

# THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE NANTES

ECOLE DOCTORALE N° 596

*Matière, Molécules, Matériaux*

Spécialité : Chimie des Matériaux

Par

**Angélique MARIE**

**Liquides ioniques aprotiques et protiques :  
effets d'interface dans les ionogels à base de silice**

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 21 Septembre 2020

Unité de recherche : Institut des Matériaux Jean Rouxel

## Rapporteurs avant soutenance :

Margarida COSTA GOMES  
Cédric CARTERET

Directrice de Recherche, CNRS UMR 5182 - Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon  
Professeur des Universités, Université de Lorraine, Nancy

## Composition du Jury :

Président : Thierry BROUSSE  
Examineurs : Anne GALARNEAU  
Sophie QUILLARD  
Andrea BALDUCCI  
Dir. de thèse : Jean LE BIDEAU  
Co-enc. de thèse : Maxime BAYLE

Professeur des Universités, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes  
Directrice de Recherche, Institut Charles Gerhardt, Montpellier  
Maître de Conférences, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes  
Professeur des Universités, Université Friedrich-Schiller, Jena  
Professeur des Universités, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes  
Maître de Conférences, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes

## Invité

Bernard HUMBERT Professeur des Universités, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes







## Remerciements

Je tiens en tout premier lieu à exprimer ma plus grande reconnaissance à mon directeur de thèse, Jean Le Bideau, Professeur à l'Université de Nantes, qui m'a donné l'opportunité de travailler sur ce projet de recherche portant sur les liquides ioniques confinés et qui m'a transmis les bagages scientifiques qui m'ont permis d'avancer. Je le remercie également de m'avoir fait bénéficier des collaborations qu'il a mises en place avec l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) et l'Université Friedrich Schiller (Allemagne), qui nous ont permis d'étudier à la fois des matrices de silice et les liquides ioniques originaux.

Je remercie sincèrement mon encadrant de thèse, Maxime Bayle, Maître de conférence à l'Université de Nantes, d'avoir bien voulu passer du côté obscur de la Force pour encadrer cette thèse de *Chimie*, ainsi que pour sa présence et sa disponibilité tout au long de ces trois ans et son aide lors des acquisitions et des décompositions des spectres Raman.

Je remercie également profondément Bernard Humbert, Professeur à l'Université de Nantes, mon encadrant non-officiel mais tout autant essentiel, pour son intérêt et son implication dans mon sujet de recherche, qui ont conduit en particulier aux décompositions de spectres Raman par la méthode BPSS apparaissant dans ce manuscrit.

Je les remercie tous les trois pour leur bienveillance et leurs encouragements, ainsi que pour leurs bons conseils, notamment en matière de confiance en soi et de prise de parole en public.

J'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble du Jury, pour avoir accepté d'examiner ma thèse, ainsi que pour leurs questions et leurs remarques enrichissantes, avant et pendant la soutenance. Je remercie vivement Margarida Costa Gomes, Directrice de Recherche à l'ENS de Lyon, et Cédric Carteret, Professeur à l'Université de Lorraine, d'avoir accepté d'être les rapporteurs ma thèse. Je remercie également Thierry Brousse, Professeur à l'Université de Nantes d'avoir accepté de présider le Jury, Anne Galarneau, Directrice de Recherche à l'Université de Montpellier, Andrea Balducci, Professeur à l'Université Friedrich Schiller (Allemagne) et Sophie Quillard, Maître de conférence de l'Université de Nantes d'avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse.

L'étude systématique de l'impact du diamètre des mésopores des matrices de silice sur les propriétés des liquides ioniques confinés, a pu être réalisée grâce à une collaboration avec Anne Galarneau, ainsi

que Bilel Saïd, que je remercie tous deux pour la synthèse et la caractérisation des monolithes de silices à porosité hiérarchique contrôlée, ainsi que pour leur intérêt pour ce projet de recherche.

Likewise, the study of the impact of confinement on protic ionic liquids is the result of a collaboration with Andrea Balducci, with the help of Timo Stettner, whom I would like to thank for the synthesis and characterization of the protic ionic liquid PyrH4 TFSI and all the interesting discussions.

Je tiens à remercier également toutes les personnes qui m'ont formée ou aidée pour l'acquisition des données. Jean-Yves Mevellec pour les spectroscopies Raman et IR, Stéphane Grolleau pour la DSC et les mesures de porosimétrie, Patrick Soudant pour l'utilisation des VMP, Nicolas Stephant pour l'imagerie MEB et Françoise Lari et Elodie Grange pour l'aide au labo.

Un très grand merci, Bouchra, pour ton aide précieuse au démarrage de la thèse, en particulier pour m'avoir formée sur des manip diverses, et surtout pour ta gentillesse. Je te souhaite le meilleur, et que tous tes projets aboutissent.

Je remercie également chaleureusement tous les membres permanents et non-permanents de l'équipe PMN que j'ai côtoyés durant trois ans et demi (voir plus, pour ceux que j'ai eu la chance d'avoir en enseignement), pendant mon stage de Master 2 d'abord et pendant la thèse ensuite, pour leur accueil et pour la bonne ambiance de travail.

Je voudrais remercier tous les collègues avec qui j'ai partagé de si bons moments tout au long de ces trois ans. En particulier le duo légendaire, Thibaud-à-la-carte (*il est où ?*) et Thomas-sans-permis, pour les nombreux moments de rigolade, malgré votre attrait un peu trop limité pour la 1,3,7-triméthyl-1H-purine-2,6(3H,7H)-dione et un peu trop fort pour la  $\omega$ . Ainsi que Hilel, le petit rayon de soleil qui apparait de temps en temps à l'IMN, toujours avec la pêche, et Zohra, avec qui j'ai adoré passer mes pauses (café, évidemment). どうもありがとう、カエルのゆりさん for being such a zinzin person, it was a great pleasure to meet you and test your やばい bamboo and mushroom candies ! Un grand merci également à l'explosif Danylo, au flamboyant Louis, à Anthony, Michael, Jianhan, Chloé, Romain et tous les autres.

Merci à Néo le Tube à Essai du CNRS, à la fabuleuse machine à café expresso du labo, au petit train qui lévite de l'équipe PMN, aux Utopiales et à Pokémon Go, qui ont alimenté de nombreuses conversations.

Enfin je remercie mes amis, la team du lycée et les copains du karaté, ainsi que ma famille, pour leur soutien et leur affection, en particulier ma Maman, mon Papa et mon frère Maxime, ainsi que Tristan mon chevalier servant – à ton tour de devenir Docteur !





## TABLES DES MATIERES

Introduction générale .....	13
Chapitre I - Etat de l'art.....	19
I-1 Introduction.....	21
I-2 Les liquides ioniques .....	21
I-2.1 Généralités .....	21
I-2.2 Liquides ioniques aprotiques et liquides ioniques protiques .....	22
I-2.3 Applications .....	23
I-3 Les ionogels .....	24
I-3.1 Définition.....	24
I-3.2 Différents types de ionogels et modes de réalisation .....	24
I-3.2.1 Ionogels à matrice inorganique .....	24
I-3.2.1.1. Matrice silice.....	24
I-3.2.1.2. Matrice carbone .....	25
I-3.2.2 Ionogels à matrice confinante organique.....	26
I-3.3 Axes de recherche et applications .....	26
I-4 Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques et des ionogels.....	26
I-4.1 Transitions de phase et stabilité thermique .....	27
I-4.1.1 Liquides ioniques .....	27
I-4.1.2 Liquides ioniques confinés .....	28
I-4.2 Conductivité ionique et diffusion.....	31
I-4.2.1 Modèles décrivant la conductivité ionique .....	31
I-4.2.1.1. Modèle d'Arrhenius.....	31

I-4.2.1.2. Loi de Vogel—Tammann—Fulcher .....	31
I-4.2.2 Liquides ioniques non-confinés .....	33
I-4.2.2.1. Conductivité ionique .....	33
I-4.2.2.2. Viscosité.....	34
I-4.2.2.3. Ionicté.....	34
I-4.2.3 Liquides ioniques confinés .....	36
I-4.3 Structure des liquides ioniques et interactions anion cation .....	38
I-4.3.1 Structure des liquides ioniques .....	38
I-4.3.1.1. Liquides ioniques non-confinés.....	38
I-4.3.1.2. Liquides ioniques confinés.....	40
I-4.3.2 Conformations des anions TFSI et interactions cation-anion étudiées par spectroscopie Raman .....	42
I-4.3.2.1. Liquides ioniques non-confinés.....	42
I-4.3.2.2. Liquides ioniques confinés.....	46
I-5 Conclusion .....	48
I-6 Références bibliographiques .....	49
Chapitre II - Ionogels à porosité contrôlée .....	55
II-1 Introduction.....	56
II-2 Présentation des échantillons .....	56
II-2.1 Liquides ioniques protiques et aprotiques .....	56
II-2.1.1 Synthèse.....	56
II-2.1.2 Propriétés physiques .....	57
II-2.1.2.1. Masse volumique .....	57
II-2.1.2.2. Stabilité en température .....	58
II-2.1.2.3. Transitions de phases .....	59
II-2.1.2.4. Conductivité ionique .....	64
II-2.2 Matrices poreuses en silice.....	67
II-2.2.1 Préparation des matrices en silice .....	67
II-2.2.2 Description de la porosité .....	68
II-2.3 Ionogels .....	70

II-2.3.1 Préparation .....	70
II-2.3.2 Description .....	71
II-3 Effets macroscopiques du confinement .....	72
II-3.1 Stabilité en température des liquides ioniques confinés .....	72
II-3.2 Impact du confinement sur les transitions de phase des liquides ioniques .....	74
II-3.3 Conductivité ionique .....	81
II-4 Conclusion .....	87
II-5 Références bibliographiques .....	89
Chapitre III - Impact du confinement : étude par spectrométrie Raman .....	91
III-1 Introduction.....	92
III-2 Etude des conformations de l'anion TFSI selon son environnement cationique .....	92
III-2.1 Spectroscopie Raman des liquides ioniques non-confinés .....	92
III-2.1.1 Méthode d'analyse .....	92
III-2.1.2 Etudes des conformations cis et trans de l'anion TFSI .....	94
III-2.1.3 Coordination des cations Li <sup>+</sup> et Na <sup>+</sup> par les anions TFSI.....	98
III-2.2 Spectroscopie Raman des liquides ioniques confinés dans la silice .....	103
III-2.2.1 Méthode d'analyse .....	103
III-2.2.2 Etudes des conformations cis et trans de l'anion TFSI confiné.....	104
III-2.2.3 Coordination des cations Li <sup>+</sup> et Na <sup>+</sup> par les anions TFSI en confinement .	107
III-2.2.4 Traitement des signaux Raman par méthode BPSS .....	111
III-3 Discussion de l'effet de l'interface matrice/liquide ionique.....	114
III-3.1 Liquides ioniques protiques vs aprotiques .....	114
III-3.2 Interactions TFSI-Li <sup>+</sup> et TFSI-Na <sup>+</sup> .....	115
III-4 Conclusion .....	115
III-5 Références bibliographiques .....	118
Conclusions et perspectives .....	121
Annexes.....	127

## ABBREVIATIONS

### Liquides ioniques

#### Cations:

C<sub>1</sub>mim : 1-methyl-3-methylimidazolium  
C<sub>2</sub>Him : 1-ethylimidazolium  
C<sub>2</sub>mim : 1-ethyl-3-methylimidazolium  
C<sub>2</sub>dmim : 1-butyl-2,3- dimethylimidazolium  
C<sub>4</sub>mim : 1-butyl-3-methylimidazolium  
C<sub>6</sub>mim : 1-hexyl-3-methylimidazolium  
C<sub>8</sub>mim : 1-octyl-3-methylimidazolium  
C<sub>12</sub>mim : 1-dodecyl-3-methylimidazolium  
N<sub>1111</sub> : tetramethylammonium  
N<sub>1114</sub> : butyl-triméthylammonium  
P<sub>44416</sub> : tributylhexadecylphosphonium  
Pyr11 : N,N,-dimethylpyrrolidinium  
Pyr13 : N-propyl-N-methylpyrrolidinium  
Pyr14 : N-butyl-N-methylpyrrolidinium  
Pyr16 : N-hexyl-N-methylpyrrolidinium  
Pyr18 : N-octyl-N-methylpyrrolidinium  
Pyr110 : N-decyl-N-methylpyrrolidinium  
BPy : 1-butylpyridinium  
BMPy : 1-butyl-3-methylpyridinium

#### Anion:

BF<sub>4</sub><sup>-</sup> : tetrafluoroborate  
PF<sub>6</sub><sup>-</sup> : hexafluorophosphate  
TFA : trifluoroacetate  
TfO : trifluoromethanesulfonate  
TFSI : bis(trifluoromethylsulfonyl)imide  
OAc : acetate  
MP : methylphosphate  
EtSO<sub>4</sub><sup>-</sup> : ethyl sulfate  
OcSO<sub>4</sub><sup>-</sup> : octyl sulfate  
BETI : bis[(pentafluoroethyl)sulfonyl]imide

### Composés autres que liquides ioniques

TMOS : tetramethoxysilane  
TEOS : tetraethoxysilane  
AF : acide formique

## INTRODUCTION GENERALE

Les liquides ioniques sont des sels dont la température de fusion est inférieure à 100°C.<sup>[1]</sup> Ils sont en général liquides à température ambiante et sont constitués exclusivement d'ions le plus fréquemment volumineux et asymétriques. Ceux-ci sont essentiellement des cations organiques, comme des imidazolium ou des pyrrolidinium, et des anions organiques ou inorganiques, dont la charge peut être délocalisable, comme le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (TFSI), le tétrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ) ou l'hexafluorophate ( $\text{PF}_6^-$ ). Les propriétés remarquables des liquides ioniques peuvent être modulées par le choix de la bonne combinaison de cations et d'anions afin de répondre à différents critères selon l'application ciblée.<sup>[2]</sup>

Les liquides ioniques sont de bons solvants, capables de solubiliser des gaz, des solvants moléculaires, des molécules d'intérêt pharmaceutique, des espèces biologiques ou encore des sels métalliques.<sup>[3]</sup> Ce sont également de bons conducteurs ioniques possédant une grande plage de stabilité électrochimique. Convenablement choisis, ils sont faiblement inflammables et thermiquement stables, et présentent une tension de vapeur très faible. Pour toutes ces raisons, les liquides ioniques sont étudiés pour être utilisés comme solvants,<sup>[4]</sup> pour la séparation, la synthèse, la catalyse et l'analyse chimique, comme électrolytes,<sup>[5]</sup> pour les batteries, les supercondensateurs ou encore les piles à combustible.<sup>[6]</sup> Cependant, les électrolytes solides sont de plus en plus recherchés, pour améliorer la sécurité des dispositifs électrochimiques, par exemple en limitant les fuites, ou encore pour simplifier leur conditionnement.<sup>[7]</sup>

Pour permettre leur intégration dans des dispositifs solides, les liquides ioniques peuvent être confinés dans des matériaux poreux.<sup>[8]</sup> Lorsque la quantité de liquide ionique confiné est majoritaire dans ces systèmes, on obtient des matériaux biphasiques, appelés ionogels.<sup>[7]</sup> Les ionogels ont des applications possibles en électrochimie, et plus précisément dans le domaine de l'énergie. Leurs utilisations comme électrolytes solides dans les supercondensateurs<sup>[9-12]</sup> ou les batteries<sup>[13,14]</sup> sont actuellement objets d'études, par exemple à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) où ont été réalisés ces travaux de thèse.

Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques, comme leur état liquide et la dynamique des ions, sont globalement conservées lors de leur confinement dans une matrice pour former un

## INTRODUCTION GENERALE

ionogel.<sup>[15]</sup> Le choix du liquide ionique, de la nature de la matrice (silice, polymère, carbone) et sa porosité influent fortement sur les propriétés du ionogel.

Ainsi, la compréhension des effets du confinement sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques est indispensable pour pouvoir améliorer l'efficacité des ionogels intégrés dans des dispositifs électrochimiques. En effet, le confinement de liquides ioniques dans des matrices mésoporeuses induit une réorganisation des interactions entre les ions, à la fois du fait de la dimension de confinement ainsi que du fait de la nature chimique de l'interface.<sup>[16]</sup>

L'objectif de cette thèse est d'approfondir la compréhension de la physico-chimie des liquides ioniques confinés en sondant en particulier les interactions à l'interface avec la matrice confinante.

Cette thèse s'appuie sur plusieurs travaux réalisés précédemment dans l'équipe, sous la direction de Jean Le Bideau. Il a ainsi été montré que la conductivité des ionogels, et donc des liquides ioniques confinés pouvait être améliorée par rapport à celle des liquides ioniques non-confinés.<sup>[17]</sup> Ce résultat a été à nouveau observé par Guyomard et al. qui ont ensuite mis en évidence une augmentation de la fragilité du liquide ionique confiné, associée à un abaissement de la coordination des ions  $\text{Li}^+$  par les anions TFSI au profit d'interactions entre le  $\text{Li}^+$  et la surface. Tous ces effets sont amplifiés par l'augmentation du degré du confinement, correspondant à une diminution du diamètre des mésopores, et entraînent une augmentation du nombre de transport ionique du  $\text{Li}^+$  en confinement.<sup>[18]</sup> Il a été ensuite montré l'existence d'une taille de mésopore optimale (pour un liquide ionique donné) qui permet de maximiser à la fois la conductivité des ionogels, la fragilité du liquide ionique ainsi que le nombre de transport ionique du lithium.<sup>[19]</sup>

Nous avons choisi pour notre travail deux liquides ioniques, le 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ou [Pyr14][TFSI] qui est aprotique et son équivalent protique le 1-butyl-pyrrolidinium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ou [PyrH4][TFSI] (collaboration A. Balducci).<sup>[20]</sup> A partir de ces deux liquides ioniques, quatre solutions de sels de  $\text{Li}^+$  et de  $\text{Na}^+$  ont été réalisées. Pour obtenir un contrôle fin et reproductible de la porosité pour tous les ionogels, ceux-ci n'ont pas été obtenus par une synthèse sol-gel mais par imprégnation de matrices préexistantes. Les matrices de silice utilisées pour confiner les liquides ioniques ont une porosité bien contrôlée, hiérarchique, à l'échelle macroscopique et mésoscopique (collaboration A. Galarneau).<sup>[19,21]</sup> Après confinement des liquides ioniques dans la matrice, la démarche a été de comparer systématiquement les variations des températures et des énergies de changement de phase et les variations de conductivité ionique entre les liquides ioniques confinés et non-confinés, en les rapportant toujours à la quantité (massique ou molaire) de liquide ionique confiné. De même, des modes de vibration Raman de l'anion TFSI sensibles à l'environnement cationique et au confinement ont été étudiés. Toutes les variations de comportement ont été analysées en fonction de la mésoporosité de la matrice et du caractère protique ou aprotique du liquide ionique.

Le premier chapitre de ce manuscrit, de nature essentiellement bibliographique, fait dans un premier temps une présentation générale des liquides ioniques, en distinguant les liquides ioniques protiques et aprotiques. Dans un second temps, dans le but de réaliser des ionogels, différentes manières de

## INTRODUCTION GENERALE

confiner les liquides ioniques sont présentées, pour diverses matrices (silice, polymère, carbone). Enfin, les propriétés physico-chimiques de liquides ioniques non-confinés et confinés sont détaillées, telles que les transitions de phase et le transport ionique, ainsi que la structure des liquides ioniques. Un accent plus particulier est porté sur l'étude par spectroscopie Raman des modes propres de vibration de l'anion TFSI.

Le deuxième chapitre porte sur la préparation et la caractérisation des ionogels. La synthèse et les propriétés des liquides ioniques et des matrices de silice sont décrites en premier lieu. Les effets macroscopiques du confinement sur la stabilité thermique, les transitions de phase et la conductivité des liquides ioniques sont ensuite présentés, en les analysant au regard des différentes porosités. L'étude de la température de fusion des liquides ioniques a mis en évidence des affinités différentes de [Pyr14][TFSI] et de [PyrH4][TFSI] vis-à-vis de la surface de silice. En présence d'ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ , les interactions entre la paroi des pores de silice et les ions pyrrolidinium et TFSI sont modifiées, certainement à cause d'une forte affinité des ions lithium et sodium avec la silice. L'étude de la conductivité ionique indique une compétition entre les cations PyrH4 et  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  pour interagir avec la surface des pores. Cette compétition n'est pas observée avec les cations Pyr14.

Le troisième chapitre présente une étude par spectroscopie Raman de modes propres de vibration spécifiques de l'anion TFSI, pour les liquides ioniques non-confinés et confinés. Les modes de vibration étudiés dans un premier temps renseignent sur l'équilibre conformationnel cis/trans de l'anion TFSI. La proportion de la conformation cis augmente en présence de cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  ainsi que lorsque le degré du confinement augmente. Dans un deuxième temps, les modes de vibration observés permettent d'étudier les interactions entre l'anion TFSI et les cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ . Le nombre de coordination du  $\text{Li}^+$  et du  $\text{Na}^+$  par TFSI montre une tendance à l'abaissement de la coordination en confinement.

Enfin en conclusion, nous ferons le bilan des résultats et des méthodes utilisées. Des perspectives envisagées seront présentées, dont en particulier les résultats préliminaires de travaux de modélisation DFT d'organisation des ions à l'interface, réalisés dans l'équipe.

