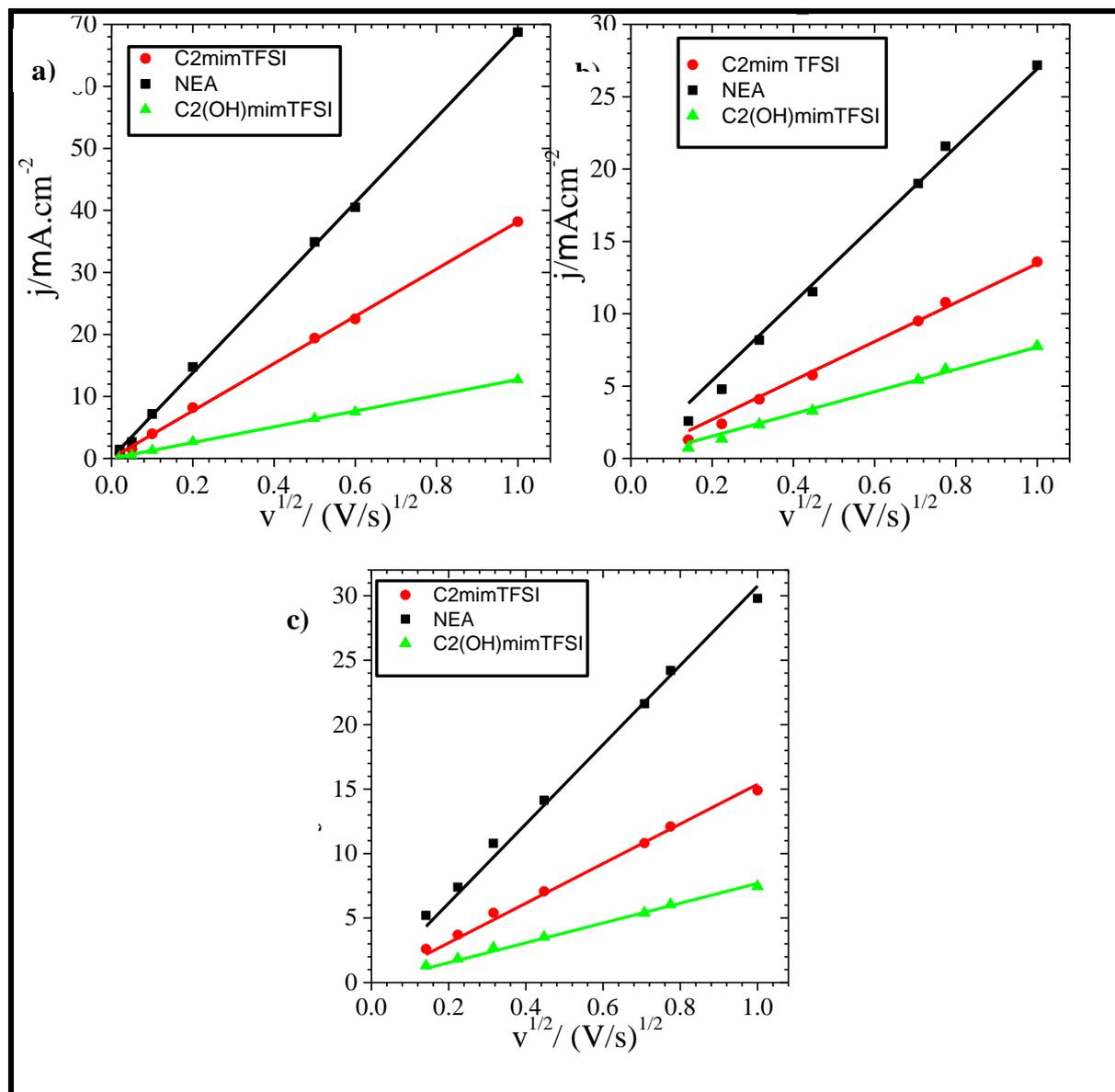


Figure 1 : Variation de la densité de courant en fonction de racine carrée de la vitesse de balayage du Quinone (0.35M) (a), Fe Cl₂ (0.1M) (b), Alizarine (0.1M) (c) dans les différents LI purs