### Références bibliographiques

- [1] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat Mater* **2009**, *8*, 621.
- [2] W. Xu, E. I. Cooper, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6170.
- [3] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- [4] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Products and Processes* **1999**, *1*, 223.
- [5] H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, **2011**.
- [6] D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis, M. Watanabe, P. Simon, C. A. Angell, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *7*, 232.
- [7] J. Le Bideau, L. Viau, A. Vioux, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 907.
- [8] M.-A. Néouze, J. Le Bideau, A. Vioux, *Progress in Solid State Chemistry* **2005**, *33*, 217.
- [9] M. Brachet, Micro-supercondensateurs tout solides à électrolyte ionogel, These de doctorat, Nantes, **2015**.
- [10] M. Brachet, D. Gaboriau, P. Gentile, S. Fantini, G. Bidan, S. Sadki, T. Brousse, J. L. Bideau, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 11835.
- [11] B. Asbani, C. Douard, T. Brousse, J. Le Bideau, *Energy Storage Materials* **2019**, *21*, 439.
- [12] T. Guillemain, Microsupercharges micro / nanostructurés 3d tout solides à base d'ionogel 3d, These en préparation, Nantes, **2018**.
- [13] D. Aidoud, A. Etiemble, D. Guy-Bouyssou, E. Maire, J. Le Bideau, D. GUYOMARD, B. Lestriez, *Journal of Power Sources* **2016**, *330*, 92.
- [14] D. Aidoud, Développement de microbatteries tout-solide imprimables intégrant des séparateurs à base de liquide ioniques, These de doctorat, Nantes, **2017**.
- [15] J. Le Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer, M.-A. Néouze, A. Vioux, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 5419.
- [16] S. Zhang, J. Zhang, Y. Zhang, Y. Deng, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6755.
- [17] N. Buchtová, A. Guyomard-Lack, J. Le Bideau, *Green Chem.* **2014**, *16*, 1149.
- [18] A. Guyomard-Lack, P.-E. Delannoy, N. Dupré, C. V. Cerclier, B. Humbert, J. Le Bideau, *Phys Chem Chem Phys* **2014**, *16*, 23639.
- [19] A. Guyomard-Lack, B. Said, N. Dupré, A. Galarneau, J. Le Bideau, *New Journal of Chemistry* **2016**, *40*, 4269.
- [20] S. Menne, T. Vogl, A. Balducci, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5485.
- [21] A. Galarneau, Z. Abid, B. Said, Y. Didi, K. Szymanska, A. Jarzębski, F. Tancret, H. Hamaizi, A. Bengueddach, F. Di Renzo, F. Fajula, *Inorganics* **2016**, *4*, 9.





## CHAPITRE I - ETAT DE L'ART

I-1 Introduction.....	21
I-2 Les liquides ioniques .....	21
I-2.1 Généralités .....	21
I-2.2 Liquides ioniques aprotiques et liquides ioniques protiques .....	22
I-2.3 Applications .....	23
I-3 Les ionogels .....	24
I-3.1 Définition.....	24
I-3.2 Différents types de ionogels et modes de réalisation .....	24
I-3.2.1 Ionogels à matrice inorganique .....	24
I-3.2.1.1. Matrice silice.....	24
I-3.2.1.2. Matrice carbone .....	25
I-3.2.2 Ionogels à matrice confinante organique.....	26
I-3.3 Axes de recherche et applications .....	26
I-4 Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques et des ionogels.....	26
I-4.1 Transitions de phase et stabilité thermique .....	27
I-4.1.1 Liquides ioniques .....	27
I-4.1.2 Liquides ioniques confinés .....	28
I-4.2 Conductivité ionique et diffusion.....	31
I-4.2.1 Modèles décrivant la conductivité ionique .....	31
I-4.2.1.1. Modèle d'Arrhenius.....	31
I-4.2.1.2. Loi de Vogel—Tammann—Fulcher .....	31
I-4.2.2 Liquides ioniques non-confinés .....	33

## CHAPITRE I - ETAT DE L'ART

I-4.2.2.1. Conductivité ionique .....	33
I-4.2.2.2. Viscosité.....	34
I-4.2.2.3. Ionicité.....	34
I-4.2.3 Liquides ioniques confinés .....	36
I-4.3 Structure des liquides ioniques et interactions anion cation .....	38
I-4.3.1 Structure des liquides ioniques .....	38
I-4.3.1.1. Liquides ioniques non-confinés.....	38
I-4.3.1.2. Liquides ioniques confinés.....	40
I-4.3.2 Conformations des anions TFSI et interactions cation-anion étudiées par spectroscopie Raman .....	42
I-4.3.2.1. Liquides ioniques non-confinés.....	42
I-4.3.2.2. Liquides ioniques confinés.....	46
I-5 Conclusion .....	48
I-6 Références bibliographiques .....	49

### I-1 Introduction

Ce premier chapitre présente dans un premier temps les caractéristiques des liquides ioniques en général ainsi que leurs caractères protique ou aprotique et aborde quelques voies de recherche actuelles. Les ionogels, objets biphasiques formés d'un liquide ionique confiné dans un matériau poreux solide, sont présentés dans un second temps. Enfin, les propriétés des liquides ioniques et des ionogels, telles que les propriétés de changement de phase, de conductivité ionique ou de structure, sont présentées dans un troisième temps.

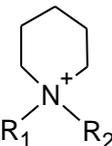
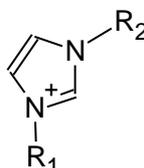
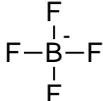
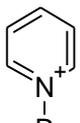
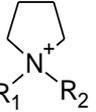
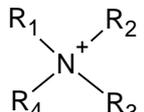
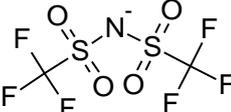
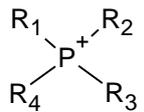
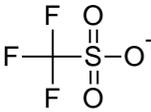
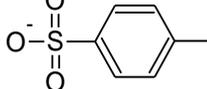
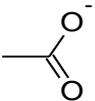
### I-2 Les liquides ioniques

#### I-2.1 Généralités

Les liquides ioniques sont des sels dont la température de fusion est généralement inférieure à 100°C, bien qu'ils soient uniquement constitués d'ions. En effet, l'énergie de cohésion des ions d'un liquide ionique est plus faible que celle des sels solides (ex. NaCl) du fait de leur asymétrie et de leur grande dimension, ce qui permet au liquide ionique de rester liquide à température ambiante.<sup>[1]</sup> Les liquides ioniques ont une tension de vapeur négligeable, qui limite drastiquement leur évaporation même sous pression réduite <sup>[2]</sup> et, typiquement, se dégradent à des températures de l'ordre de 300-400°C sans avoir atteint leur point d'ébullition.<sup>[3]</sup> Ils restent donc dans l'état liquide sur une grande gamme de températures.<sup>[4]</sup> Selon les ions qui les composent, les liquides ioniques sont capables de solubiliser certains gaz, comme le CO<sub>2</sub>, certains solvants moléculaires, ainsi que des sels. Ce sont également de bons conducteurs ioniques possédant une assez grande plage de stabilité électrochimique, relativement aux autres électrolytes liquides courants. Bien choisis, ils peuvent de plus être peu inflammables.<sup>[5]</sup> Les liquides ioniques ont donc des propriétés singulières qui en font des candidats intéressants pour être utilisés comme solvant ou comme électrolyte comme nous le verrons dans la dernière partie de ce chapitre.<sup>[6]</sup>

Les liquides ioniques sont formés par combinaison de cations organiques volumineux, souvent asymétriques, et d'anions inorganiques ou organiques, dont la charge négative est généralement facilement délocalisable.<sup>[6]</sup> Parmi les cations couramment utilisés et étudiés, on peut citer : les ammoniums quaternaires, les phosphoniums, les imidazoliums, les pyrrolidiniums, les piperidiniums et les pyridiniums (cf. Tableau I-I). Ces cations sont généralement fonctionnalisés par des fonctions alkyles de longueurs variables. Les anions inorganiques peuvent être, en autres, des halogénures, des fluoroborates, des nitrates ou des phosphates et les anions organiques, des acétates, des imidures, des triflates ou des tosylates. Les propriétés des liquides ioniques sont dépendantes des caractéristiques des cations et des anions qui les composent.<sup>[7]</sup> En particulier, ils dépendent de la nature des atomes, de la taille et de l'asymétrie des ions, des types de radicaux fonctionnalisants ainsi qu'à la possibilité pour la charge de se délocaliser dans la structure.

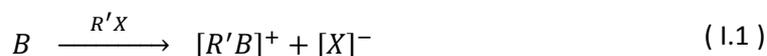
Tableau I-I : Exemples de cations et anions pouvant composer un liquide ionique.

	N-alkylpiperidinium	$X^-$	halogénure
	1,3-dialkylimidazolium		tetrafluoroborate
	N-alkylpyridinium		nitrate
	1,1-dialkylpyrrolidinium		hexafluorophosphate
	tetraalkylammonium		bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
	tetraalkylphosphonium		trifluoromethanesulfonate
			tosylate
			acétate

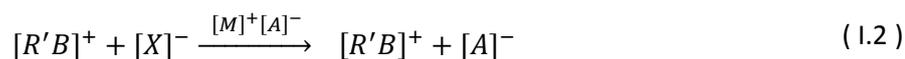
### I-2.2 Liquides ioniques aprotiques et liquides ioniques protiques

Dans notre étude, nous allons distinguer deux classes de liquides ioniques : les liquides ioniques aprotiques et les liquides ioniques protiques. Les liquides ioniques aprotiques ne présentent pas de proton labile, contrairement aux liquides ioniques protiques.

Les liquides ioniques aprotiques sont généralement synthétisés en deux étapes. La première consiste à former le cation souhaité, par quaternisation d'un atome d'azote ou de phosphore d'une base de Lewis et d'un halogénoalcane :



La seconde étape peut être une métathèse afin d'échanger l'halogénure par un autre anion désiré, provenant par exemple d'un sel métallique :



La synthèse des liquides ioniques protiques est réalisée par le transfert d'un proton d'un acide de Bronsted vers une base de Bronsted,<sup>[8]</sup> selon le modèle de réaction chimique suivant :



## CHAPITRE I - ETAT DE L'ART

Cette réaction peut être suivie d'une métathèse sur l'anion si besoin. Le plus fréquemment, les cations composant les liquides ioniques protiques sont des ammoniums et des imidazoliums pour lesquels le proton est localisé sur un atome d'azote.<sup>[9]</sup>

Dans les cas où la réaction formant les espèces ioniques par transfert du proton n'est pas totale, MacFarlane et Seddon<sup>[10]</sup> proposent que le liquide doit contenir moins de 1% d'espèces neutres pour pouvoir être considéré comme un liquide ionique. Au-delà, le liquide est considéré comme un mélange, l'impact des impuretés sur les propriétés du liquide n'étant alors plus négligeable.

L'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ$  de transfert d'un proton lors d'une réaction acido-basique se calcule à partir de la différence des constantes d'acidité  $K_a$  en milieu aqueux :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \Delta \ln K_a \quad (1.4)$$

Avec  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température en Kelvin.<sup>[11]</sup>

Bien que les liquides ioniques soient anhydres, la différence des  $pK_a$  ( $\Delta pK_a$ ) des deux couples utilisés pour synthétiser le liquide ionique est utilisée comme une indication du taux de transfert du proton. Un grand  $\Delta pK_a$  suggère un bon transfert du proton.<sup>[9,12]</sup>

Les liquides ioniques protiques sont susceptibles de former des liaisons hydrogène, qui vont diminuer la distance entre les ions et ainsi également augmenter leur cohésion, en comparaison des liquides ioniques aprotiques.<sup>[9]</sup> Cela peut avoir pour effet d'augmenter leur température de transition vitreuse et/ou de fusion et d'augmenter leur viscosité. Les liquides ioniques protiques ont en général une stabilité thermique plus faible que les liquides ioniques aprotiques.<sup>[13]</sup>

Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques seront présentées plus en détail dans la partie I-4, en parallèle de celles des liquides ioniques confinés dans des matrices poreuses.

### I-2.3 Applications

A température ambiante, les liquides ioniques ont une conductivité ionique de l'ordre de  $0.1 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $30 \text{ mS.cm}^{-1}$ , pour une viscosité allant de  $10 \text{ mPa.s}$  à  $40 \text{ Pa.s}$ .<sup>[14,15]</sup> A titre de comparaison, l'eau, l'huile d'olive et le ketchup présentent respectivement des viscosités de  $1$ ,  $\sim 80$  et  $5 \cdot 10^4 \text{ mPa.s}$  à  $20^\circ\text{C}$ . Ils peuvent présenter également une grande fenêtre de stabilité électrochimique, typiquement jusqu'à  $\sim 4 \text{ V}$ ,<sup>[16]</sup> en plus d'être non-volatils et thermiquement stables. Ils sont fortement étudiés comme électrolytes de batteries,<sup>[17-19]</sup> de supercondensateurs<sup>[20]</sup> ou de piles à combustible.<sup>[21]</sup> Les liquides ioniques sont également étudiés comme solvants, pour la séparation, la synthèse, la catalyse et l'analyse chimique.<sup>[22-25]</sup>

Pour permettre leur intégration dans des dispositifs solides, les liquides ioniques sont également confinés dans des matériaux poreux (silice, polymère). Le confinement des liquides ioniques, par voie sol-gel, ou par imprégnation d'une matrice, permet de conserver, voire d'améliorer leurs propriétés, tout en laissant une grande liberté de mise en forme. Ces matériaux biphasiques, constitués d'un liquide ionique confiné dans une matrice poreuse, sont appelés ionogels.<sup>[26]</sup> Ils font l'objet de la suite du Chapitre I.

### I-3 Les ionogels

#### I-3.1 Définition

Les ionogels sont des matériaux biphasiques composés d'une matrice poreuse solide confinant un liquide ionique. La matrice poreuse des ionogels peut être de différents types : inorganique (silice, nanotube de carbone), organique (polymère) ou une association des deux.<sup>[26]</sup>

Les propriétés des ionogels sont une combinaison des propriétés de la matrice, du liquide ionique et de leurs interactions à l'interface matrice-liquide ionique. Les propriétés mécaniques du ionogel sont assurées par la matrice. De manière générale, les liquides ioniques confinés conservent leurs propriétés de liquide, et la dynamique des ions (conductivité, mobilité etc) est maintenue. Selon les caractéristiques de la porosité de la matrice (dimension des pores, surface spécifique, interconnexion, espèces chimiques en surface etc.), les effets du confinement sur un liquide ionique sont variables et modulables. L'organisation des ions du liquide ionique confiné est perturbée par le degré de confinement ainsi que par les interactions à l'interface entre liquide et réseau hôte. La perturbation est plus forte au niveau de la paroi des pores et s'affaiblit en allant vers le centre du pore, où le liquide ionique confiné retrouve un comportement proche de celui du liquide ionique non-confiné. La conformation des ions, leur dynamique ainsi que les transitions de phase des liquides ioniques peuvent être modifiées par le confinement.

Un bref aperçu des différents types de ionogels existants est donné dans le paragraphe suivant. Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques confinés seront présentées plus en détail dans la partie I-4.

#### I-3.2 Différents types de ionogels et modes de réalisation

Les liquides ioniques peuvent être confinés dans divers matériaux poreux, organiques ou inorganiques, tels que de la silice, des polymères, ou des matériaux carbonés. Le type de matériau utilisé, les caractéristiques de sa porosité et la chimie de sa surface sont des facteurs déterminants pour les propriétés des liquides ioniques confinés. Le confinement peut être réalisé par voie sol-gel, ou par le remplissage (imprégnation) d'un matériau poreux préexistant. Quelques exemples de ionogels sont présentés dans les paragraphes suivants, ainsi que leur synthèse, pour différentes matrices confinantes.

##### I-3.2.1 Ionogels à matrice inorganique

###### I-3.2.1.1. Matrice silice

Un des moyens de confiner simplement un liquide ionique est de réaliser un ionogel par voie sol gel à partir de précurseur de silice liquide.

La première synthèse d'aérogel de silice par voie sol-gel en milieu liquide ionique a été réalisée en 2000 par Dai *et al.*, par polycondensation de de tetraméthyl orthosilicate (TMOS) dans [C<sub>2</sub>mim][TFSI] et de l'acide formique.<sup>[27]</sup> Après extraction du liquide ionique dans de l'acétonitrile, la structure mésoporeuse obtenue est stable à l'air et présente une surface spécifique de l'ordre de 720 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour

un volume poreux de  $1,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette méthode a été reprise mais sans extraction du liquide ionique de manière à le conserver dans un gel de silice mésoporeux, appelé ionogel.<sup>[28-31]</sup>

La synthèse de ionogels par voie sol-gel consiste à partir d'une solution colloïdale liquide, qui par des étapes d'hydrolyse et de polycondensation, va conduire à un objet biphasique : une phase liquide contenue dans un réseau poreux solide. La synthèse en milieu acide nécessite un précurseur alcoxysilane (TMOS ou TEOS), de l'acide formique ou de l'acide chlorhydrique et le liquide ionique à confiner. Dans un premier temps, une réaction d'hydrolyse des alcoxysilanes a lieu pour former des silanols. Ensuite, le réseau de silice se forme par condensation autour du liquide ionique. Il est possible d'extraire le liquide ionique du ionogel obtenu à l'aide d'un solvant, pour ensuite le remplacer par un liquide ionique différent par imprégnation. De manière générale, le squelette de silice réalisé par cette méthode possède une mésoporosité dont la surface spécifique et le volume poreux sont respectivement de l'ordre de  $100-1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,5-2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  selon les types de précurseurs, les liquides ioniques et les proportions en réactifs.<sup>[13]</sup>

La synthèse de ionogels par voie sol-gel est une méthode reproductible et simple à mettre en œuvre. Cependant, la porosité des ionogels ne peut être mesurée qu'après extraction des liquides ioniques hors de la matrice par un solvant approprié. Pour avoir un contrôle plus fin de la porosité, du type de réseau (tortuosité) et de l'état de surface (fonctionnalisation) de la structure, il peut être intéressant de partir d'une matrice de silice poreuse préexistante. Des ionogels stables sont ainsi obtenus par imprégnation de micro-particules de silice (gel physique) ou de monolithes macroscopiques<sup>[32,33]</sup>.

### I-3.2.1.2. Matrice carbone

Des matériaux carbonés peuvent également être utilisés pour confiner les liquides ioniques. A nouveau, les ionogels peuvent être préparés par imprégnation dans une matrice carbonée ou par formation d'un gel physique liquide ionique-nanotubes de carbone.

Des gels physiques stables peuvent être préparés par centrifugation d'une suspension à 1% en masse de nanotubes de carbone monofeuillets dans un liquide ionique à base de cations imidazolium et d'anions TFSI,  $\text{PF}_6^-$  ou  $\text{BF}_4^-$ .<sup>[34]</sup> La centrifugation entraîne une séparation de phase, avec du liquide ionique comme surnageant et une phase gel contenant à la fois le liquide ionique et les nanotubes de carbone, suffisamment visqueuse pour ne pas couler lorsque le contenant est retourné. D'autre part, le remplacement de liquides ioniques par des solvants ne permet pas la formation du gel. Les liquides ioniques peuvent également être confinés entre des feuillets de graphène.<sup>[35]</sup>

On peut citer comme méthode d'imprégnation, l'adsorption de  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{TFSI}]$  et de  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$  dans du Carbone Dérivé de Carbure de Titane (TiC-CDC) mésoporeux, via une solution d'acétonitrile à 9% en masse de liquide ionique, par Futamura *et al.*<sup>[36]</sup> L'imprégnation sous vide, par capillarité, de nanotubes de carbone multifeuillets par  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$  et  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Br}]$ , suivie d'étapes de purification au méthanol et de filtration, a permis à Chen *et al.* d'isoler des nanotubes de carbone remplis de liquide ionique.<sup>[37,38]</sup>

### I-3.2.2 Ionogels à matrice confinante organique

Des membranes flexibles peuvent être formées en confinant des liquides ioniques dans une matrice polymère.<sup>[39-41]</sup> Par exemple, des ionogels sont obtenus, sans réaction chimique, par mélange d'un liquide ionique et d'un polymère dissous dans un solvant, suivi de l'évaporation du solvant.<sup>[42-44]</sup> Il est également possible de réaliser un ionogel par imprégnation d'une membrane en polymère, par polymérisation ou réticulation de monomères (styrène, méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'hydroxyéthyle, chitosan...) dans un liquide ionique.<sup>[45,46]</sup> Des ionogels à matrice hybride silice-polymère sont également rapportés.<sup>[47]</sup>

### I-3.3 Axes de recherche et applications

Les ionogels ont d'une part les propriétés mécaniques, la forme et la porosité de la matrice confinante (SiO<sub>2</sub>, polymère etc.) et d'autre part les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques. En plus de cela, et c'est en partie ce qui fait l'intérêt des ionogels, les liquides ioniques confinés ne s'évaporent pas et ne s'écoulent pas en dehors de la matrice et restent piégés à l'intérieur de la porosité, malgré un taux de chargement important de l'ordre de 50 – 80% en masse de liquide ionique.

Les ionogels sont étudiés pour la catalyse en tant que support et solvant de réaction, pour améliorer la sélectivité et l'activité, soit du liquide ionique confiné, soit d'un catalyseur solide ou dissous dans le liquide ionique.<sup>[13]</sup> Les ionogels sont également étudiés pour améliorer la capture du CO<sub>2</sub> par des liquides ioniques. Le confinement est ici recherché pour augmenter la sélectivité et le taux d'adsorption du gaz, afin de diminuer la quantité de liquides ioniques nécessaire à la capture du CO<sub>2</sub>.<sup>[13]</sup>

Du fait de la conductivité ionique intéressante des liquides ioniques (0.1 mS.cm<sup>-1</sup> à 30 mS.cm<sup>-1</sup>)<sup>[14,15]</sup> et de leur grande fenêtre électrochimique (4-5 V),<sup>[16]</sup> les ionogels sont également étudiés dans le domaine de l'électrochimie, et plus précisément pour le stockage de l'énergie comme électrolytes solides de batteries<sup>[48]</sup> ou de supercondensateurs.<sup>[49]</sup> L'intérêt est, par exemple, d'améliorer la sécurité des dispositifs électrochimiques grâce aux faibles inflammabilité et volatilité des liquides ioniques et à l'absence de fuite d'électrolyte hors de la matrice. En plus de la sécurité, la durée de vie des dispositifs peut être également améliorée en limitant la croissance des dendrites de lithium. Enfin, la mise en forme de l'électrolyte solide est assez libre, la synthèse du ionogel pouvant se faire par exemple directement dans le dispositif.<sup>[13,26]</sup>

### I-4 Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques et des ionogels

Les liquides ioniques confinés dans une matrice poreuse conservent leurs propriétés de liquide, même si l'objet étudié (le ionogel) est d'apparence solide. En effet, les changements de phase (transition vitreuse, cristallisation, fusion) et les propriétés de conduction ionique du liquide ionique sont toujours observées après confinement, même si elles sont généralement modifiées.

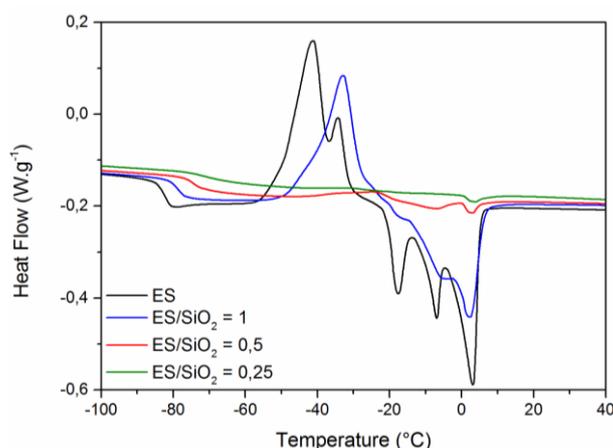
La stabilité thermique des liquides ioniques confinés et non-confinés, leurs transitions de phase, leur conductivité ainsi que leur structure sont abordées ici.