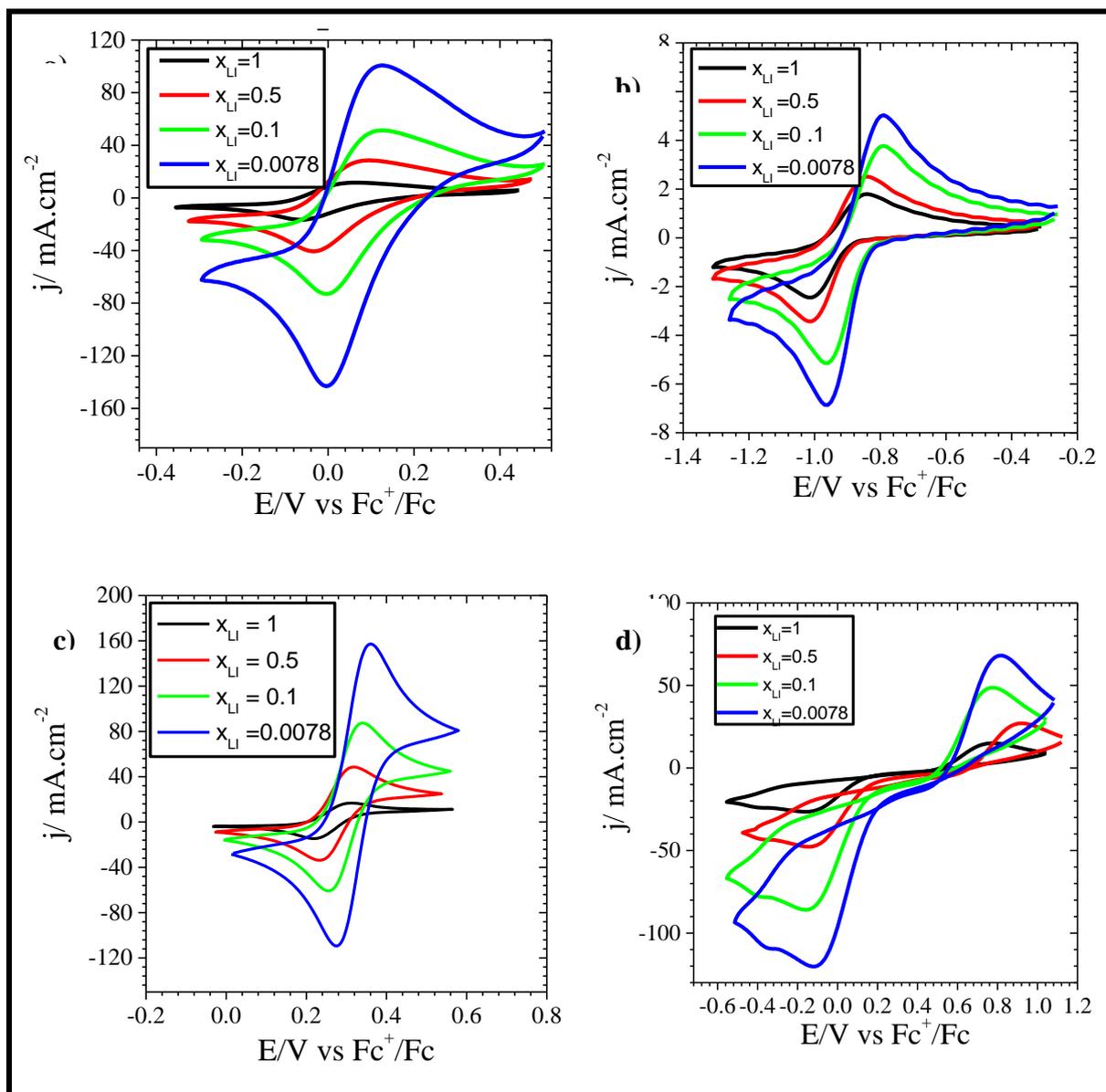


Figure 2 : Effet de l'ajout du solvant moléculaire sur la voltammétrie cyclique du FeCl_2 (0,1M) (a), Alizarine (0,1M) (b), Tempo (2,5 M) (c) et quinone (0,35M) (d) à 200mVs^{-1} sur une électrode d'or ($D=200\mu\text{m}$). Les courbes dans les encarts représentent la variation de la densité de courant en fonction de la fraction molaire de NEA