Les effets de la température, de la pression et du confinement sur les conformations d'un anion spécifique, le TFSI ou bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, ainsi que sa capacité à coordonner des cations métalliques, sont également présentés. Les matrices des ionogels étudiées ici sont essentiellement en silice.

### I-4.1 Transitions de phase et stabilité thermique

#### I-4.1.1 Liquides ioniques

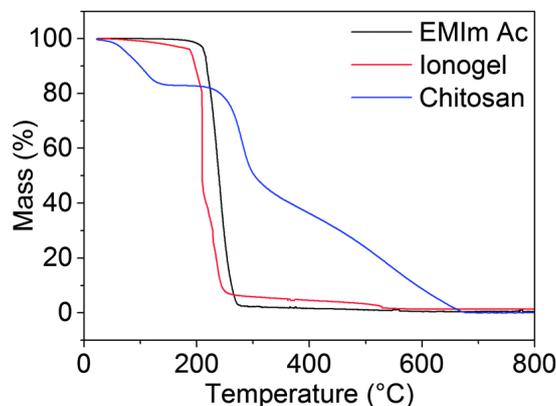
Les liquides ioniques ont différents types de comportements thermiques, généralement caractérisés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG).<sup>[50]</sup> Lorsqu'ils subissent un refroidissement lent ou une trempe, certains liquides ioniques cristallisent alors que d'autres se vitrifient.<sup>[51,52]</sup> Les liquides ioniques dans l'état vitreux présentent lors de la chauffe une transition vitreuse, qui peut être seule (BMPyBr, [C<sub>6</sub>mim][BF<sub>4</sub>]),<sup>[53]</sup> ou suivie d'une cristallisation froide selon la vitesse de trempe préalable, et puis suivie d'une fusion ([Pyr13][TFSI], [C<sub>2</sub>mim][TFSI]).<sup>[51,54]</sup> Des phénomènes endothermiques peuvent apparaître avant la fusion, correspondant généralement à des transitions solide-solide, comme le montre la Figure I-1 pour le liquide ionique Pyr13][TFSI] contenant 0,5M de LiTFSI.<sup>[55]</sup> Selon les liquides ioniques, les vitesses de montée en température et de refroidissement ont un impact sur l'apparition des transitions de phase.



**Figure I-1 :** Impact du confinement sur les températures de changement de phase du [Pyr13][TFSI] contenant 0,5M de LiTFSI. Avec ES : le liquide ionique non-confiné ; et ES/SiO<sub>2</sub> = x : le liquide ionique confiné dans de la silice par voie sol-gel. La diminution du ratio ES/SiO<sub>2</sub> correspond à une diminution de la taille des pores de 17 nm à 8 nm.<sup>[56]</sup>

Le bas point de fusion des liquides ioniques, par rapport aux cristaux ioniques, s'explique par leur asymétrie et leur grande dimension. L'énergie de cohésion des liquides ioniques est ainsi plus faible que celle de sels solides. Le chlorure de sodium, par exemple, est à température ambiante un cristal ionique bien ordonné, de structure cubique faces centrées, dont la température de fusion est d'environ 800°C. En revanche, [C<sub>2</sub>mim][Cl] dont le cation est plus gros et asymétrique que Na<sup>+</sup>, a une température de fusion beaucoup plus basse, d'environ 87°C.<sup>[57]</sup> Pour [C<sub>2</sub>mim][TFSI], la température de fusion est abaissée à -18°C, l'anion TFSI étant plus volumineux que Cl<sup>-</sup> et sa charge plus délocalisable.<sup>[54]</sup>

A la pression atmosphérique, du fait de leur faible tension de vapeur, les liquides ioniques se décomposent avant d'avoir atteint leur point d'ébullition. L'analyse thermogravimétrique montre par exemple, que [BMPy][Br] commence à se décomposer vers 742°C<sup>[53]</sup> et [C2mim][OAc] (cf. Figure I-2) vers 207°C.<sup>[58]</sup>



**Figure I-2 :** Impact du confinement par une matrice de chitosan sur la température de décomposition de [C2mim][OAc]. Avec en comparaison le comportement du liquide ionique non-confiné et du chitosan.<sup>[46]</sup>

### I-4.1.2 Liquides ioniques confinés

Les températures de changement de phase des liquides ioniques ainsi que leur stabilité en température sont modifiées par le confinement. En général, la température de fusion des liquides ioniques décroît lorsqu'ils sont confinés dans des mésopores de silice (voir la Figure I-1).

L'état et les propriétés de liquide des liquides ioniques sont ainsi conservés à plus basse température.<sup>[56,59]</sup> Le Bideau *et al.* ont montré par RMN-MAS (*magic angle spinning*) que le spectre RMN <sup>1</sup>H du [C<sub>4</sub>mim][TFSI] confiné dans un ionogel est très similaire à celui du liquide ionique non confiné, même sans rotation.<sup>[60]</sup> Cela montre qu'une bonne dynamique du liquide ionique est conservée en confinement. L'étude du temps de relaxation des protons (cf. Figure I-3) apporte également la preuve du maintien de l'état liquide et de propriétés de liquide du [C<sub>4</sub>mim][TFSI] confiné, en dessous de la température de cristallisation du liquide ionique non-confiné (-4°C).

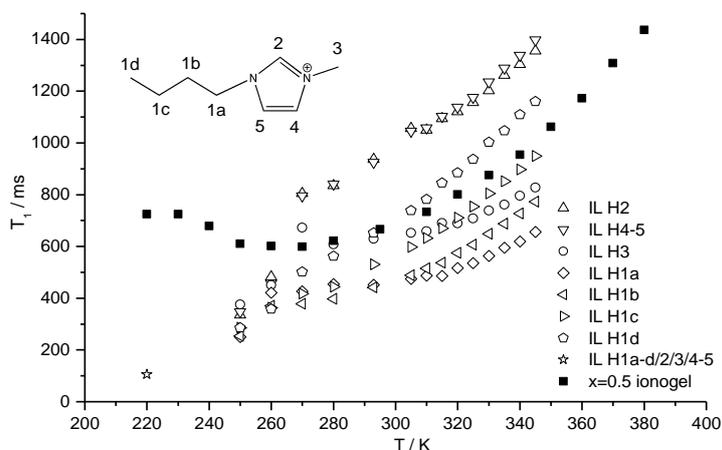
La variation de la température de fusion des liquides ioniques en confinement provient d'interactions avec la surface des pores ou de leur diamètre.

Le confinement dans des pores de silice mésoporeuse ( $D_{\text{meso}}=20$  nm) de [C<sub>2</sub>mim][PF<sub>6</sub>] entraîne une diminution de la température de fusion.<sup>[61]</sup> Pour un remplissage partiel de la porosité, inférieur ou égal à 50%, la diminution de la température de fusion est forte (10°C) et indépendante de la proportion de [C<sub>2</sub>mim][PF<sub>6</sub>] ( $T_m=62^\circ\text{C}$ ). La couche de liquide ionique adsorbée est suffisamment fine pour que tout le liquide ionique soit en interaction avec les espèces en surface de la silice (SiO<sub>x</sub>, Si-OH). En remplissant d'avantage la porosité, la température de fusion augmente progressivement. Avec un remplissage de la porosité de 85%, la température de fusion n'est plus abaissée que de 2°C environ. L'épaisseur de liquide ionique devient trop importante pour qu'il soit majoritairement immobilisé par la surface. D'après les auteurs, il semble que l'immobilisation du liquide ionique, la diminution de sa mobilité et

## CHAPITRE I - ETAT DE L'ART

la diminution de sa température de fusion soient dues à des interactions de type Van der Waals entre les SiO<sub>2</sub> de surface et les cations C<sub>2</sub>mim, et/ou entre l'anion électronégatif PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et les Si-OH de surface interagissant par des liaisons hydrogène. La température de fusion du [C<sub>2</sub>mim][PF<sub>6</sub>] en confinement dans la silice est déterminée par la balance entre les effets des interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogènes. En effet, la même expérience est menée sur [C<sub>2</sub>mim][I] ( $T_m=82^\circ\text{C}$ ), avec l'anion I<sup>-</sup>, qui est moins électronégatif que PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et qui forme peu de liaisons hydrogène. Dans ce cas, la diminution de la température de fusion est de 41°C, accrue par rapport à celle observée pour [C<sub>2</sub>mim][PF<sub>6</sub>].

De même que pour [C<sub>2</sub>mim][PF<sub>6</sub>], le confinement à l'air libre de [P<sub>4416</sub>][Br] ( $T_m=69^\circ\text{C}$ ) dans de la silice microporeuse entraîne une diminution de sa température de fusion, de 14°C.<sup>[62]</sup> En revanche, lorsqu'il est confiné sous vide (10<sup>-5</sup> Pa, 100°C), sa température de fusion ne décroît plus que de 8°C. Par rapport à un confinement à l'air libre, le confinement sous vide induirait une compression des ions du liquide ionique et leur rapprochement dans le pore, ce qui augmenterait les forces d'interactions coulombiennes et donc la température de fusion. Dans les mêmes conditions, le confinement sous vide de [C<sub>2</sub>mim][Br] ( $T_m=83^\circ\text{C}$ ) dans de la silice microporeuse (3,7 nm) élève sa température de fusion de 22°C.<sup>[62,63]</sup> Ici la compression des ions entraîne un rapprochement des anions et des cations de 2,56 Å à 2,15 Å (déterminé expérimentalement par XAFS), qui pourrait augmenter la force des liaisons hydrogènes entre les chaînes alkyles et Br<sup>-</sup>.



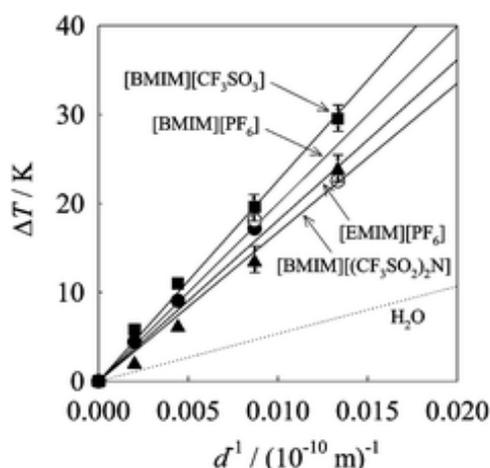
**Figure I-3 :** Temps de relaxation du proton <sup>1</sup>H en fonction de la température, pour [C<sub>4</sub>mim][TFSI] non confiné (symboles blancs) et pour un ionogel avec x=Li/SiO<sub>2</sub>=0,5 (■).<sup>[60]</sup>

Le confinement de [C<sub>4</sub>mim][TFSI] et [C<sub>4</sub>mim][TFO] dans des verres à mésopores contrôlée (CPG, Controlled Pore Glass), fait apparaître un signal endothermique de fusion, environ 30°C plus bas que celui du liquide ionique non-confiné.<sup>[64]</sup> La température de fusion de ces liquides ioniques est d'autant plus abaissée que la taille de pore est petite et évolue selon l'équation de Gibbs-Thomson, comme le montre la Figure I-4. L'équation de Gibbs-Thomson permet de rationaliser la variation de la température de fusion de matériaux confinés (liquides ioniques, O<sub>2</sub>, cyclohexane, eau etc.) :

$$\frac{T_m^c - T_m}{T_m} = 2 \frac{(\gamma_{L-I} - \gamma_{S-I}) \nu}{r_{meso} \Delta_m H} \quad (1.5)$$

Avec  $T_m^c$  et  $T_m$  respectivement la température de fusion du liquide ionique confiné et non confiné,  $\gamma_{S-L}$  et  $\gamma_{L-L}$  les énergies d'interface entre la parois de la matrice, et le liquide ionique selon qu'il se trouve dans l'état solide ou dans l'état liquide,  $\nu$  le volume molaire du liquide ionique (on néglige le changement de volume molaire lors du changement de phase),  $\Delta_m H$  l'enthalpie de fusion du liquide ionique non confiné (positive) et  $r_{meso} = D_{meso}/2$  le rayon des pores.<sup>[64,65]</sup>

Pour ces liquides ioniques, le mouillage de la phase liquide est favorisé par rapport à celui de la phase solide ( $\gamma_{L-L} < \gamma_{S-L}$ ), la température de fusion des liquides ioniques confinés est donc abaissée par rapport à celle du liquide ionique non-confiné.<sup>[64,66]</sup> Ici, la température de fusion est d'autant plus abaissée que la taille des mésopores confinant est faible.



**Figure I-4 :** Diminution de la température de fusion en fonction de l'inverse de la taille des pores pour [C<sub>4</sub>mim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (■), [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] (●), [C<sub>3</sub>mim][PF<sub>6</sub>] (○), [C<sub>4</sub>mim][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] (▲). La ligne en pointillée représente la diminution de la température de fusion en confinement pour H<sub>2</sub>O.<sup>[64]</sup>

En plus de la variation de la température de fusion, une diminution de l'enthalpie de fusion des liquides ioniques peut être observée en confinement. Cet abaissement de l'enthalpie de fusion indique un blocage de la cristallisation. Le taux de cristallisation chute avec l'augmentation du degré de confinement. La Figure I-1 illustre le cas de ionogels réalisés par voie sol-gel à partir de TMOS et de [Pyr13]<sub>0,78</sub>[Li]<sub>0,12</sub>[TFSI] : la diminution de la taille des pores provoque la diminution des aires des signaux de cristallisation froide et de fusion des liquides. L'enthalpie de fusion du liquide ionique décroît ainsi de 20% pour un confinement dans des pores de 17 nm, de 94% pour des pores de 13 nm et de 98% pour des pores de 8 nm.<sup>[56]</sup>

Le confinement peut également avoir un impact sur la transition vitreuse des liquides ioniques. La température de transition vitreuse peut être augmentée, comme pour [C<sub>2</sub>mim][EtSO<sub>4</sub>] et [C<sub>4</sub>mim][OcSO<sub>4</sub>] pour lesquels l'augmentation de la température de transition vitreuse  $T_g$  est respectivement d'environ 20°C et 2°C après confinement dans un gel de silice.<sup>[67,68]</sup> Une étude par spectroscopie IR et des calculs de DFT ont permis de mettre en évidence l'existence d'une liaison Si-O-S entre la paroi de silice et l'anion EtSO<sub>4</sub><sup>-</sup> qui expliquerait cette forte variation de température de transition vitreuse. Cette liaison n'est pas retrouvée dans les ionogels contenant l'anion OcSO<sub>4</sub><sup>-</sup>,

certainement à cause de gênes stériques dues à la longueur importante de la chaîne octyle. Pour [C<sub>4</sub>mim][OcSO<sub>4</sub>], la variation de la température de transition vitreuse de 2°C est attribuée à l'interaction entre le cation et la surface.

Enfin, la stabilité thermique des liquides ioniques est également modifiée par le confinement, qui induit en général une diminution de la température de décomposition.<sup>[13]</sup> Par exemple, la température de décomposition de [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] passe d'environ 300°C à 170°C lorsqu'il est immobilisé dans un gel de silice.<sup>[69,70]</sup> Celle de [C<sub>2</sub>mim][OAc] diminue de 207°C à 185°C après confinement dans du chitosan (voir la Figure I-2).<sup>[46]</sup> Cette diminution de la stabilité thermique est sans doute due à des réactions chimiques entre les liquides ioniques confinés et le réseau confinant. En revanche, pour les liquides ioniques à base de TFSI confinés dans des gels de silice, la dégradation intervient à des températures semblables,<sup>[71]</sup> ou plus élevées, que pour les liquides ioniques non-confinés.<sup>[72]</sup>

## I-4.2 Conductivité ionique et diffusion

### I-4.2.1 Modèles décrivant la conductivité ionique

#### I-4.2.1.1. Modèle d'Arrhenius

De manière empirique, la conductivité ionique  $\sigma$  d'un électrolyte<sup>[73]</sup>, ou d'un polymère à l'état vitreux<sup>[74]</sup> évolue en fonction de la température selon une loi d'Arrhenius. Dans ce modèle, les ions se déplacent par sauts entre deux positions d'équilibre séparées par une barrière d'énergie  $E_a$ . Soit :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (1.6)$$

Avec  $\sigma_0$  la conductivité limite à température infinie,  $E_a$  l'énergie d'activation et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

L'énergie d'activation peut être calculée à partir de la pente du logarithme népérien de la conductivité ionique tracée en fonction de l'inverse de la température :

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{k_B T} \quad (1.7)$$

L'abaissement de la température provoque une chute de la conductivité.

#### I-4.2.1.2. Loi de Vogel—Tammann—Fulcher

Pour certains électrolytes solides, tels que les électrolytes polymères,<sup>[75]</sup> ou liquides, comme les liquides ioniques,<sup>[76]</sup> la diminution de la température provoque une décroissance de la conductivité ionique beaucoup plus forte que celle décrite par la loi d'Arrhenius. Ce comportement de la conductivité est souvent décrit par une loi VTF (Vogel—Tammann—Fulcher) :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (1.8)$$

Avec  $B$  une constante et  $T_0$  la température de Vogel qui représente la température à laquelle la conductivité ionique tend à disparaître (encore appelée température de transition vitreuse idéale, inférieure à la température de transition vitreuse expérimentale).

## CHAPITRE I - ETAT DE L'ART

Souvent la loi VTF est réécrite sous la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{D T_0}{T - T_0}\right) \quad (1.9)$$

où  $D$  l'indice de fragilité est une valeur sans dimension proportionnelle à l'inverse de la fragilité du liquide.

De la même manière que pour la loi d'Arrhenius, les paramètres de la loi VTF sont calculés par ajustement des données expérimentales par :

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{D T_0}{T - T_0} \quad (1.10)$$

Comme la conductivité ionique, le temps de relaxation, la diffusion et la viscosité des liquides ioniques évoluent avec la température selon une loi VTF.<sup>[77-79]</sup>

L'évolution selon la loi VTF du temps de relaxation  $\tau$  s'écrit de la manière suivante :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (1.11)$$

Avec  $\tau_0$  (s) le temps de relaxation limite à température infinie. Un faible temps de relaxation correspond à une grande vitesse de réarrangement des molécules suite à une perturbation.

De la même façon, selon la loi VTF, la diffusion  $D_{diff}$  s'exprime de la manière suivante :

$$D_{diff} = D_{diff 0} \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (1.12)$$

Avec  $D_{diff 0}$  (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) la diffusion limite à température infinie.

Enfin, la loi VTF pour la viscosité ( $\eta$ ) s'écrit :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (1.13)$$

Avec  $\eta_0$  (mPa.s) la viscosité limite à température infinie.

La loi VTF utilisée pour modéliser l'évolution des propriétés dynamiques des ions des liquides ioniques en fonction de la température s'inscrit dans le modèle du volume libre.<sup>[80-82]</sup> La diffusion d'une molécule d'un liquide dans ce modèle nécessite d'une part, l'existence d'un volume vacant de dimension suffisante (aussi appelé cage) à proximité de la molécule, et d'autre part, que la molécule présente une énergie suffisante pour induire un déplacement (énergie thermique). Ce modèle montre que le volume libre diminue lorsque la température diminue, et que pour une certaine température  $T_0$  le volume libre atteint une valeur critique qui n'est plus suffisante pour permettre la diffusion des molécules. Quand la température diminue fortement et tend vers  $T_0$ , la diffusion chute et tend vers zéro : le système de molécules apparaît donc figé à  $T_0$ . En pratique, la température de transition vitreuse idéale  $T_0$  est inférieure à la température de transition vitreuse  $T_g$  observée par DSC.

Le paramètre  $D$  de la loi VTF est inversement proportionnel à la fragilité, il est relié à la variation en température des propriétés dynamiques (viscosité, conductivité ionique) des liquides ioniques.<sup>[33,83,84]</sup>

Un liquide qui n'est pas fragile a un comportement de type Arrhenius.<sup>[85]</sup> Sur la Figure I-5, le comportement d'Arrhénius pour la viscosité est matérialisé par la ligne droite proche du GeO<sub>2</sub> liquide.

Une faible fragilité ( $D$  élevé) indique des variations lentes des propriétés dynamiques à proximité de la transition vitreuse et des interactions inter-moléculaires fortes. Une grande fragilité ( $D$  faible) correspond à des variations rapides des propriétés dynamiques avec la température à l'approche de la température de transition vitreuse, ainsi qu'à des interactions moléculaires faibles.<sup>[56,86]</sup> Les liquides fragiles sont ceux dont l'évolution de la viscosité en fonction de la température présente la plus grande courbure. Les liquides ioniques ont en général des fragilités élevées à intermédiaires (voir Figure I-5).<sup>[11,87]</sup> Une fragilité élevée indique à la fois une faible viscosité et une conductivité élevée. On note de plus que le ratio  $T_0/T_g$ , est lui aussi affecté selon la fragilité, avec cependant des variations plus faibles et délicates à extraire expérimentalement de manière fiable et reproductible.<sup>[83]</sup>

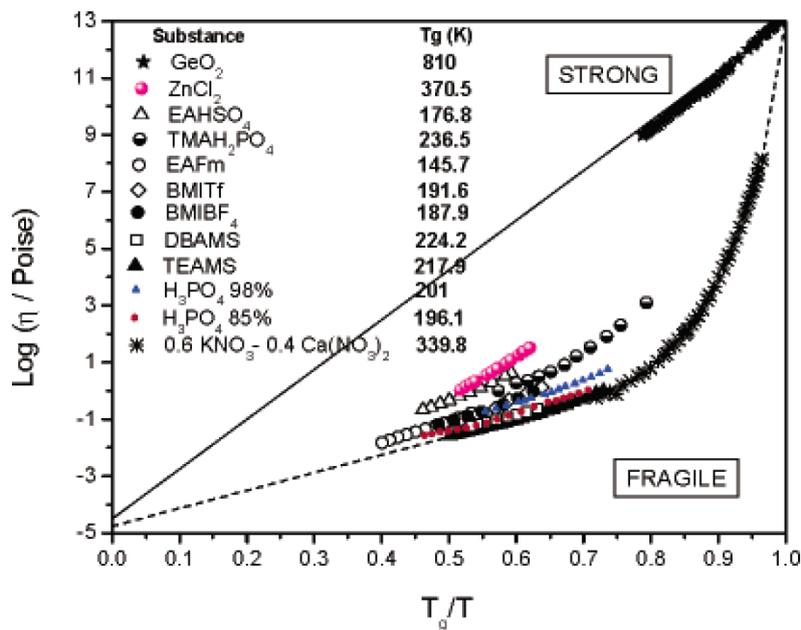


Figure I-5 : Evolution de la viscosité en fonction de la température pour différents liquides ioniques.<sup>[11]</sup>

#### I-4.2.2 Liquides ioniques non-confinés

A température ambiante, la conductivité des liquides ioniques est de l'ordre de 0.1 mS.cm<sup>-1</sup> à 30 mS.cm<sup>-1</sup> et leur viscosité varie de 10 mPa.s à 30 Pa.s<sup>[14,15]</sup>. La conductivité et la viscosité dépendent de la nature des ions qui composent les liquides ioniques et de leurs interactions. Quelques grandes tendances de l'évolution de la conductivité et de la viscosité en fonction de leur composition sont présentées ici.