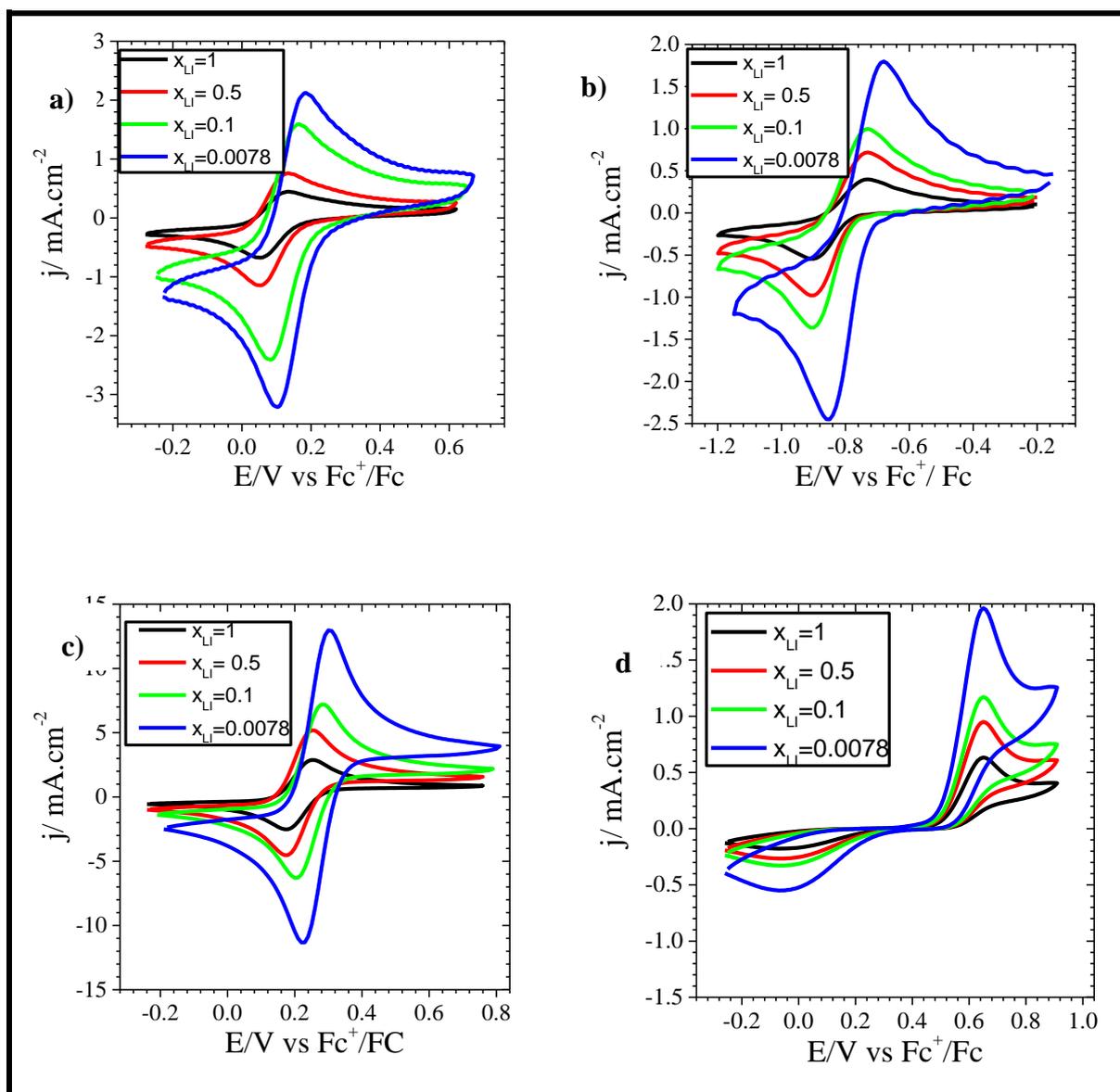


Figure 3 : Effet de l'ajout du solvant moléculaire sur la voltammétrie cyclique du FeCl_2 (0,1M) (a), Alizarine (0,1M) (b), Tempo (2,5 M) (c) et quinone (0,35M) (d) à 200mVs^{-1} sur une électrode d'or ($D=200\mu\text{m}$). Les courbes dans les encarts représentent la variation de la densité de courant en fonction de la fraction molaire de $\text{C}_2(\text{OH})\text{mimTFSI}$

Titre : Développement d'une microbatterie redox – flow en milieu liquide ionique

Résumé

L'objectif de cette thèse est de développer une microbatterie redox-flow sans membrane en utilisant les liquides ioniques (LI) comme électrolytes. De par leurs propriétés, les LI sont de bons candidats pour des applications liées au stockage de l'énergie. Cependant, ils sont très sensibles à l'humidité, coûteux, relativement difficiles à synthétiser et pour certains, visqueux rendant leur utilisation au niveau industriel difficile. Un moyen de contourner ces inconvénients consiste à mélanger le LI avec un solvant moléculaire. Dans ce travail, nous avons déterminé les propriétés électrochimiques des deux LI aprotiques et hydrophobes appartenant à la famille du bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-alkyl-3-méthylimidazolium et un LI protique et hydrophile, le nitrate d'éthylammonium (NEA). Nous avons aussi étudié l'influence de l'ajout d'un solvant moléculaire (la γ -butyrolactone, GBL) sur les propriétés physicochimiques des mélanges. Nous nous sommes également intéressés aux propriétés physicochimiques de deux mélanges eutectiques : l'éthaline et le DES-Menthol que nous avons comparé au LI le plus fréquemment utilisés dans les applications liées à l'énergie. Les propriétés électrochimiques de ces LI et de leurs mélanges avec le GBL ont été étudiées