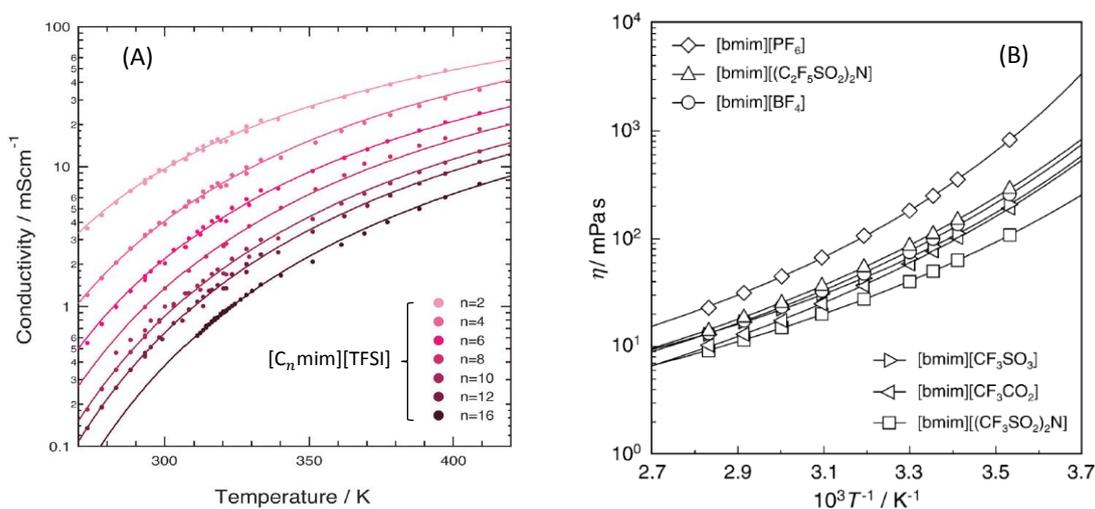
##### I-4.2.2.1. Conductivité ionique

La conductivité ionique mesure la capacité des particules chargées (ions isolés ou agrégats chargés) à se déplacer dans le liquide ionique. Elle est inversement proportionnelle à la viscosité : d'un point de vue macroscopique, les ions sont susceptibles de se déplacer moins rapidement dans un milieu visqueux que dans un milieu plus fluide. La taille des ions, la distribution des charges ou la présence d'agrégats (neutres ou chargés), influent tous sur la conductivité.<sup>[16,88]</sup>

En général, la conductivité des liquides ioniques diminue quand la longueur des chaînes alkyles des cations augmente (voir la Figure I-6 A).<sup>[9]</sup> Cette tendance se retrouve par exemple dans les liquides ioniques  $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$  ( $n=2-4$ ),<sup>[14]</sup>  $[C_n\text{mim}][\text{TFSI}]$  ( $n=2-16$ )<sup>[89]</sup> et  $[C_n\text{mmim}][\text{TFSI}]$  ( $n=2-4$ ).<sup>[90]</sup> Cette augmentation de la longueur des chaînes alkyles entraîne une augmentation de la dimension des domaines polaires, ainsi qu'à une diminution de la fragilité des liquides ioniques.<sup>[89]</sup> La conductivité dépend également du type d'anion. Les liquides ioniques dont l'anion est TFSI ont en général une bonne conductivité, du fait de leur faible viscosité.<sup>[16]</sup>

#### I-4.2.2.2. Viscosité

La viscosité est une grandeur quantifiant la résistance d'un fluide à son propre écoulement, causée par des forces de frottements entre les molécules en mouvement.



**Figure I-6 :** (A) Evolution de la conductivité ionique selon la longueur des chaînes alkyles de liquides ioniques de la famille  $[C_n\text{mim}][\text{TFSI}]$ <sup>[89]</sup> et (B) évolution de la viscosité de liquides ioniques basés sur le cation  $[C_4\text{mim}]$  pour des espèces ioniques variables.<sup>[78]</sup>

La viscosité des liquides ioniques a tendance à diminuer avec l'augmentation de la taille des ions, en particulier celle des anions. Pour les liquides ioniques contenant le cation  $C_4\text{mim}$ , par exemple, la viscosité augmente dans l'ordre suivant :  $\text{TFSI} < \text{TFA} < \text{TfO} < \text{BF}_4^- < \text{PF}_6^-$ , ce qui irait dans le sens d'un accroissement des forces d'interactions coulombiennes (voir la Figure I-6 B).<sup>[78,91]</sup> La viscosité tend également à augmenter avec l'augmentation de la longueur des chaînes des cations à cause de forces attractives de type van der Waals entre les chaînes alkyles.<sup>[9,14,78,92]</sup> Pour les liquides ioniques  $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$  ( $n=2-10$ ), l'augmentation de la viscosité avec la longueur des chaînes alkyle est quasiment linéaire.<sup>[93]</sup> Plus l'énergie d'interaction est forte entre les ions et les liaisons hydrogènes nombreuses, et plus la viscosité est élevée.<sup>[14,94,95]</sup>

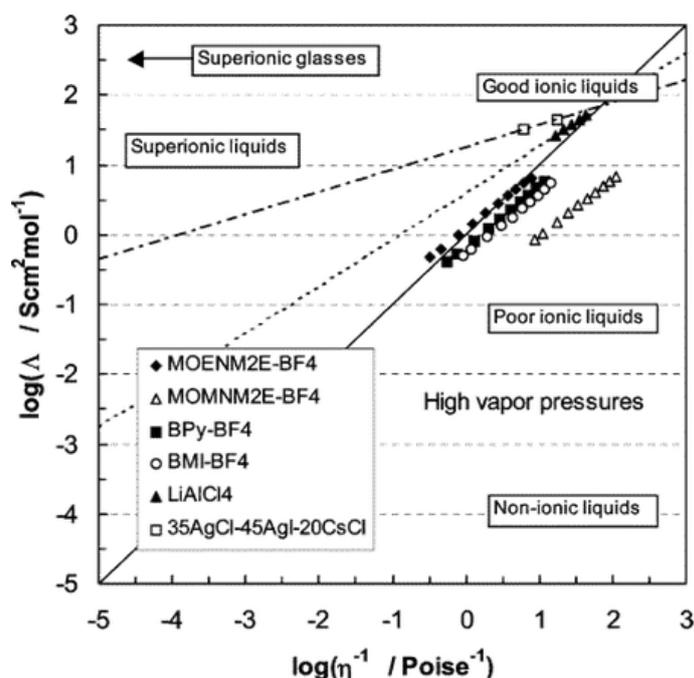
#### I-4.2.2.3. Ionicté

La conductivité molaire ( $\Lambda$ ) des liquides ioniques est reliée à leur viscosité ( $\eta$ ) par la règle de Walden<sup>[1]</sup> :

$$\Lambda \eta = \text{const.} \quad (I.14)$$

## CHAPITRE I - ETAT DE L'ART

Le tracé de l'évolution de la conductivité molaire  $\Lambda$  en fonction de l'inverse de la viscosité  $\eta$  (c-à-d. le diagramme de Walden, cf. Figure I-7), permet d'estimer si un liquide ionique est plutôt 'bon' (très dissocié, avec une grande part d'ions libres) ou plutôt 'pauvre' (peu dissocié, avec de fortes interactions inter-ioniques et donc une grande part d'ions associés par paires ou agrégats plus gros). Un liquide ionique est bon s'il se situe à proximité de l'idéalité, représentée par le comportement du KCl totalement dissocié en solution aqueuse (1 mol/L). En général, les liquides ioniques aprotiques sont de bons liquides ioniques, de même que les liquides ioniques protiques ayant un bon transfert du proton (soit un  $\Delta pK_a > 8$  d'après Angell et al.<sup>[11,96]</sup>). Un liquide ionique pauvre se caractérise par une forte corrélation entre le mouvement de ses cations et celui de ses anions. Il se situe très en dessous de l'idéalité, vers les plus basses conductivités. Cela peut avoir plusieurs origines, comme un transfert de proton incomplet pour les liquides ioniques protiques ou l'agrégation des ions.<sup>[91,97]</sup> McFarlane et al. ont également proposé un diagramme de Walden modifié du type  $\log \Lambda$  en fonction de  $\log[\eta^{-1} (1/r^+ + 1/r^-)]$ , prenant en compte les rayons  $r^+$  et  $r^-$  des cations et anions.<sup>[97]</sup> Selon Angell et al., l'ionicité d'un liquide ionique caractérise la capacité des particules chargées qui le composent à agir comme un ensemble d'ions indépendants les uns des autres.<sup>[98]</sup> Elle correspond au degré de dissociation des ions, c'est-à-dire à la fraction d'ions participant à la conduction lors de l'application d'un champ électrique.<sup>[97]</sup>



**Figure I-7 :** Tracé log-log de la conductivité molaire en fonction de l'inverse de la viscosité, ou diagramme de Walden, pour différents liquides ioniques. La droite en trait plein correspond au comportement du KCl dissocié dans l'eau (1M).<sup>[99]</sup>

L'ionicité peut être estimée qualitativement par la déviation de la conductivité molaire ( $\Delta W$ ) entre le KCl (représentant l'idéalité) et le liquide ionique, à viscosité égale sur le diagramme de Walden.<sup>[91]</sup> Plus la déviation est faible, plus l'ionicité est grande. Une déviation  $\Delta W = 1$  représente un écart de 10%

entre la conductivité réelle du liquide ionique et la conductivité qu'il aurait si ses ions étaient totalement dissociés.

De manière plus fine, l'ionité peut être approchée par le ratio de la conductivité molaire mesurée par spectroscopie d'impédance complexe ( $\Lambda_{imp}$ ) et de la conductivité molaire calculée par RMN à gradient de champ pulsé (RMN PSGE) ( $\Lambda_{RMN}$ )<sup>[100,101]</sup>. La spectroscopie d'impédance complexe étudie uniquement le déplacement des espèces chargées, que ce soient des ions totalement dissociés ou, certes plus faiblement, des agrégats et des complexes d'anions et de cations portant une charge 'moyenne'. La RMN PSGE permet de suivre la diffusion de toutes les espèces, à condition qu'un de leurs noyaux ait un moment cinétique de spin non-nul (actif en RMN). Plus le ratio  $\Lambda_{imp}/\Lambda_{RMN}$  est élevé et plus l'ionité est grande.

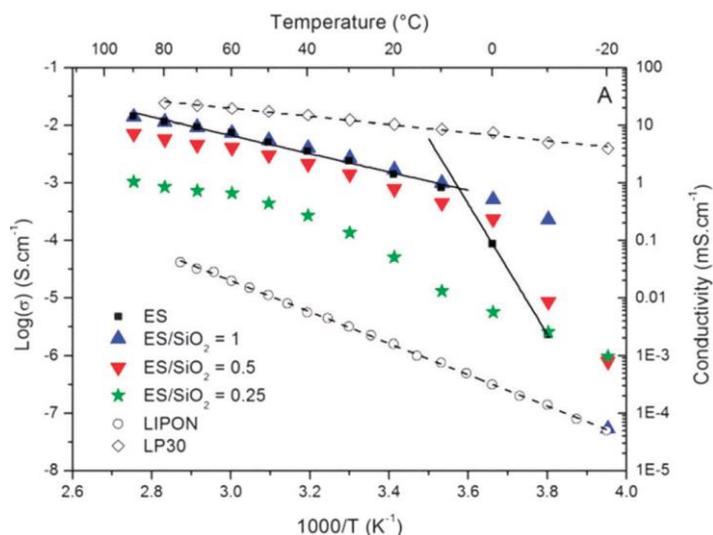
Les travaux de Watanabe et al.<sup>[91,100]</sup> ont fait ressortir quelques tendances dans l'évolution de l'ionité selon les espèces ioniques par ces deux méthodes. L'association d'un acide de Lewis faible et d'une base de Lewis faible tend à augmenter le caractère ionique (l'ionité) d'un liquide ionique, tandis que l'association d'acide et de base de Lewis forts forment des sels solides (NaCl, KBr ...). Pour les liquides ioniques aprotiques contenant le cation  $C_4mim$ , l'ionité varie avec le type d'anion, selon l'ordre suivant  $PF_6^- > BF_4^- > TFSI > TfO > TFA$ , correspondant à une distribution de charge de plus en plus asymétrique. D'autre part, l'ionité diminue avec l'augmentation de la taille des chaînes alkyles capables de participer à des liaisons hydrogènes pour les liquides ioniques  $[C_nmim][TFSI]$  ( $n=1-8$ ).

### I-4.2.3 Liquides ioniques confinés

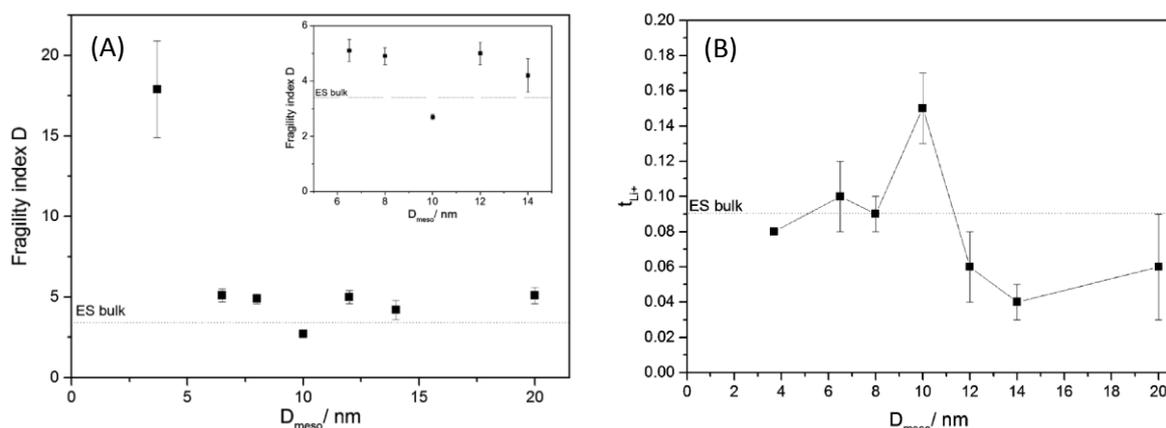
A l'intérieur des pores d'un ionogel, le liquide ionique confiné peut être séparé en deux régions : La première à la surface des pores et la seconde au centre des pores. Si la mésoporosité de la matrice du ionogel est faiblement remplie, tout le liquide ionique est en interaction avec la surface. Si le remplissage de la matrice est plus important, alors le liquide ionique remplit également le centre des pores, où son comportement se rapproche de celui du liquide ionique non-confiné.<sup>[61-63]</sup> La diffusion des ions du liquide ionique, et donc sa conductivité, dépendent de la quantité de liquide ionique présente dans les pores.<sup>[102]</sup> Si le remplissage est faible, le coefficient de diffusion et la conductivité ionique sont faibles. Si le remplissage est important, la contribution du liquide ionique au centre du pore est plus importante, la diffusion s'accroît, le nombre de porteurs est plus grand, et donc la conductivité augmente.

La concentration en ions dans un ionogel (comprenant le liquide ionique et la matrice) est plus basse que dans le liquide ionique non confiné. C'est pourquoi en général, la conductivité ionique d'un ionogel est légèrement plus basse, mais du même ordre que celle du liquide ionique non-confiné (voir la Figure I-8). Cependant, selon les caractéristiques du liquide ionique et de la porosité de la matrice, les interactions parois-liquide ionique peuvent perturber l'organisation du liquide ionique, augmenter la fragilité et augmenter la conductivité du liquide non-confiné.<sup>[56]</sup>

## CHAPITRE I - ETAT DE L'ART



**Figure I-8 :** Conductivité ionique du [Pyr13][TFSI] avec 0,5 M de LiTFSI (ES, en noir), des ionogels de type sol-gel ES/SiO<sub>2</sub> = 1 (en bleu), ES/SiO<sub>2</sub>=0,5 (en rouge) et ES/SiO<sub>2</sub>=0,25 (en vert). Avec ES/SiO<sub>2</sub>, le ratio molaire de liquide ionique et de SiO<sub>2</sub> utilisé pour la synthèse des ionogels. La diminution du ratio ES/SiO<sub>2</sub> de 1 à 0,25 correspond à une diminution du diamètre des mésopores de la phase solide du ionogel de 17 nm à 8 nm. Les électrolytes solides LIPON et liquides LP30 sont ajoutés en comparaison.<sup>[56]</sup>



**Figure I-9 :** Evolution selon la taille des pores (A) de l'indice de fragilité  $D$  du liquide ionique confiné [Pyr13][TFSI] contenant 0,5 M de LiTFSI et (B) du nombre de transport ionique du Li<sup>+</sup>. L'indice de fragilité  $D$  provient d'un ajustement de mesures de conductivité ionique par la loi VTF et varie comme l'inverse de la fragilité. La fragilité du liquide ionique confiné est augmentée ( $D$  abaissé), de même que le nombre de transport ionique du Li<sup>+</sup> pour une taille de mésopores de 10 nm.<sup>[56]</sup>

Les Figures I-9 A et B montrent que pour le liquide ionique [Pyr13][TFSI] contenant 0,5 M de LiTFSI confiné dans une matrice de silice, il existe une taille de pore optimale de 10 nm à laquelle les propriétés de transport sont améliorées.<sup>[56]</sup> A cette taille de pore, la fragilité du liquide ionique est plus grande et le nombre de transport ionique du Li<sup>+</sup>, c'est-à-dire la fraction du courant portée par les ions Li<sup>+</sup>, est optimum. Nous chercherons dans le présent travail à élucider l'origine de ce comportement. Enfin, une partie du liquide ionique confiné ne cristallise pas en confinement, ou cristallise à plus basse température que le liquide ionique non-confiné. La conductivité ionique d'un liquide ionique confiné peut être donc être avantageusement maintenue en dessous de la température de cristallisation du liquide ionique non-confiné et à des valeurs plus élevées (voir la Figure I-8).

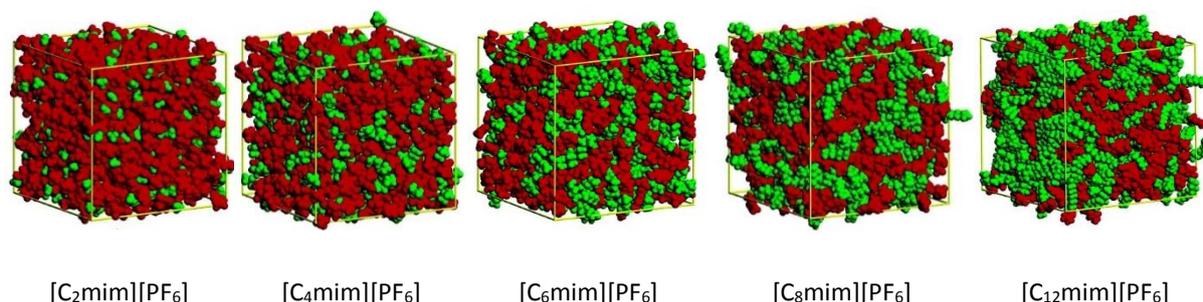
### I-4.3 Structure des liquides ioniques et interactions anion cation

#### I-4.3.1 Structure des liquides ioniques

##### I-4.3.1.1. Liquides ioniques non-confinés

Les liquides ioniques sont formés d'ions libres, mais aussi d'agrégats organisés à l'échelle mésoscopique dus aux interactions coulombiennes, aux liaisons hydrogènes et aux forces de van der Waals existant entre les ions. Cela conduit à la formation de paires d'ions et d'agrégats (neutres ou chargés) à l'échelle des molécules puis à une éventuelle organisation mésoscopique en domaines polaires et apolaires.<sup>[103,104]</sup>

Les domaines polaires sont formés par les interactions à courtes distances entre les fonctions portant la charge des anions et des cations. Les domaines apolaires sont formés par les chaînes alkyles des cations. Une modélisation de la structuration des liquides ioniques en domaines polaires et apolaires est donnée en Figure I-10 pour les liquides ioniques  $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$  ( $2 < n < 12$ ). Pour les chaînes alkyles les plus courtes (jusqu'à  $C_4$ ), les domaines apolaires sont dispersés. Pour des chaînes alkyles plus longues, les domaines apolaires forment des agrégats plus volumineux, et éventuellement un réseau continu.<sup>[105]</sup> Ces réseaux polaires et apolaires se réarrangent continuellement par des échanges d'ions.<sup>[106]</sup> Des organisations en domaines polaires et apolaires ont été également observés pour des liquides ioniques à base de phosphoniums,<sup>[107]</sup> d'ammoniums,<sup>[108]</sup> et de piperdiniums.<sup>[109]</sup>



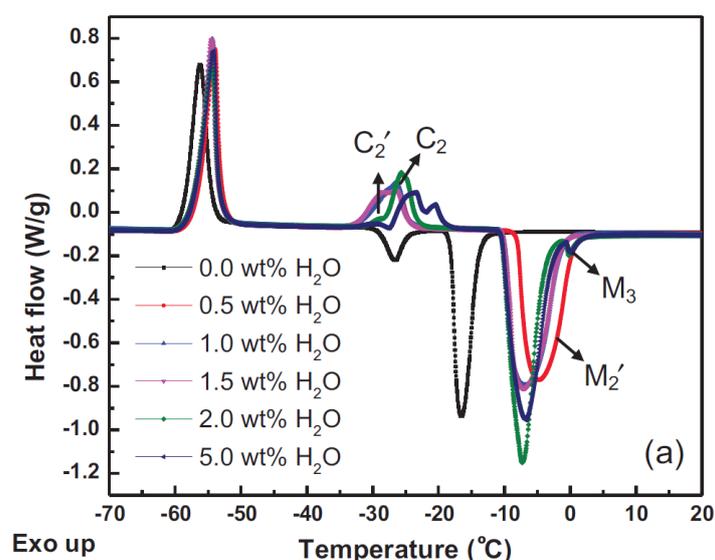
**Figure I-10** : Structure simulée à 300 K des liquides ioniques  $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$  pour  $n=2-12$ , avec en rouge les domaines polaires et en vert les domaines apolaires. Chaque boîte contient 700 paires d'ions et a une longueur de l'ordre de 50-60 Å. Les domaines polaires sont organisés en un réseau continu et tridimensionnel de canaux. Au fur et à mesure que la taille des chaînes alkyles augmente, les domaines apolaires passent de microphases dispersées à un réseau continu.<sup>[105]</sup>

Les cations et les anions des liquides ioniques existent sous différentes conformations, indépendamment de la structure en domaines polaires et apolaires.<sup>[105,110]</sup> Leur équilibre conformationnel dépend des espèces ioniques environnantes, de la pression et de la température.<sup>[110]</sup> Une étude par spectroscopie Raman montre, par exemple, que les ions TFSI et Pyr14 du  $[\text{Pyr}14][\text{TFSI}]$  ont des équilibres conformationnels très semblables dans les états liquide et vitreux du liquide ionique.<sup>[111]</sup> En revanche, dans la forme cristallisée, les ions subissent un réarrangement important.