en présence de différents couples redox afin de choisir les meilleurs couples pour l'élaboration d'une batterie. Des caractérisations électriques de différentes microbatteries redox-flow sans membrane ont été réalisées en utilisant ces milieux électrolytiques et espèces électroactives.

Mots-clés : DES, liquides ioniques, mélanges, microfluidique, redox-flow.

Abstract

The objective of this thesis is to develop a membraneless redox-flow microbattery using ionic liquids (ILs) as electrolytes. Due to their properties, they are well suited for applications related to energy storage. However, they are very sensitive to moisture, expensive, difficult to synthesize and viscous, making their use at an industrial level difficult. A way of overcoming these drawbacks is to mix the IL with a molecular solvent. In this work, we have studied the electrochemical properties of two aprotic and hydrophobic ILs belonging to 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide family and a protic and hydrophilic IL, ethylammonium nitrate (EAN). We have also studied the influence of molecular solvent (γ -butyrolactone, GBL) addition on the physicochemical properties of the mixtures. Physicochemical properties of two eutectic mixtures: ethaline and Menthol-based DES were investigated in order to compare them with an IL commonly used in electrochemical applications. Electrochemical properties of these ILs and their mixtures with GBL had been studied in the presence of different redox couples in order to select two couples to be tested in a microfluidic cell. Electrical characterizations of different membraneless redox-flow batteries have been carried out using these electrolytic media and electroactive species.

Keywords : DES , ionic liquids, mixtures, microfluidic, redox-flow.