Les liquides ioniques sont hygroscopiques. La présence d'eau perturbe les réseaux des régions polaires et apolaires qui nanostructurent les liquides ioniques, ce qui modifie leurs propriétés<sup>[112]</sup>. Par exemple,

à 20°C, la conductivité de [C<sub>4</sub>mim][TFSI] augmente de 0,331 S.m<sup>-1</sup> à 0,449 S.m<sup>-1</sup> lorsque le taux d'eau qu'il contient passe de 10 ppm à 8850 ppm<sup>[113]</sup>.

La présence d'eau peut modifier la structure des phases et les températures de changement de phase des liquides ioniques. Le [Pyr14][TFSI], par exemple, est un liquide ionique qui déshydraté, présente une transition vitreuse, suivi d'une cristallisation froide et de deux fusions successives (voir la Figure I-11)<sup>[87]</sup>. La première fusion à -29°C, conduit à la formation d'une mésophase métastable, tandis que la seconde conduit à un liquide stable à -18°C environ. La présence d'eau (0,5% massique), entraîne l'apparition de phases métastables. De plus, les interactions eau-[Pyr14][TFSI] ont pour effet de décaler la seconde fusion d'une dizaine de degrés vers les plus hautes températures.



**Figure I-11** : Thermogramme de DSC de [Pyr14][TFSI], à différentes fractions massiques d'eau. 0,5% massique en eau correspond à environ 10% molaire dans ce liquide ionique et 5% massique en eau à environ 55% molaire. <sup>[87]</sup>

En présence de sels (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>), le taux d'eau que les liquides ioniques à base d'anions TFSI sont capables d'absorber est plus important. Dans les liquides ioniques à base d'anion TFSI, il est connu que les cations Li<sup>+</sup> sont coordonnés par des anions TFSI. Martins et al. ont montré qu'en augmentant la concentration en eau dans le liquide ionique hydrophobe [Li]<sub>x</sub>[C<sub>2</sub>dmim]<sub>1-x</sub>[TFSI] déshydraté ([H<sub>2</sub>O]<120 ppm, soit une fraction molaire  $x=0,001$ ), les ions TFSI jouant le rôle de ligand pour le Li<sup>+</sup> sont remplacés par des molécules d'eau. Les interactions Li<sup>+</sup>-TFSI sont ainsi très affaiblies, et expliquent l'augmentation de la conductivité et la diminution de la viscosité. Pour un ajout d'eau de l'ordre de 2,2 mol.L<sup>-1</sup> ( $x=0,22$ ) dans le liquide ionique, les variations de la viscosité et de la conductivité sont environ 20% moins fortes en l'absence de sel. Dans [C<sub>2</sub>dmim][TFSI] sans sel de lithium, les effets des molécules d'eau sur l'organisation et les propriétés du liquide ionique sont donc plus limités. <sup>[114]</sup>

Au-delà des modifications de composition de la sphère de solvatation, la présence d'eau peut également entraîner une perturbation générale des réseaux polaires et apolaires des liquides ioniques, modifiant les propriétés dynamiques du mélange et augmentant la mobilité des ions. <sup>[115]</sup>

Afin de limiter et de réduire la quantité d'eau présente dans les liquides ioniques, ceux-ci doivent être de préférence stockés en boîte à gants et déshydratés avant usage. En contrôle, un dosage de l'eau peut être également réalisé par la méthode Karl Fisher.

Des impuretés autres que l'eau peuvent se retrouver dans les liquides ioniques. En général, elles proviennent de réactifs organiques ou inorganiques non consommés lors de la synthèse des liquides ioniques et qui n'ont pas été extraites en totalité. Il s'agit le plus souvent d'halogénures ou d'amines.<sup>[16,116]</sup> Ces impuretés ont un impact sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques. Elles sont responsables par exemple de la variabilité des points de fusion disponibles dans la littérature pour un même liquide ionique<sup>[117]</sup>, de la diminution de l'activité catalytique<sup>[116,118]</sup> ou de variation de la densité, de la viscosité et de la conductivité des liquides ioniques.<sup>[117]</sup>

### I-4.3.1.2. Liquides ioniques confinés

Comme il a été montré précédemment, les propriétés des liquides ioniques confinés sont influencées par la structure de la porosité et la nature des espèces chimique en surface de la matrice hôte. Le confinement des liquides ioniques entraîne également une modification de leur structure, en particulier à l'interface avec la paroi du matériau confinant.<sup>[119]</sup> On s'intéresse pour la thèse aux matrices de silice.

L'étude des interactions de surface entre une silice mésoporeuse ordonnée de type MCM-41 et les liquides ioniques de cation C<sub>6</sub>mim et d'anions TFSI, NfO et OAc montre que lors du remplissage de la porosité, la surface de silice n'est pas recouverte de la même manière en fonction des liquides ioniques.<sup>[120]</sup> Les liquides ioniques [C<sub>6</sub>mim][NfO] et [C<sub>6</sub>mim][OAc] interagissent préférentiellement avec la surface de la silice, ils s'ordonnent en couches homogènes. En revanche, le liquide ionique [C<sub>6</sub>mim][TFSI] hydrophobe interagit peu avec la surface et s'agrége en gouttelettes avant de former un film. Pour une silice mésoporeuse désordonnée, comme un gel de silice, les pores de plus petites dimensions sont remplis avant que la surface de la silice ne soit complètement recouverte.

La surface des matrices de silice hydrophiles contient des groupements silanols (Si-OH), qui peuvent se déprotoner pour former des silanolates (Si-O<sup>-</sup>). Les cations des liquides ioniques confinés interagissent préférentiellement avec la surface des pores de silice par l'intermédiaire de ces silanolates. Une couche d'anion se forme ensuite pour contrebalancer la charge positive de la couche de cations.<sup>[121,122]</sup>

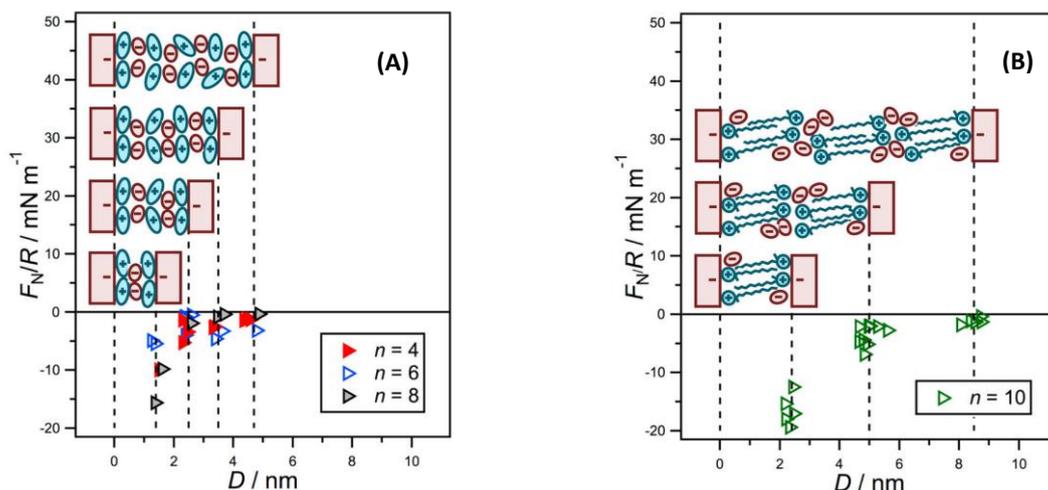
Le confinement de [Pyr1*n*][TFSI] (*n* = 4,6,8,10) entre deux surfaces de mica, distantes de 0 à 14 nm, a mis en évidence deux types de structuration à l'interface mica-liquide ionique<sup>[123]</sup> (voir la Figure I-12). Les liquides ioniques avec de petites chaînes alkyles (*n* < 8) forment alternativement des couches de cations et d'anions en surface du mica. L'augmentation des chaînes tend à déséquilibrer cet arrangement. A partir d'un certain seuil (*n* ≈ 10), les ions des liquides ioniques s'arrangent en bicouches, où les chaînes alkyles sont interdigitées. Les mêmes structures ont été observées, respectivement pour [C<sub>4</sub>mim][TFSI] et [C<sub>6</sub>mim][TFSI].<sup>[124]</sup> Pour les liquides ioniques précédemment cités, l'épaisseur de l'empilement des couches de cations et d'anions ne dépasse pas 7 nm, contre

## CHAPITRE I - ETAT DE L'ART

15 nm pour la structuration en bicouche. La présence de sel peut modifier la structure des empilements. L'ajout de LiTFSI dans [C<sub>2</sub>mim][TFSI] et [C<sub>2</sub>mim][FSI] confinés entre deux surfaces de mica entraîne une dilatation des couches, plus ou moins importante selon la concentration en sel, ainsi qu'une diminution du nombre d'empilements stables. Il est très intéressant de noter, par rapport au travail développé dans les chapitres II et III de la présente thèse, que lorsque qu'il est dilué dans [C<sub>2</sub>mim][TFSI], le Li<sup>+</sup> a tendance à former des clusters avec TFSI dans les couches d'anions, alors que dilué dans FSI, le Li<sup>+</sup> semble préférentiellement s'adsorber en surface du mica<sup>[125]</sup>.

Dans le liquide ionique [Pyr13]<sub>0.87</sub>[Li]<sub>0.13</sub>[TFSI] entre autres, les ions Li<sup>+</sup> sont coordonnés par des anions TFSI. Après confinement de ce liquide ionique dans une matrice de silice poreuse, il a été montré par spectroscopie Raman et RMN du lithium qu'une partie des ions Li<sup>+</sup> sont moins coordonnés par les anions et migrent, tout ou partie, à la surface de silice.<sup>[56]</sup> Une augmentation du nombre de transport ionique du Li<sup>+</sup> a été constaté en parallèle, laissant supposer une augmentation de l'ionicté du liquide ionique. Plus le confinement est important (c'est-à-dire plus la dimension des pores de silice est faible et la surface spécifique est élevée) et plus ces observations sont marquées. Le confinement dans une matrice de silice et l'interaction privilégiée du Li<sup>+</sup> pour la surface, ont ici pour effet de briser les agrégats d'ions présents dans le liquide ionique.

Les interactions entre un liquide ionique confiné et la surface des pores du matériau confinant modifient la structure (organisation, conformation) et les propriétés du liquide.<sup>[13]</sup> Les effets du confinement sur les interactions inter-ioniques ainsi que sur la conformation des ions peuvent être observés, voire quantifiés, par spectroscopie Raman.



**Figure I-12 :** Représentation schématique de la structures des liquides ioniques [Pyr1n][TFSI], confinés entre deux lames de mica, pour (A)  $n = 4, 6, 8$ , et (B)  $n = 10$ . Avec  $D$ , l'épaisseur des films minces stables et  $F_N/R$  la force normale mesurée entre les deux lames distante de  $D$ .<sup>[123]</sup>

### I-4.3.2 Conformations des anions TFSI et interactions cation-anion étudiées par spectroscopie Raman

Les ions d'un liquide ionique peuvent exister sous plusieurs conformations et peuvent interagir avec certains autres ions du voisinage. Différents paramètres, tels que la température, la pression et le confinement peuvent modifier l'équilibre entre ces conformations et modifier les interactions entre les ions. La spectroscopie Raman permet d'étudier ces variations dans les liquides ioniques, qu'ils soient non-confiné, ou confiné dans un ionogel. Dans les paragraphes suivants, nous nous focaliserons sur un anion particulier, le TFSI, que nous avons étudié lors de la thèse en interaction avec différents cations : Pyr14, PyrH4, Li<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup>.

#### I-4.3.2.1. Liquides ioniques non-confinés

Dans un liquide ionique, l'anion TFSI existe sous deux conformations en équilibre, appelées cisoïde (cis ou C<sub>1</sub>) et transoïde (trans ou C<sub>2</sub>).<sup>[126,127]</sup> Une représentation de ces deux conformations est donnée en Figure I-13. L'équilibre entre ces conformations dépend de la température et de la pression.<sup>[111]</sup> Cet équilibre peut être estimé par spectroscopie Raman, via l'étude de bandes spécifiques aux conformations cis et trans : typiquement, les bandes 306 cm<sup>-1</sup>, 326 cm<sup>-1</sup>, 333 cm<sup>-1</sup> et 350 cm<sup>-1</sup> pour la conformation cis et 298 cm<sup>-1</sup>, 314 cm<sup>-1</sup>, 339 cm<sup>-1</sup> pour la conformation trans (voir les Figures I-14 et I-15). Le ratio (*r*) des aires intégrées des bandes propres aux conformations cis et trans (*I<sub>cis</sub>*, *I<sub>trans</sub>*) est utilisé pour estimer la proportion relative des conformations cis par rapport aux conformations trans (*C<sub>cis</sub>*, *C<sub>trans</sub>*) :

$$r = \frac{C_{cis}}{C_{trans}} \approx \frac{I_{cis}}{I_{trans}} \quad (I.15)$$

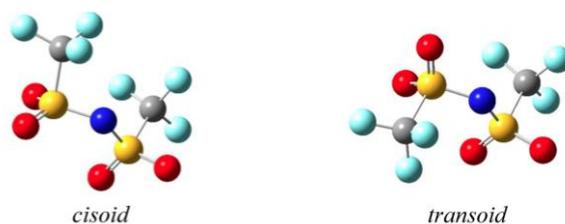
A l'état liquide et à température ambiante, la conformation trans de TFSI est majoritaire.<sup>[127,128]</sup> Comme le montre la Figure I-14, si la température du liquide ionique augmente, la proportion de cis, et donc le ratio cis/trans augmente également, généralement suivant une loi d'Arrhenius (cf.) :

$$\ln \frac{I_{cis}}{I_{trans}} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} - \ln \frac{R_{cis}}{R_{trans}} \quad (I.16)$$

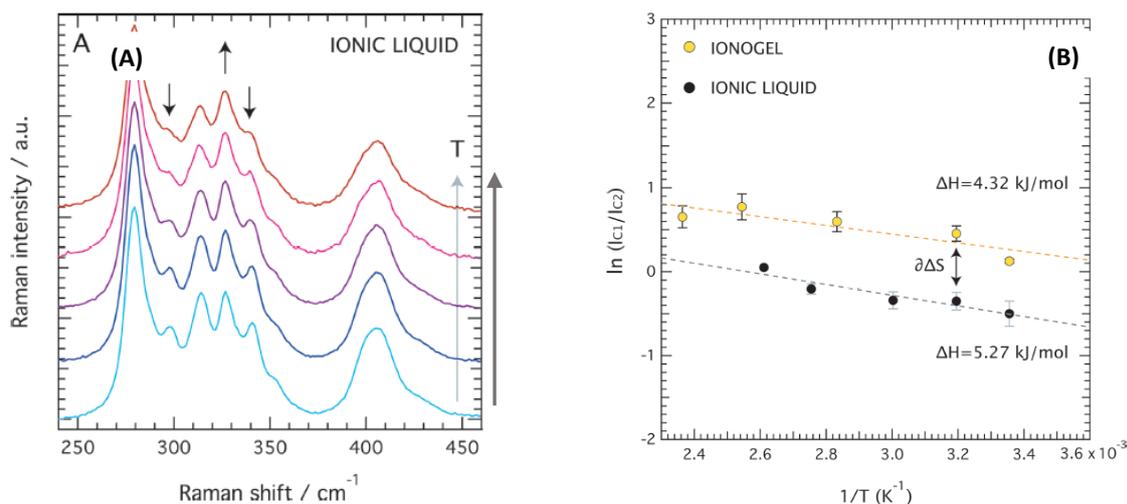
Avec  $\Delta H$  et  $\Delta S$  respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie lors du changement de conformations de TFSI,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $R_{cis}$  et  $R_{trans}$  les coefficients de diffusion Raman des conformères cis et trans.<sup>[127,129]</sup> En revanche, à l'état solide, le ratio cis/trans semble dépendre de la force d'interaction entre le cation et le TFSI.<sup>[130]</sup>

La population de la conformation cis augmente également lorsque la pression appliquée sur le liquide ionique augmente, comme le montre la Figure I-15, présentant l'évolution du spectre Raman et du ratio cis/trans à différentes pressions pour le liquide ionique [Pyr14][TFSI].<sup>[131]</sup> D'après cette étude de Capitani et al., sous pression, la conformation cis du TFSI est favorisée par son volume, qui est plus petit que celui de la conformation trans ( $\Delta V = 0,34$  cm<sup>3</sup>/mol).

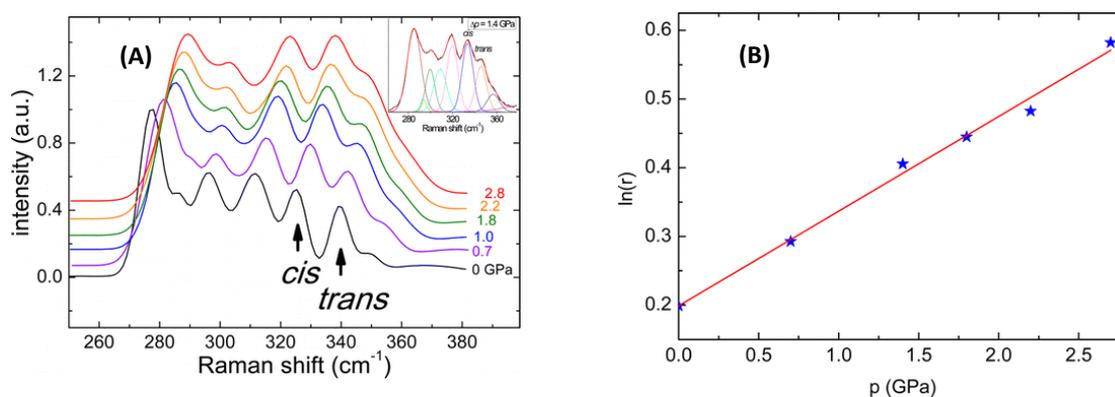
## CHAPITRE I - ETAT DE L'ART



**Figure I-13** : Conformations cisoïde et transoïde de l'anion TFSI.<sup>[110]</sup> Avec en bleu, l'azote, en jaune, le soufre, en rouge, l'oxygène, en noir, le carbone et en bleu clair le fluor.



**Figure I-14** : Pour le liquide ionique [C<sub>1</sub>Hm][TFSI], évolution avec la température (A) du spectre Raman ( $\lambda = 785$  nm) et (B) du ratio des conformations cis/trans (ici C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>) pour le liquide ionique et un ionogel. En (A) les flèches indiquent l'augmentation (respectivement la diminution) de l'intensité des bandes propres à la conformation cis (resp. trans) avec l'augmentation de la température. En (B), les intensités des bandes propres aux conformations C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> proviennent de la décomposition des spectres Raman par des Lorentziens.<sup>[132]</sup>



**Figure I-15** : Pour le liquide ionique [Pyr14][TFSI], évolution en fonction de la pression (A) du spectre Raman dans la gamme 250-400  $\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda = 632,8$  nm) et (B) du ratio des conformations cis/trans. Le ratio cis/trans augmente avec la pression.<sup>[131]</sup>

Les conformations du TFSI peuvent également être étudiées à travers une bande Raman intense située à environ  $740 \text{ cm}^{-1}$ , représentative d'un mode d'élongation symétrique de tout l'anion TFSI et dont la position varie de quelques  $\text{cm}^{-1}$  selon le cation du liquide ionique qui le solvate (cf. Figure I-16)<sup>[129,133]</sup>.

## CHAPITRE I - ETAT DE L'ART

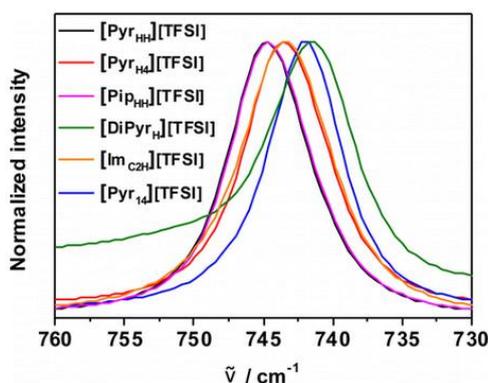
Cette bande symétrique provient de la somme des deux contributions des conformations cis et trans, distantes d'environ  $2 \text{ cm}^{-1}$ . En général, ces deux contributions sont indiscernables, en particulier à température ambiante.<sup>[134]</sup> Cependant, en faisant varier la température, et donc les populations relatives de conformation cis et trans, les deux contributions peuvent parfois être séparées.<sup>[129]</sup>

Comme le présente la Figure I-17 A, l'ajout de cations métalliques, tels que  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ , dans un liquide ionique à base d'anion TFSI entraîne l'apparition d'un épaulement autour de  $748 \text{ cm}^{-1}$ . Cet épaulement est dû à l'apparition d'un mode de vibration supplémentaire, résultant de la coordination des cations métalliques par les anions TFSI<sup>[135,136]</sup>. Plus l'épaulement est décalé vers les hauts nombres d'onde, et plus les interactions entre le cation et l'anion TFSI sont fortes. De plus, l'intensité relative de l'épaulement est proportionnelle à la population d'anion TFSI en interaction avec les cations.<sup>[135]</sup> Le nombre moyen d'anion TFSI coordonnant un cation métallique, c'est-à-dire le nombre de coordination  $n$ , peut ainsi être approché par :

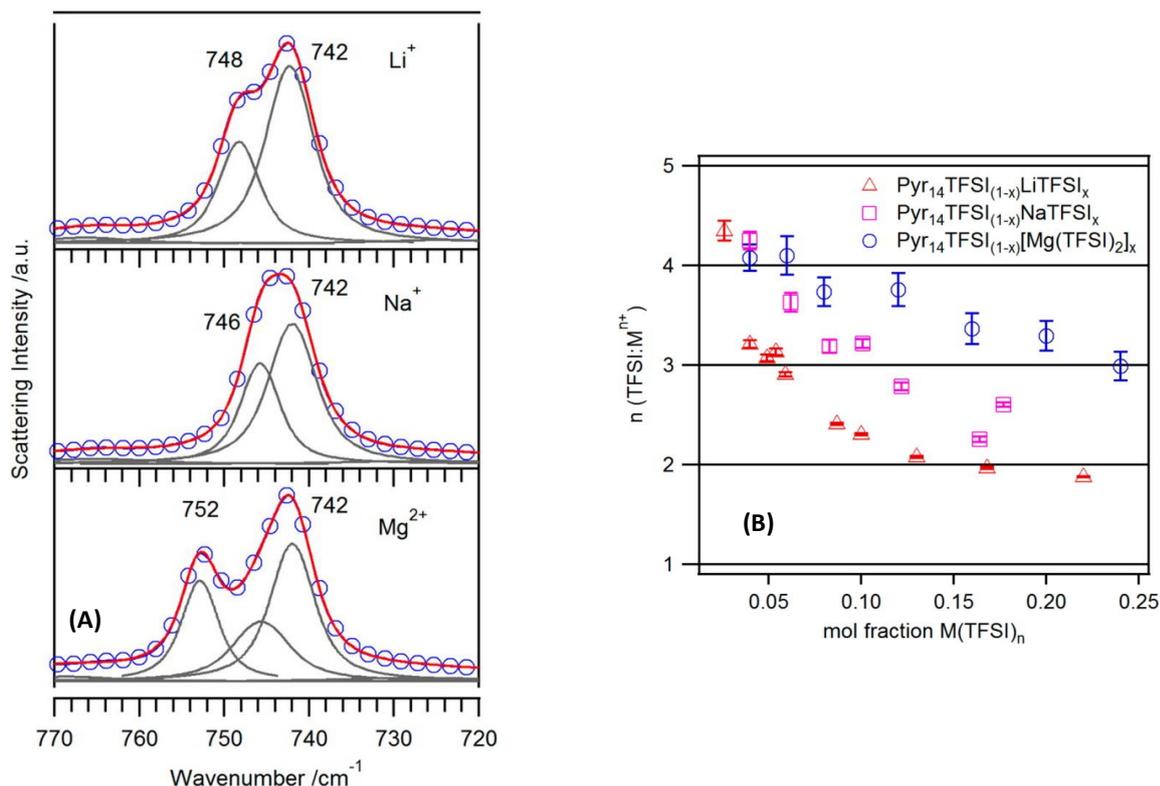
$$n = \frac{I_{\text{coord}}}{I_{\text{coord}} + I_{\text{non-coord}}} * \frac{1}{x} \quad (1.17)$$

avec  $x$  la fraction molaire en cation métallique, et  $I_{\text{coord}}$  et  $I_{\text{non-coord}}$  les intensités intégrées des composantes coordonnées et non-coordonnées du TFSI.

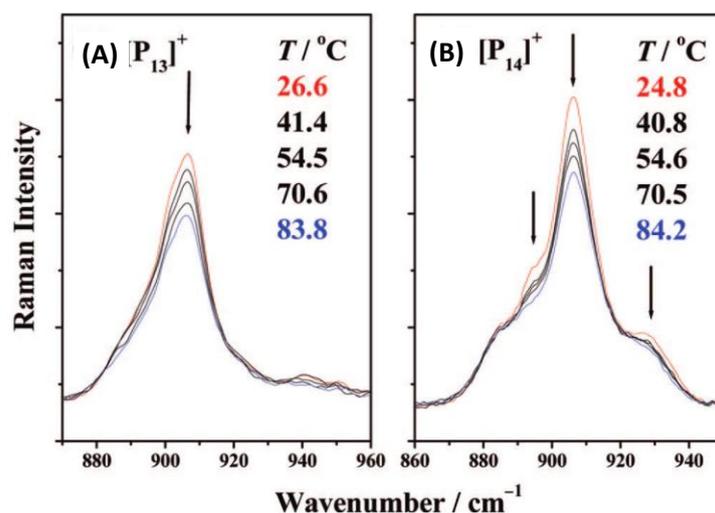
La position de l'épaulement ainsi que le nombre de coordination sont donc dépendant de la nature du cation coordonné et de sa concentration dans le liquide ionique (voir la Figure I-17). Pour une même fraction molaire  $x=0,1$  en LiTFSI et NaTFSI dans  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{TFSI}]$ , le nombre de coordination du  $\text{Na}^+$  est plus grand ( $n \approx 3,2$ ) que pour  $\text{Li}^+$  ( $n \approx 2,3$ )<sup>[137]</sup>. Cela pourrait s'expliquer par un plus petit ratio charge sur rayon du cation  $\text{Na}^+$  comparé au cation  $\text{Li}^+$ , ainsi que par de plus faibles interactions entre les ions  $\text{Na}^+$  et TFSI (la position de l'épaulement est décalée vers les plus bas nombres d'onde). Dans  $[\text{Pyr}_{14}][\text{TFSI}]$ , le nombre de coordination, et donc la dimension moyenne des complexes cation-TFSI diminue en passant d'un cation  $\text{Mg}^{2+}$  à un cation  $\text{Na}^+$  puis  $\text{Li}^+$ <sup>[136]</sup>. La coordination du  $\text{Mg}^{2+}$  par TFSI est plus complexe à étudier, puisqu'elle fait apparaître, non pas une, mais deux composantes, à  $746 \text{ cm}^{-1}$  et  $752 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure I-16** : Spectres Raman de différents liquides ioniques ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ), centrés sur la bande  $\sim 740 \text{ cm}^{-1}$ , représentative d'un mode d'élongation symétrique de l'anion TFSI.<sup>[133]</sup>



**Figure I-17** : Etude de la coordination de trois cations Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et Mg<sup>2+</sup> par l'anion TFSI, dans [Pyr14][TFSI]. (A) Spectres Raman dans la gamme 720-770 cm<sup>-1</sup> ( $\lambda = 1064$  nm), avec les points expérimentaux ( $\circ$ ), la courbe d'ajustement (—) et les bandes d'ajustement correspondant à différents modes de vibrations du TFSI (non-liés aux cations à 742 cm<sup>-1</sup> et liés aux cations à 746 cm<sup>-1</sup>, 748 cm<sup>-1</sup> et 752 cm<sup>-1</sup>). (B) Nombre de coordination (n) du TFSI pour chaque M<sup>n+</sup> en fonction de la fraction molaire en sel dissous dans [Pyr14][TFSI].<sup>[136]</sup>



**Figure I-18** : Dépendance en température des spectres Raman de (A) [Pyr13][TFSI] et (B) [Pyr14][TFSI] ( $\lambda = 1064$  nm). Les flèches indiquent une diminution de l'intensité des bandes attribuables aux conformations e6 du Pyr13 (905 cm<sup>-1</sup>) et du Pyr14 (892 cm<sup>-1</sup>, 905 cm<sup>-1</sup> et 930 cm<sup>-1</sup>) avec l'augmentation de la température. En revanche, les bandes attribuables aux conformères e4 du Pyr13 et e1 du Pyr14 semblent indépendantes de la température (environ 883 cm<sup>-1</sup> et 915 cm<sup>-1</sup> sur chaque spectre).<sup>[138]</sup>

## CHAPITRE I - ETAT DE L'ART

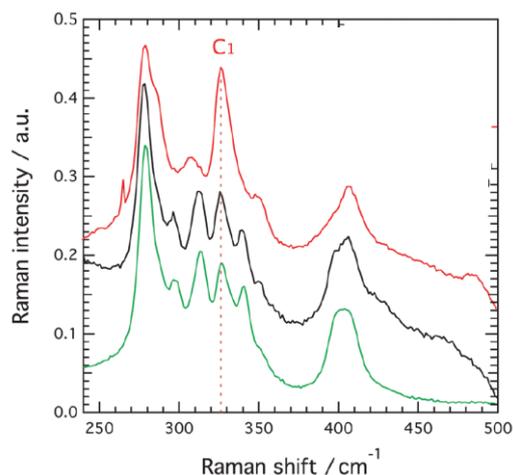
Dans le cadre de cette thèse, ce sont des cations pyrrolidinium qui sont étudiés en parallèle des ions TFSI. Ces cations possèdent également différentes conformations en équilibre.<sup>[138,139]</sup> Dans les liquides ioniques [Pyr13][TFSI] et [Pyr14][TFSI], les cations Pyr13 sont majoritairement sous la forme de conformères e4 et e6, et les cations Pyr14 sous la forme des conformères e1 et e6. En spectroscopie Raman, des bandes de vibrations situées entre  $860\text{ cm}^{-1}$  et  $960\text{ cm}^{-1}$  sont utilisées pour étudier les conformations des cations pyrrolidinium (voir la Figure I-18). Dans cette gamme de nombres d'onde, l'évolution des intensités des bandes de vibration permet de suivre l'évolution relative de la quantité de chaque conformère, suite à une perturbation. De cette manière, Umebayashi et al. ont pu montrer que les conformations majoritaires e6 du Pyr13 et du Pyr14 sont sensibles à la température (leur occurrence diminue quand la température augmente), tandis que les conformations minoritaires e1 et e4 ne le sont pas.<sup>[138]</sup> En revanche, d'après Koyama et al. la population des deux conformères e1 et e4 décroît fortement avec la pression.<sup>[139]</sup>

### I-4.3.2.2. Liquides ioniques confinés

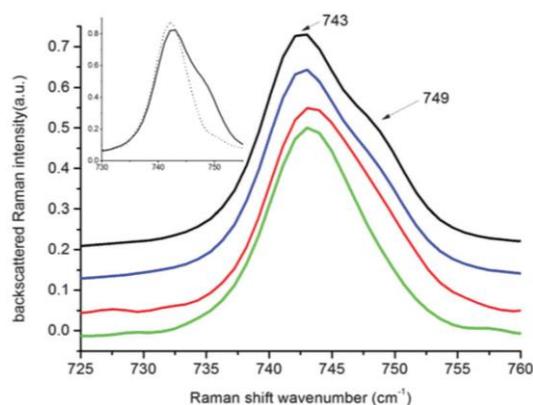
La conformation et les modes de vibration des ions d'un liquide ionique sont modifiés par le confinement. Des études par spectroscopie Raman de bandes de vibration relatives aux conformations cis et trans du TFSI ( $200\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ ,  $740\text{ cm}^{-1}$ ) montrent qu'après confinement dans de la silice poreuse, le TFSI adopte préférentiellement la configuration cis<sup>[122,132,140]</sup>. La Figure I-19 présente l'augmentation de la population de conformères cis du TFSI (parfois notés  $C_1$ ) suite au confinement du liquide ionique [C<sub>6</sub>mim][TFSI] dans une matrice de silice poreuse<sup>[102]</sup>. Cette observation, combinée à un déplacement de la bande  $740\text{ cm}^{-1}$  vers les plus hautes fréquences indique une modification de l'organisation des ions en confinement, de pair avec le blocage de la cristallisation en refroidissement, au profit de la transition vitreuse. En revanche, si la surface de silice est modifiée par des groupements tributyle, il est proposé que les interactions du cation et de l'anion avec la surface sont réduites, le spectre Raman du liquide ionique [C<sub>6</sub>mim][TFSI] confiné restant alors très similaire à celui du liquide ionique non-confiné, et l'impact sur les conformations du TFSI étant alors moins important.

Le confinement des liquides ioniques contenant des sels de lithium peut également modifier la coordination de cations  $\text{Li}^+$  par les anions TFSI. Sur le spectre Raman du liquide ionique [Pyr13][TFSI] contenant 0,5 M de LiTFSI, en Figure I-20, l'épaule à  $749\text{ cm}^{-1}$ , dû à la coordination des cations  $\text{Li}^+$  est moins marquée lorsque le liquide ionique est confiné dans des pores de silice. La perte d'intensité de cet épaulement montre une diminution de la coordination des ions  $\text{Li}^+$  par les anions TFSI. Cette diminution de la coordination de  $\text{Li}^+$  est d'autant plus importante que la dimension des mésopores de la matrice confinante diminue. Autrement dit, le confinement de ce liquide ionique a perturbé et abaissé les interactions de cohésion entre les ions  $\text{Li}^+$  et TFSI.<sup>[56]</sup> Une diminution de la coordination des ions  $\text{Li}^+$  par les anions TFSI a également été observée pour les liquides ioniques Pyr14<sub>0,92</sub>Li<sub>0,08</sub>TFSI et Pyr24<sub>0,91</sub>Li<sub>0,09</sub>TFSI confinés par le polymère PVdF-HFP.<sup>[44]</sup>

## CHAPITRE I - ETAT DE L'ART



**Figure I-19** : Spectre Raman dans la gamme 240-500 cm<sup>-1</sup> du [C<sub>6</sub>mim][TFSI] ( $\lambda = 785$  nm), non confiné (en vert), confiné dans une silice dont la surface est fonctionnalisée par des groupements tributylsilyles (en noir) et dans de la silice non traitée (en rouge). Figure adaptée de <sup>[102]</sup>.



**Figure I-20** : Spectres Raman enregistrés à température ambiante du [Pyr13][TFSI] avec 0,5 M de LiTFSI (en noir), des ionogels LI/SiO<sub>2</sub> = 1 (en bleu), LI/SiO<sub>2</sub>=0,5 (en rouge) et LI/SiO<sub>2</sub>=0,25 (en vert) ( $\lambda = 1064$  nm). Avec LI/SiO<sub>2</sub>, le ratio molaire de liquide ionique et de SiO<sub>2</sub> utilisé pour la synthèse des ionogels. La diminution du ratio LI/SiO<sub>2</sub> de 1 à 0,25 correspond à une diminution du diamètre des mésopores de la phase solide de l'ionogel de 17 nm à 8 nm. Dans l'insert, le spectre du [Pyr13][TFSI] pur et non-confiné (ligne en pointillée) est comparé à celui de [Pyr13][TFSI] avec 0,5 M de LiTFSI non-confiné (en noir).<sup>[56]</sup>

### I-5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons défini et présenté les caractéristiques générales des liquides ioniques ainsi que leurs caractères protique ou aprotique. Nous nous sommes ensuite intéressés à leur confinement dans des matrices poreuses, qui conduit à la formation de matériaux biphasiques ayant les propriétés de liquide et d'électrolyte des liquides ioniques, ainsi que la structure solide des matrices confinantes. Le confinement des liquides ioniques modifie l'organisation structurale des liquides ioniques. D'une part à cause de la dimension des pores, à l'échelle mésoscopique, et d'autre part par la présence d'une surface interfaciale importante entre le liquide ionique et la paroi des pores de la matrice confinante. Cette modification de l'organisation des ions entraîne des variations dans les transitions de phase des liquides ioniques confinés et impacte les propriétés de transport des ions. Ces changements dans les propriétés physico-chimiques seront étudiés dans le Chapitre II, pour des liquides ioniques confinés dans une matrice de silice à porosité hiérarchique macro-/mésoscopique. Les liquides ioniques étudiés contiennent des cations pyrrolidinium protiques et aprotiques et des anions TFSI, en présence ou non de sels de lithium ou de sodium.

Ce Chapitre I nous a également permis de présenter les conformations cisoïde et transoïde de l'anion TFSI, ainsi que son interaction avec les cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ , qui sont très largement étudiés par spectroscopie Raman dans la littérature pour des liquides ioniques non-confinés. Le Chapitre III se focalisera donc sur l'étude de l'équilibre conformationnel cis/trans du TFSI ainsi que sur sa capacité à coordonner des cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  en confinement.

I-6 Références bibliographiques

- [1] C. A. Angell, Y. Ansari, Z. Zhao, *Faraday Discuss.* **2011**, *154*, 9.
- [2] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, *439*, 831.
- [3] H. Ohno, in *Functional Organic Liquids*, John Wiley & Sons, Ltd, **2019**, pp. 235–250.
- [4] W. Kunz, K. Häckl, *Chemical Physics Letters* **2016**, *661*, 6.
- [5] A. O. Diallo, C. Len, A. B. Morgan, G. Marlair, *Separation and Purification Technology* **2012**, *97*, 228.
- [6] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat Mater* **2009**, *8*, 621.
- [7] A. RAHIER, *Techniques de l'ingénieur Propriétés électriques et électrochimiques*, **2016**, base documentaire : TIB336DUO.
- [8] C. A. Angell, N. Byrne, J.-P. Belieres, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1228.
- [9] T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206.
- [10] D. R. MacFarlane, K. R. Seddon, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 3.
- [11] J.-P. Belieres, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4926.
- [12] Yu. A. Fadeeva, M. S. Gruzdev, N. O. Kudryakova, L. E. Shmukler, L. P. Safonova, *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *297*, 111305.
- [13] S. Zhang, J. Zhang, Y. Zhang, Y. Deng, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6755.
- [14] K. Dong, X. Liu, H. Dong, X. Zhang, S. Zhang, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6636.
- [15] S. Jiang, Y. Hu, Y. Wang, X. Wang, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2019**, *48*, 033101.
- [16] P. Hapiot, C. Lagrost, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2238.
- [17] D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis, M. Watanabe, P. Simon, C. A. Angell, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *7*, 232.
- [18] K. Periyapperuma, E. Arca, S. Harvey, C. Ban, A. Burrell, D. R. MacFarlane, C. Pozo-Gonzalo, M. Forsyth, P. C. Howlett, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 3574.
- [19] Solvionic booste les batteries avec des liquides ioniques, <https://www.lesechos.fr/pme-regions/innovateurs/solvionic-booste-les-batteries-avec-des-liquides-ioniques-1143508>, (accessed 14 June 2020).
- [20] L. Yu, G. Z. Chen, *Front. Chem.* , DOI:10.3389/fchem.2019.00272.
- [21] T. Yasuda, M. Watanabe, *MRS Bulletin* **2013**, *38*, 560.
- [22] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *37*, 123.
- [23] T. Welton, *Biophys Rev* **2018**, *10*, 691.
- [24] M. Kar, K. Matuszek, D. R. MacFarlane, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, American Chemical Society, **2019**, pp. 1–29.
- [25] S. K. Singh, A. W. Savoy, *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *297*, 112038.
- [26] J. Le Bideau, L. Viau, A. Vioux, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 907.
- [27] S. Dai, Y. H. Ju, H. J. Gao, J. S. Lin, S. J. Pennycook, C. E. Barnes, *Chem. Commun.* **2000**, 243.
- [28] Office européen des brevets (OEB), EP1641882, **2005**.
- [29] M.-A. Néouze, J. Le Bideau, F. Leroux, A. Vioux, *Chem. Commun.* **2005**, 1082.
- [30] M.-A. Néouze, J. Le Bideau, A. Vioux, *Progress in Solid State Chemistry* **2005**, *33*, 217.
- [31] J. Zhang, Y. Ma, F. Shi, L. Liu, Y. Deng, *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *119*, 97.
- [32] S. Wang, B. Hsia, J. P. Alper, C. Carraro, Z. Wang, R. Maboudian, *Journal of Power Sources* **2016**, *301*, 299.
- [33] A. Guyomard-Lack, B. Said, N. Dupré, A. Galarneau, J. Le Bideau, *New Journal of Chemistry* **2016**, *40*, 4269.
- [34] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, T. Aida, *Science* **2003**, *300*, 2072.
- [35] J. Im, S. D. Cho, M. H. Kim, Y. M. Jung, H. S. Kim, H. S. Park, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2015.
- [36] R. Futamura, T. Iiyama, Y. Takasaki, Y. Gogotsi, M. J. Biggs, M. Salanne, J. Ségalini, P. Simon, K. Kaneko, *Nat Mater* , DOI:10.1038/nmat4974.
- [37] S. Chen, G. Wu, M. Sha, S. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2416.

## CHAPITRE I - ETAT DE L'ART

- [38] F. Jiang, C. Li, H. Fu, C. Wang, X. Guo, Z. Jiang, G. Wu, S. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 22724.
- [39] J. E. Bara, D. E. Camper, D. L. Gin, R. D. Noble, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 152.
- [40] H. Morinaga, H. Morikawa, Y. Wang, A. Sudo, T. Endo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2229.
- [41] Y.-S. Ye, J. Rick, B.-J. Hwang, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2719.
- [42] J. Fuller, A. C. Breda, R. T. Carlin, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L67.
- [43] H. Ye, J. Huang, J. J. Xu, A. Khalfan, S. G. Greenbaum, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A1048.
- [44] J. Pitawala, M. A. Navarra, B. Scrosati, P. Jacobsson, A. Matic, *Journal of Power Sources* **2014**, *245*, 830.
- [45] A. Noda, M. Watanabe, *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 1265.
- [46] A. Guyomard-Lack, N. Buchtová, B. Humbert, J. Le Bideau, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 23947.
- [47] A. Guyomard-Lack, J. Abusleme, P. Soudan, B. Lestriez, D. Guyomard, J. Le Bideau, *Advanced Energy Materials*, DOI:10.1002/aenm.201301570.
- [48] N. Chen, H. Zhang, L. Li, R. Chen, S. Guo, *Advanced Energy Materials* **2018**, *8*, 1702675.
- [49] B. Asbani, C. Douard, T. Brousse, J. Le Bideau, *Energy Storage Materials* **2019**, *21*, 439.
- [50] E. Gómez, N. Calvar, A. Domínguez, **2015**.
- [51] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4164.
- [52] J. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8858.
- [53] J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, J. K. Dixon, J. L. Anderson, J. F. Brennecke, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2005**, *37*, 559.
- [54] M. Kerner, N. Pylahan, J. Scheers, P. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 19569.
- [55] A. M. Fernandes, M. A. A. Rocha, M. G. Freire, I. M. Marrucho, J. A. P. Coutinho, L. M. N. B. F. Santos, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 4033.
- [56] A. Guyomard-Lack, P.-E. Delannoy, N. Dupré, C. V. Cerclier, B. Humbert, J. Le Bideau, *Phys Chem Chem Phys* **2014**, *16*, 23639.
- [57] A. Efimova, L. Pfützner, P. Schmidt, *Thermochimica Acta* **2015**, *604*, 129.
- [58] N. Pylahan, M. Kerner, D.-H. Lim, A. Matic, P. Johansson, *Electrochimica Acta* **2016**, *216*, 24.
- [59] M. Brachet, D. Gaboriau, P. Gentile, S. Fantini, G. Bidan, S. Sadki, T. Brousse, J. L. Bideau, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 11835.
- [60] J. Le Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer, M.-A. Néouze, A. Vioux, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 5419.
- [61] Y. Liu, G. Wu, H. Fu, Z. Jiang, S. Chen, M. Sha, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3190.
- [62] Y. Wang, C. Li, X. Guo, G. Wu, *Int J Mol Sci* **2013**, *14*, 21045.
- [63] C. Li, X. Guo, Y. He, Z. Jiang, Y. Wang, S. Chen, H. Fu, Y. Zou, S. Dai, G. Wu, H. Xu, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 9618.
- [64] M. Kanakubo, Y. Hiejima, K. Minami, T. Aizawa, H. Nanjo, *Chemical Communications* **2006**, *0*, 1828.
- [65] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinski-Bartkowiak, *Reports on Progress in Physics* **1999**, *62*, 1573.
- [66] J. Comtet, A. Niguès, V. Kaiser, B. Coasne, L. Bocquet, A. Siria, *Nat Mater* **2017**, *16*, 634.
- [67] M. P. Singh, R. K. Singh, S. Chandra, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2036.
- [68] A. K. Gupta, Y. L. Verma, R. K. Singh, S. Chandra, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 1530.
- [69] S. Chen, Y. Liu, H. Fu, Y. He, C. Li, W. Huang, Z. Jiang, G. Wu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1052.
- [70] Y. L. Verma, M. P. Singh, R. K. Singh, Effect of Ultrasonic Irradiation on Preparation and Properties of Ionogels, <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/570719/>, (accessed 10 June 2020).
- [71] Y. L. Verma, R. K. Singh, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 24381.
- [72] X. Wang, S. Dai, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 6664.
- [73] C. Lefrou, J. Fouletier, P. Fabry, Conductivité des électrolytes, <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/proprietes-electriques-et-electrochimiques-42336210/conductivite-des-electrolytes-k840/>, (accessed 18 March 2019).
- [74] J. Margolis, *Conductive Polymers and Plastics*, Springer Science & Business Media, **2012**.
- [75] C. A. Angell, C. T. Imrie, M. D. Ingram, *Polymer International* **1998**, *47*, 9.
- [76] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnia, *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 5567.

## CHAPITRE I - ETAT DE L'ART

- [77] C. Angell, *ELECTROCHIM ACTA* **2017**, 250, 368.
- [78] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 16593.
- [79] C. A. Angell, in *Hydrogen-Bonded Liquids*, (Eds: J. C. Dore, J. Teixeira), Springer Netherlands, Dordrecht, **1991**, pp. 59–79.
- [80] M. H. Cohen, D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 1164.
- [81] J.-M. Perez, P. Guyot, *Matériaux non cristallins et science du désordre*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, Suisse, **2001**.
- [82] S. Etienne, L. David, *Introduction à la physique des polymères - 2e éd.*, Dunod, **2012**.
- [83] C. A. Angell, *Science* **1995**, 267, 1924.
- [84] I. M. Hodge, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, 202, 164.
- [85] C. A. Angell, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2627.
- [86] C. Austen Angell, S. Sivarajan, in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, **2017**.
- [87] M. Xu, D. G. Ivey, Z. Xie, W. Qu, E. Dy, *Electrochimica Acta* **2013**, 97, 289.
- [88] T. L. Greaves, A. Weerawardena, C. Fong, I. Krodkiewska, C. J. Drummond, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 22479.
- [89] A. Martinelli, M. Maréchal, Å. Östlund, J. Cambedouzou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 5510.
- [90] S. Papović, S. Gadžurić, M. Bešter-Rogač, M. Vraneš, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2016**, 102, 367.
- [91] K. Ueno, H. Tokuda, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 1649.
- [92] Y. Yoshida, O. Baba, G. Saito, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 4742.
- [93] Q. Zhou, X. Lu, S. Zhang, L. Guo, in *Ionic Liquids Further UnCOILed*, John Wiley & Sons, Ltd, **2014**, pp. 275–307.
- [94] K. Dong, S. Zhang, J. Wang, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 6744.
- [95] X. Zhang, F. Huo, X. Liu, K. Dong, H. He, X. Yao, S. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 3505.
- [96] M. Yoshizawa, W. Xu, C. A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15411.
- [97] D. R. MacFarlane, M. Forsyth, E. I. Izgorodina, A. P. Abbott, G. Annat, K. Fraser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 4962.
- [98] K. Ueno, Z. Zhao, M. Watanabe, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 63.
- [99] W. Xu, E. I. Cooper, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6170.
- [100] H. Tokuda, S. Tsuzuki, Md. A. B. H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 19593.
- [101] M. Kunze, M. Montanino, G. B. Appetecchi, S. Jeong, M. Schönhoff, M. Winter, S. Passerini, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 1776.
- [102] M. N. Garaga, L. Aguilera, N. Yaghini, A. Matic, M. Persson, A. Martinelli, *Phys Chem Chem Phys* **2017**, 19, 5727.
- [103] R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 6357.
- [104] K. Shimizu, M. F. Costa Gomes, A. A. H. Pádua, L. P. N. Rebelo, J. N. Canongia Lopes, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2010**, 946, 70.
- [105] J. N. A. Canongia Lopes, A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 3330.
- [106] B. Kirchner, F. Malberg, D. S. Firaha, O. Hollóczki, *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, 27, 463002.
- [107] L. Gontrani, O. Russina, F. Lo Celso, R. Caminiti, G. Annat, A. Triolo, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 9235.
- [108] T. Pott, P. Méléard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 5469.
- [109] A. Triolo, O. Russina, B. Fazio, G. B. Appetecchi, M. Carewska, S. Passerini, *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 164521.
- [110] V. H. Paschoal, L. F. O. Faria, M. C. C. Ribeiro, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 7053.
- [111] T. A. Lima, L. F. O. Faria, V. H. Paschoal, M. C. C. Ribeiro, *Journal of Molecular Structure* **2019**, 1183, 149.
- [112] H. Liu, K. L. Sale, B. A. Simmons, S. Singh, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 10251.

## CHAPITRE I - ETAT DE L'ART

- [113] J. A. Widegren, E. M. Saurer, K. N. Marsh, J. W. Magee, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2005**, *37*, 569.
- [114] V. L. Martins, B. G. Nicolau, S. M. Urahata, M. C. C. Ribeiro, R. M. Torresi, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 8782.
- [115] J. M. Otero-Mato, V. Lesch, H. Montes-Campos, J. Smiatek, D. Diddens, O. Cabeza, L. J. Gallego, L. M. Varela, *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *292*, 111273.
- [116] A. Stark, M. Ajam, M. Green, H. G. Raubenheimer, A. Ranwell, B. Ondruschka, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, *348*, 1934.
- [117] K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Pure and Applied Chemistry* **2000**, *72*, 2275.
- [118] V. Gallo, P. Mastrorilli, C. F. Nobile, G. Romanazzi, G. P. Suranna, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4339.
- [119] Y.-L. Wang, B. Li, S. Sarman, F. Mocci, Z.-Y. Lu, J. Yuan, A. Laaksonen, M. D. Fayer, *Chem. Rev.* , DOI:10.1021/acs.chemrev.9b00693.
- [120] M. T. Heinze, J. C. Zill, J. Matysik, W. D. Einicke, R. Gläser, A. Stark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 24359.
- [121] Y.-L. Wang, A. Laaksonen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 23329.
- [122] M. Nayeri, M. T. Aronson, D. Bernin, B. F. Chmelka, A. Martinelli, *Soft Matter* **2014**, *10*, 5618.
- [123] A. M. Smith, K. R. J. Lovelock, N. N. Gosvami, P. Licence, A. Dolan, T. Welton, S. Perkin, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 378.
- [124] S. Perkin, L. Crowhurst, H. Niedermeyer, T. Welton, A. M. Smith, N. N. Gosvami, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6572.
- [125] A. M. Smith, S. Perkin, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4857.
- [126] I. Rey, P. Johansson, J. Lindgren, J. C. Lassègues, J. Grondin, L. Servant, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3249.
- [127] K. Fujii, T. Fujimori, T. Takamuku, R. Kanzaki, Y. Umabayashi, S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8179.
- [128] J. C. Lassègues, J. Grondin, R. Holomb, P. Johansson, *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 551.
- [129] A. Martinelli, A. Matic, P. Johansson, P. Jacobsson, L. Börjesson, A. Fernicola, S. Panero, B. Scrosati, H. Ohno, *Journal of Raman Spectroscopy* **2011**, *42*, 522.
- [130] F. M. Vitucci, F. Trequattrini, O. Palumbo, J.-B. Brubach, P. Roy, M. A. Navarra, S. Panero, A. Paolone, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 8758.
- [131] F. Capitani, F. Trequattrini, O. Palumbo, A. Paolone, P. Postorino, *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 2921.
- [132] A. Martinelli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 1300.
- [133] T. Vogl, P. Goodrich, J. Jacquemin, S. Passerini, A. Balducci, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 8525.
- [134] J.-C. Lassègues, J. Grondin, C. Aupetit, P. Johansson, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 305.
- [135] J.-C. Lassègues, J. Grondin, D. Talaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5629.
- [136] G. A. Giffin, A. Moretti, S. Jeong, S. Passerini, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 9966.
- [137] D. Monti, E. Jónsson, M. R. Palacín, P. Johansson, *Journal of Power Sources* **2014**, *245*, 630.
- [138] Y. Umabayashi, T. Mitsugi, K. Fujii, S. Seki, K. Chiba, H. Yamamoto, J. N. Canongia Lopes, A. A. H. Pádua, M. Takeuchi, R. Kanzaki, S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 4338.
- [139] Y. Koyama, K. Matsuishi, T. Takekiyo, H. Abe, Y. Yoshimura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 11290.
- [140] A. Martinelli, L. Nordstierna, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13216.





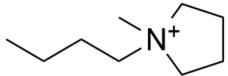
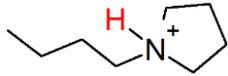
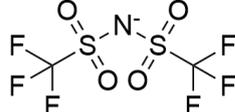
## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

<b>II-1 Introduction.....</b>	<b>56</b>
<b>II-2 Présentation des échantillons .....</b>	<b>56</b>
<b>II-2.1 Liquides ioniques protiques et aprotiques .....</b>	<b>56</b>
<b>II-2.1.1 Synthèse.....</b>	<b>56</b>
<b>II-2.1.2 Propriétés physiques .....</b>	<b>57</b>
<b>II-2.1.2.1. Masse volumique .....</b>	<b>57</b>
<b>II-2.1.2.2. Stabilité en température .....</b>	<b>58</b>
<b>II-2.1.2.3. Transitions de phases .....</b>	<b>59</b>
<b>II-2.1.2.4. Conductivité ionique .....</b>	<b>64</b>
<b>II-2.2 Matrices poreuses en silice.....</b>	<b>67</b>
<b>II-2.2.1 Préparation des matrices en silice .....</b>	<b>67</b>
<b>II-2.2.2 Description de la porosité .....</b>	<b>68</b>
<b>II-2.3 Ionogels .....</b>	<b>70</b>
<b>II-2.3.1 Préparation .....</b>	<b>70</b>
<b>II-2.3.2 Description .....</b>	<b>71</b>
<b>II-3 Effets macroscopiques du confinement .....</b>	<b>72</b>
<b>II-3.1 Stabilité en température des liquides ioniques confinés .....</b>	<b>72</b>
<b>II-3.2 Impact du confinement sur les transitions de phase des liquides ioniques .....</b>	<b>74</b>
<b>II-3.3 Conductivité ionique .....</b>	<b>81</b>
<b>II-4 Conclusion .....</b>	<b>87</b>
<b>II-5 Références bibliographiques .....</b>	<b>89</b>

## II-1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet du confinement par des pores de silice sur les propriétés de deux liquides ioniques, le 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (ou [Pyr14][TFSI]) qui est aprotique et le 1-butyl-pyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (ou [PyrH4][TFSI]) qui est protique (se référer au Tableau II-I pour les formules topologiques). Ces deux liquides ioniques ne diffèrent que d'une fonction, située sur le cation pyrrolidinium : la fonction méthyle sur l'azote du Pyr14 est remplacée par un atome d'hydrogène sur le PyrH4. Ces liquides ioniques seront étudiés seuls (purs) ou contenant les sels lithium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (LiTFSI) ou sodium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (NaTFSI). Pour leur confinement, différentes matrices de silice seront utilisées, de structures proches et à porosité hiérarchique contrôlée. Ce chapitre présentera la préparation des différents échantillons (liquides ioniques, matrices poreuses et ionogels), ainsi que la structure poreuse des matrices et leur taux de remplissage par les liquides ioniques. Les propriétés macroscopiques des liquides ioniques confinés (stabilité thermique, changement de phase et conductivité ionique) seront également présentées et comparées aux propriétés des liquides ioniques.

**Tableau II-I** :Cations et anions composant les liquides ioniques [Pyr14][TFSI] et [PyrH4][TFSI].

Acronyme	Formule	Formule topologique
Pyr14	1-butyl-1-méthylpyrrolidinium	
PyrH4	1-butyl-pyrrolidinium	
TFSI	bis(trifluorométhanesulfonyl)imide	

## II-2 Présentation des échantillons

### II-2.1 Liquides ioniques protiques et aprotiques

Différents liquides ioniques ont été étudiés lors de cette thèse, non-confinés ou confinés dans des matrices de silice poreuse. Cette partie se focalise sur la synthèse et la caractérisation des liquides ioniques non-confinés.

#### II-2.1.1 Synthèse

Les deux liquides ioniques étudiés sont le [Pyr14][TFSI] et le [PyrH4][TFSI]. Deux sels y sont ajoutés, le LiTFSI et le NaTFSI. Quatre solutions sont donc réalisées : deux solutions à 0,5 M de LiTFSI ainsi que deux solutions à 0,5 M de NaTFSI dans [Pyr14][TFSI] et dans [PyrH4][TFSI].

Le [Pyr14][TFSI] provient de Iolitech (99%), le LiTFSI de Aldrich (99,95%) et la NaTFSI de Solvionic (99,5%). Le liquide ionique [PyrH4][TFSI] et les solutions à 0,5 M de LiTFSI ont été synthétisés par

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

l'équipe d'Andrea Balducci à l'Institute for Technical Chemistry and Environmental Chemistry, à l'èna en Allemagne.<sup>[1,2]</sup> Les solutions à 0,5 M de NaTFSI sont réalisées au laboratoire.

Le protocole utilisé pour synthétiser le [PyrH4][TFSI] est le suivant.<sup>[3]</sup> Dans un premier temps, 10,55 g de 1-butylpyrrolidine (Aldrich, 98%), de couleur jaunâtre, sont distillés à 60°C, sous 20 mbar. Après distillation, la 1-butylpyrrolidine (7,55 g), devenue incolore, est placée dans un flacon bicol surmonté d'une colonne à reflux et d'une ampoule à brome de 50 ml, remplie avec 5,35 ml de HCl (35%).

Le mélange est placé sous agitation magnétique. Le HCl est ajouté lentement au goutte-à-goutte, sous agitation, pendant que le mélange est refroidi dans un bain glacé. Après complète addition, le bain glacé est retiré et la solution est laissée 2h sous agitation. L'eau et les réactifs résiduels sont éliminés sous atmosphère réduite, laissant le 1-butylpyrrolidine-chlorure sous forme solide.

Le 1-butylpyrrolidine-chlorure est dissous dans 8 ml d'eau et placé dans un ballon bicol équipé d'une colonne à reflux et d'une ampoule à brome de 50 ml. 19,33 g de LiTFSI (99,95, Aldrich) sont dissous dans 18 ml d'eau et placés dans l'ampoule à brome. La solution de LiTFSI est ajoutée au goutte-à-goutte au 1-butylpyrrolidine-chlorure et après complète addition, la solution est laissée 3h sous agitation. Deux phases sont formées pendant la réaction, une phase aqueuse en haut, et en bas, une phase organique, le [PyrH4][TFSI]. Les deux phases sont séparées à l'aide d'une ampoule à décanter. Le liquide ionique protique [PyrH4][TFSI] est lavé à l'eau cinq à six fois, pour retirer le LiCl résiduel. L'eau de rinçage est testée au AgNO<sub>3</sub> et l'absence de précipités AgCl confirme l'élimination complète du LiCl. La dernière étape de la synthèse consiste à éliminer l'eau sous atmosphère réduite et chauffage (60°C, 3,0 µbar).

Les liquides ioniques [Pyr14][TFSI] et [PyrH4][TFSI] contenant 0,5 M de sels de lithium et de sodium sont désignés de la façon suivante : Pyr14-Li-TFSI, Pyr14-Na-TFSI, PyrH4-Li-TFSI et PyrH4-Na-TFSI. Notons également que la concentration à 0,5 M en LiTFSI ou en NaTFSI, correspond à une fraction molaire en Li<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup> de 0,132 pour [Pyr14][TFSI] et 0,125 pour [PyrH4][TFSI]. Dans les graphiques, les liquides ioniques contenant le cation Pyr14 seront en général représentés en bleu et les liquides ioniques contenant le cation PyrH4 en rouge.

### II-2.1.2 Propriétés physiques

Ce paragraphe est dédié à quelques propriétés physiques des liquides ioniques [Pyr14][TFSI], [PyrH4][TFSI] ainsi que des solutions avec Li<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup> : densité des liquides ioniques, stabilité en température, température de transitions de phase et conductivité ionique.

#### II-2.1.2.1. Masse volumique

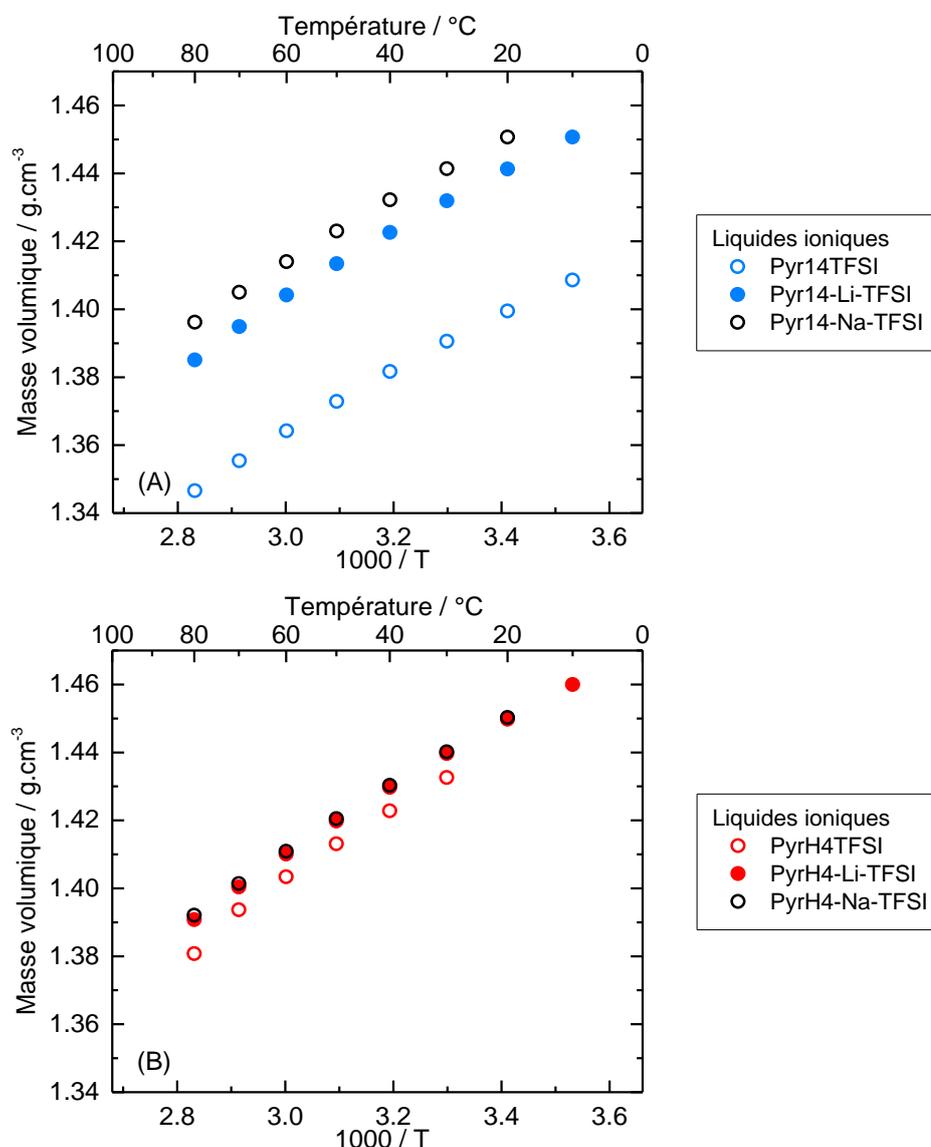
La Figure II-1 présente l'évolution de la masse volumique des liquides ioniques étudiés, en fonction de la température entre 10°C et 90°C. La température de fusion du [PyrH4][TFSI] est de 30°C, c'est pourquoi la masse volumique n'apparaît pas sur cette figure en dessous de cette température.

On observe sur la Figure II-1 qu'à température égale et à l'état liquide, la masse volumique du [Pyr14][TFSI] est plus faible que celle du [PyrH4][TFSI]. De plus, les solutions contenant les sels de

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

lithium et de sodium sont plus denses que les liquides ioniques purs. Enfin, les solutions contenant le sel de sodium ont tendance à être plus denses que celle avec le sel de lithium.

Ce travail de thèse prendra l'option de considérer que la masse volumique des liquides ioniques n'est pas fortement affectée par le confinement dans les différentes matrices poreuses, afin de calculer, par exemple, le volume moyen de liquide ionique confiné et de le comparer avec le volume poreux de ces matrices.



**Figure II-1 :** Evolution en fonction de la température de la masse volumique des liquides ioniques (A) [Pyr14][TFSI] et (B) [PyrH4][TFSI], ainsi que de leurs solutions contenant 0,5 M de LiTFSI ou NaTFSI.<sup>[4,5]</sup>

### II-2.1.2.2. Stabilité en température

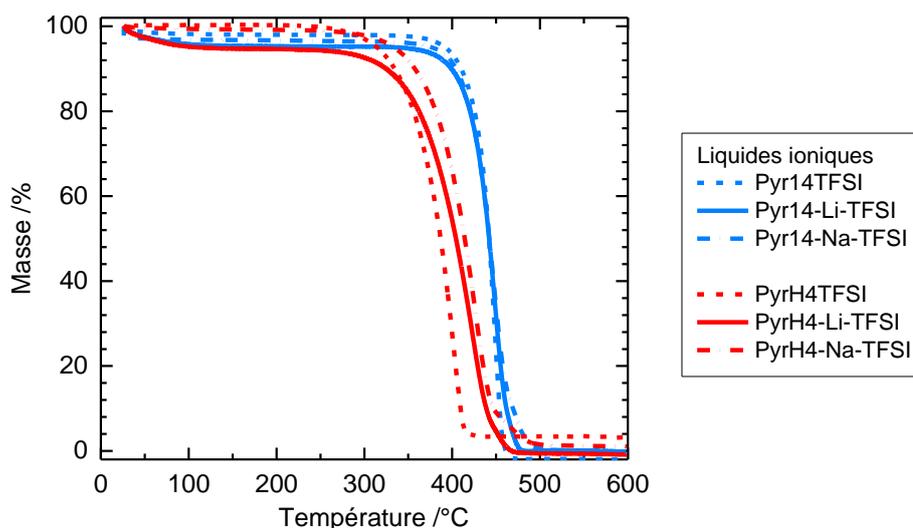
L'analyse thermogravimétrique (ATG) des liquides ioniques est réalisée en utilisant un appareil Netzsch STA 449 F5. Après déshydratation sous 0,3 mbar à 50°C, les échantillons sont déposés à atmosphère ambiante dans des creusets en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les mesures sont réalisées entre 25°C et 600°C, sous Ar, à une vitesse de 5°C/min. Le Tableau II-II et la Figure II-2 présentent une synthèse de l'analyse. Les liquides ioniques étant hygroscopiques, ils ont absorbé de l'eau lors de la manipulation à l'air, jusqu'à 5% en

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

masse d'après les ATG. La température de dégradation ( $T_d$ ) des liquides ioniques est définie pour une variation de la masse de 1% (choix arbitraire). La température de décomposition des liquides ioniques à base de [Pyr14][TFSI] est d'environ 370°C. Pour les liquides ioniques à base de [PyrH4][TFSI], la température de décomposition est de l'ordre de 270°C. Les liquides ioniques à base de [PyrH4][TFSI] apparaissent donc moins stables en température que ceux composés de [Pyr14][TFSI].

**Tableau II-II** : Bilan de l'analyse thermogravimétrique des liquides ioniques.

Liquide ionique	$T_d$ (LI) /°C	Perte d'eau (%mass.)	LI dégradé (%mass.)	Résidus (%mass.)
[Pyr14][TFSI]	371	2	98	0
Pyr14-Li-TFSI	365	5	95	0
Pyr14-Na-TFSI	360	3	97	0
[PyrH4][TFSI]	273	0	97	3
PyrH4-Li-TFSI	275	5	95	0
PyrH4-Na-TFSI	287	1	98	1



**Figure II-2** : Analyse thermogravimétrique des liquides ioniques [Pyr14][TFSI], [PyrH4][TFSI] ainsi que leur solutions contenant 0,5 M de LiTFSI ou de NaTFSI.

### II-2.1.2.3. Transitions de phases

Les transitions de phase des liquides ioniques ont été étudiées par la technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*), sur un calorimètre DSC Q20 de TA Instrument. Les liquides ioniques sont déposés dans des creusets en aluminium en boîte à gants après déshydratation préalable au four Buchi pendant 15 h à 50°C et sous 0,3 mbar. Le taux d'eau dans les liquides ioniques [Pyr14][TFSI], [PyrH4][TFSI], Pyr14-Li-TFSI et PyrH4-Li-TFSI est inférieur à 35 ppm (titration Karl Fischer). Pour les liquides ioniques Pyr14-Na-TFSI et PyrH4-Na-TFSI, le taux d'eau est inférieur à 70 ppm (<0,007%).

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

Une fois placés dans le calorimètre, les échantillons sont dans un premier temps chauffés à 100°C à 10°C/min. Les mesures commencent après une trempe jusqu'à -100°C (57°C/min), lors d'une chauffe jusqu'à 100°C à 10°C/min afin de bien observer les transitions vitreuses, mieux mises en évidence à vitesse de chauffe relativement élevée. Enfin, pour affiner l'étude des transitions du premier ordre et en particulier la fusion, une montée en température plus lente est réalisée à 2°C/min jusqu'à 100°C, après une nouvelle trempe.

Les thermogrammes des liquides ioniques sont présentés dans les Figures II-3 et II-4. La première montée en température à 10°C/min utilisée pour effacer l'histoire thermique du matériau n'est pas représentée. Les mesures des flux de chaleurs réalisées à vitesse constante lors des trempes sont reproductibles : les signaux sont superposables.

La transition vitreuse est prise au point d'inflexion de la transition, elle sera notée  $T_g$ . La température de fusion est relevée à l'intersection de la ligne de base et de la tangente au point d'inflexion ( $T_{m\ onset}$ ). En vue de comparer la température de fusion des liquides ioniques non-confinés à celle des liquides ioniques confinés, la température de fusion est également relevée au maximum du pic de fusion ( $T_{m\ max}$ ). Les températures de changement de phase et les enthalpies de fusion ( $\Delta_m H$ ) des liquides ioniques sont présentées dans le Tableau II-III.

Les cycles de DSC observés pour les liquides ioniques [Pyr14][TFSI] et [PyrH4][TFSI] (sans Li<sup>+</sup> ni Na<sup>+</sup>) sont différents. [Pyr14][TFSI] ne cristallise pas pendant la trempe, et en montée en température, présente une transition vitreuse, deux cristallisations froides suivies d'une fusion. [PyrH4][TFSI] cristallise lors de la trempe, probablement totalement, puisqu'aucune transition vitreuse ni cristallisation froide ne sont observées. En revanche, une fusion est bien observée pour ce liquide ionique. Entre [Pyr14][TFSI] et [PyrH4][TFSI], l'échange de la fonction méthyle sur l'atome d'azote du cation pyrrolidinium (Pyr14) par un atome d'hydrogène (PyrH4) augmente la température de fusion du liquide ionique, passant de -9,6°C pour [Pyr14][TFSI] à 29,3°C pour [PyrH4][TFSI]. De plus, l'enthalpie de fusion passe de 45,6 J.g<sup>-1</sup> pour [Pyr14][TFSI] à 60 J.g<sup>-1</sup> pour [PyrH4][TFSI]. Ces différences de comportement (pour [PyrH4][TFSI], cristallisation favorisée, température de fusion plus élevée, enthalpie de fusion plus grande) sont cohérentes entre elles et expriment une énergie réticulaire plus élevée pour [PyrH4][TFSI] que pour [Pyr14][TFSI].

L'ajout de sel de lithium et de sodium à ces deux liquides ioniques modifie leur comportement. Pyr14-Li-TFSI et Pyr14-Na-TFSI ont une température de transition vitreuse très proche (environ -76°C) et plus élevée que celle du liquide ionique [Pyr14][TFSI] (-86,6°C). Une transition vitreuse apparaît, autour de -72°C, pour PyrH4-Li-TFSI et PyrH4-Na-TFSI. Comparé aux liquides ioniques sans sel ajouté, la température et l'enthalpie de fusion de Pyr14-Li-TFSI, PyrH4-Li-TFSI et PyrH4-Na-TFSI décroissent. Pour Pyr14-Na-TFSI, la cristallisation froide et la fusion disparaissent complètement. Notons pour information qu'une cristallisation froide à -23°C et une fusion à -11°C ont été observées par Chagas et al pour le liquide ionique PyrH4<sub>0.9</sub>Na<sub>0.1</sub>TFSI, de composition proche au liquide ionique étudié (ici PyrH4<sub>0.875</sub>Na<sub>0.125</sub>TFSI).<sup>[6]</sup> En effet, un pré-traitement consistant en plusieurs cycles de montée et de descente de la température, de -150°C jusqu'à la température de cristallisation froide leur a permis d'obtenir un liquide ionique complètement cristallisé.<sup>[7]</sup>

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

**Tableau II-III :** Température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et température et enthalpie de fusion ( $T_m$ ,  $\Delta_m H$ ) des liquides ioniques, obtenues par DSC.

Liquide ionique	$T_g$ / °C	$\Delta C_p$ / J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	$T_{cc1\ onset}$ / °C	$\Delta_{cc1} H$ / J.g <sup>-1</sup>	$T_{cc2\ onset}$ / °C	$\Delta_{cc2} H$ / J.g <sup>-1</sup>	$T_{m1\ onset}$ / °C	$T_{m1\ max}$ / °C	$T_{m2\ onset}$ / °C	$T_{m2\ max}$ / °C	$\Delta_m H$ / J.g <sup>-1</sup>	Taux d'eau / ppm
[Pyr14][TFSI]	-86,59	0,244	-62,53	22,85	-37,33	9,42	-9,56	-8,18	---	---	45,56	13 ppm
Pyr14-Li-TFSI	-76,05	0,274	-34,18	32,22	---	---	-11,99	-10,53	n/a.	-7,53	40,59	21 ppm
Pyr14-Na-TFSI	-76,66	0,235	---	---	---	---	---	---	---	---	---	67 ppm
[PyrH4][TFSI]	---	---	---	---	---	---	29,77	31,36	---	---	59,95	34 ppm
PyrH4-Li-TFSI	-72,19	0,0276	-54,28	2,28	---	---	n/a.	8,20	18,87	24,9	41,19	<20 ppm
PyrH4-Na-TFSI	-72,80	0,0268	-50,67	1,44	0,38	8,59	25,86	27,17			54,24	48 ppm

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

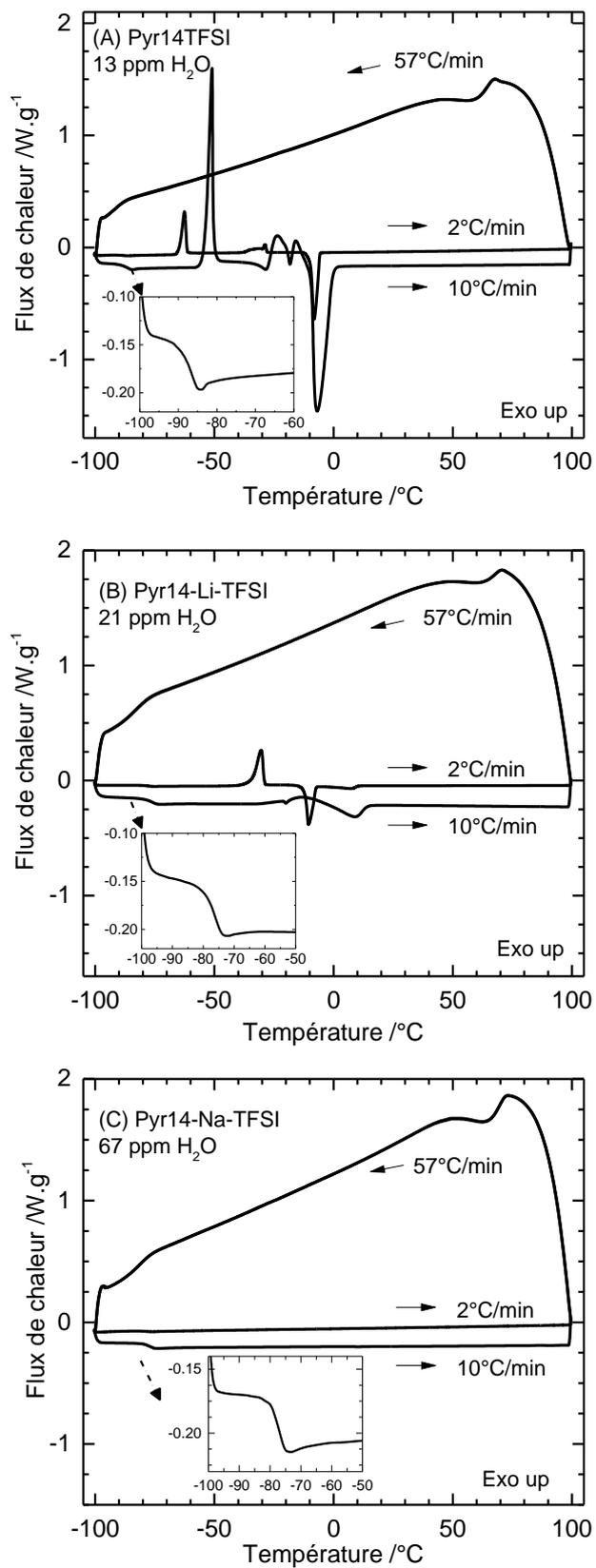


Figure II-3 : Thermogrammes de DSC pour (A) [Pyr14][TFSI], (B) Pyr14-Li-TFSI et (C) Pyr14-Na-TFSI.

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

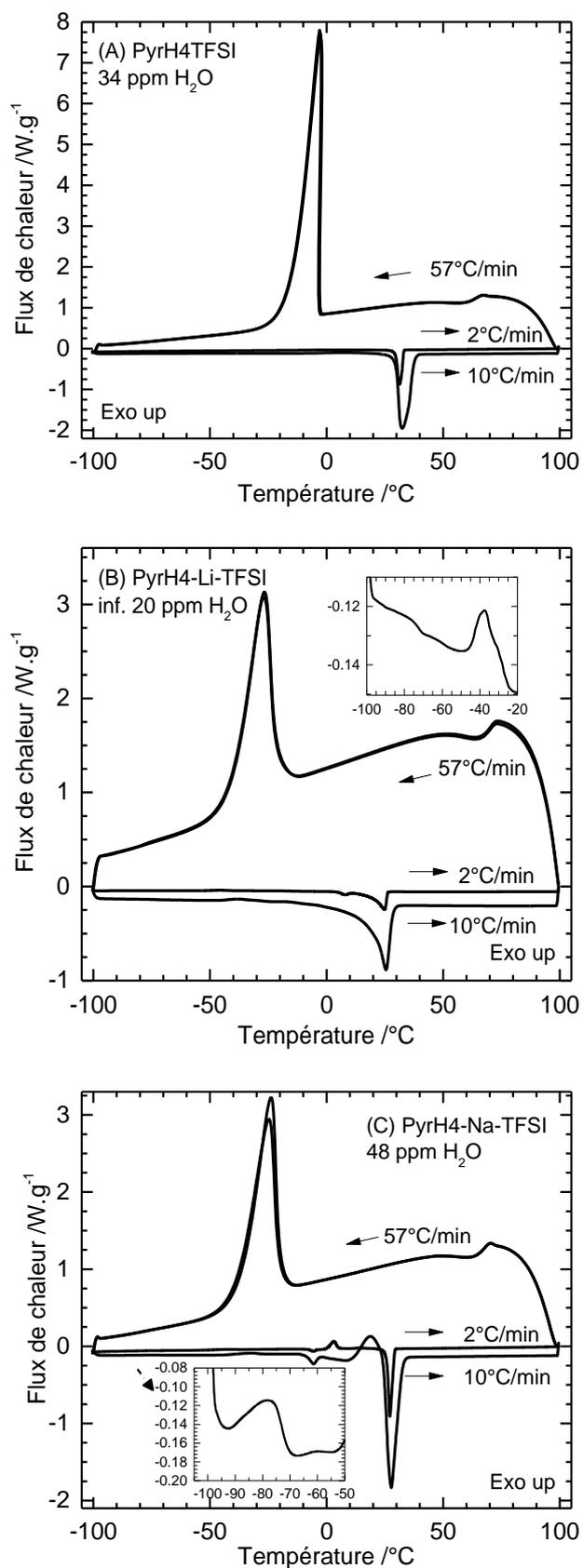


Figure II-4 : Thermogrammes de DSC pour (A) [PyrH4][TFSI], (B) PyrH4-Li-TFSI et (C) PyrH4-Na-TFSI

### II-2.1.2.4. Conductivité ionique

La conductivité des liquides ioniques est étudiée par spectroscopie d'impédance complexe (CIS). La technique de spectroscopie d'impédance complexe est présentée en Annexe (B).

La conductivité ionique  $\sigma$  (en  $S.cm^{-1}$ ) de l'échantillon se calcule ensuite comme suit :

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{S} \quad (II.1)$$

Avec  $R$  la résistance de transfert de charge (en  $\Omega$ ),  $L$  la longueur de l'échantillon (en cm) et  $S$  sa section (en  $cm^2$ ).

Les mesures sont réalisées entre  $-20^\circ C$  et  $90^\circ C$ , sur une gamme de fréquence de 184 kHz à 100 mHz, pour une amplitude de 7 mV, sur un appareil VMP3 de marque BioLogic. Les échantillons sont placés dans une étuve, puis refroidis à  $-20^\circ C$  pendant 12 h, avant la première mesure. Ensuite, les mesures de conductivité sont réalisées tous les  $10^\circ C$ , après une période de stabilisation de la température de 2 h. Avant la mesure, les liquides ioniques sont déshydratés au four Buchi (15 h,  $50^\circ C$ , 0,3 mbar). Le taux d'eau mesuré par la méthode de Karl Fischer est inférieur à 40 ppm. Les liquides ioniques sont déposés en boîte à gant dans les cellules de type Swagelok.

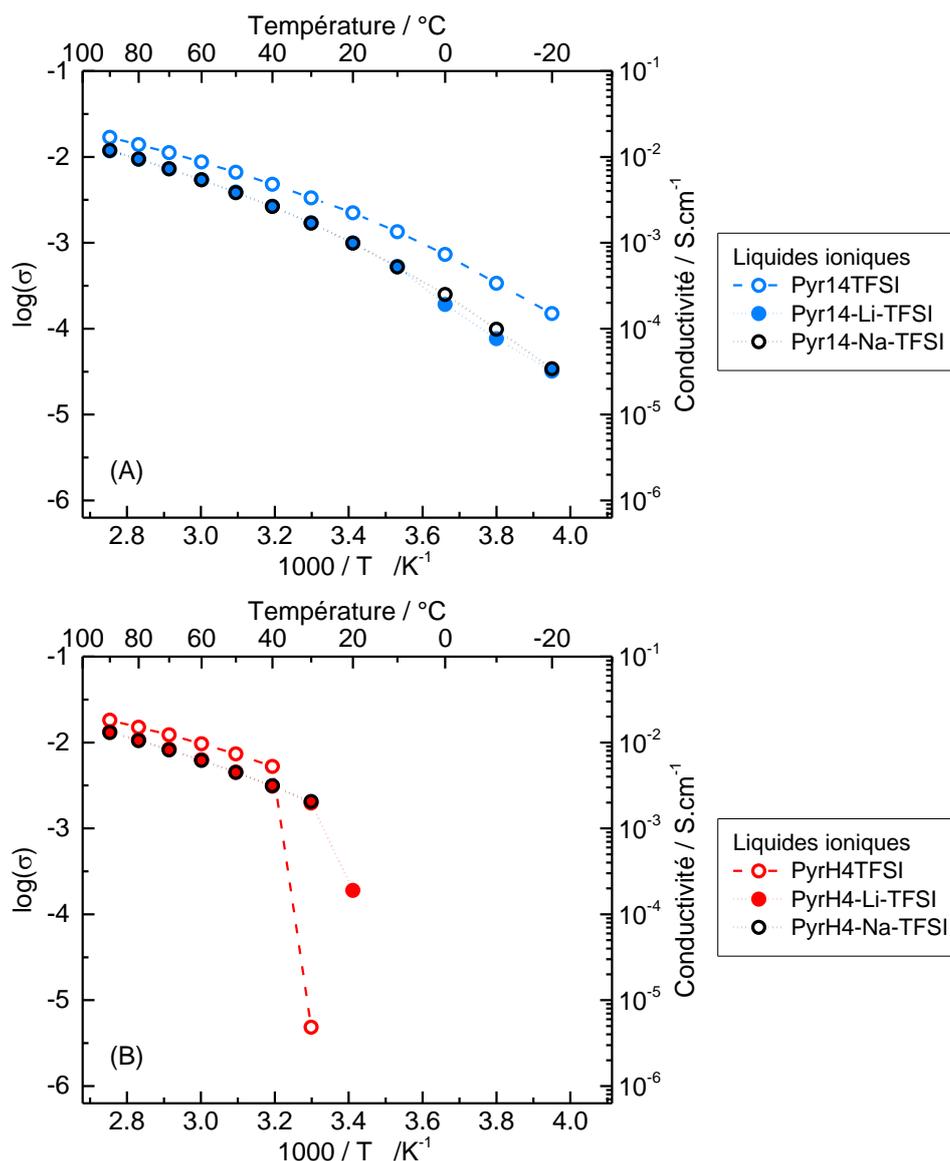
La conductivité ionique des liquides ioniques est représentée en fonction de la température en Figure II-5. Entre  $40^\circ C$  et  $90^\circ C$ , les conductivités des liquides ioniques [Pyr14][TFSI] et [PyrH4][TFSI] sont similaires (Figures II-5 A et B). En dessous de  $30^\circ C$ , le [PyrH4][TFSI] est cristallisé et sa conductivité ionique n'est pas mesurable. En revanche, le [Pyr14][TFSI] tend à ne pas cristalliser en refroidissant et sa température de cristallisation est très proche de la température minimale possible ici en mesure de conductivité. Sa conductivité reste donc mesurable même à basse température.

Les valeurs de conductivité ionique mesurées pour les liquides ioniques non-confinés sont similaires à celles trouvées dans la littérature.<sup>[4,5,8]</sup> A  $40^\circ C$ , la conductivité ionique du liquide ionique [Pyr14][TFSI] est de  $4,8 mS.cm^{-1}$ , celle du [PyrH4][TFSI] est légèrement plus élevée, à  $5,3 mS.cm^{-1}$ . A la même température, la conductivité des liquides ioniques contenant 0,5 M de LiTFSI et de NaTFSI est abaissée, comme attendu. De plus, pour le même liquide ionique, la conductivité ionique est la même, que le sel dissous à 0,5 M soit LiTFSI ou NaTFSI. Elle est de  $2,7 mS.cm^{-1}$  environ pour le Pyr14-Li-TFSI et le Pyr14-Na-TFSI et de  $3,1 mS.cm^{-1}$  pour le PyrH4-Li-TFSI et le PyrH4-Na-TFSI. A  $40^\circ C$ , l'incertitude sur les valeurs de conductivité des liquides ioniques est de l'ordre de  $0,02 mS.cm^{-1}$ .

Le comportement de la conductivité ionique de ces six liquides ioniques en fonction de la température, ne suit pas une loi d'Arrhénius. En revanche, la conductivité évolue selon une loi VTF, qui est une loi empirique couramment utilisée pour étudier les variations des propriétés de transport en fonction de la température (viscosité, diffusion, conductivité) d'un matériau présentant une transition vitreuse (voir le paragraphe I-4.2.1). Un ajustement par une loi VTF de la conductivité ionique  $\sigma$  des liquides ioniques donc a été réalisé, selon la formule suivante :

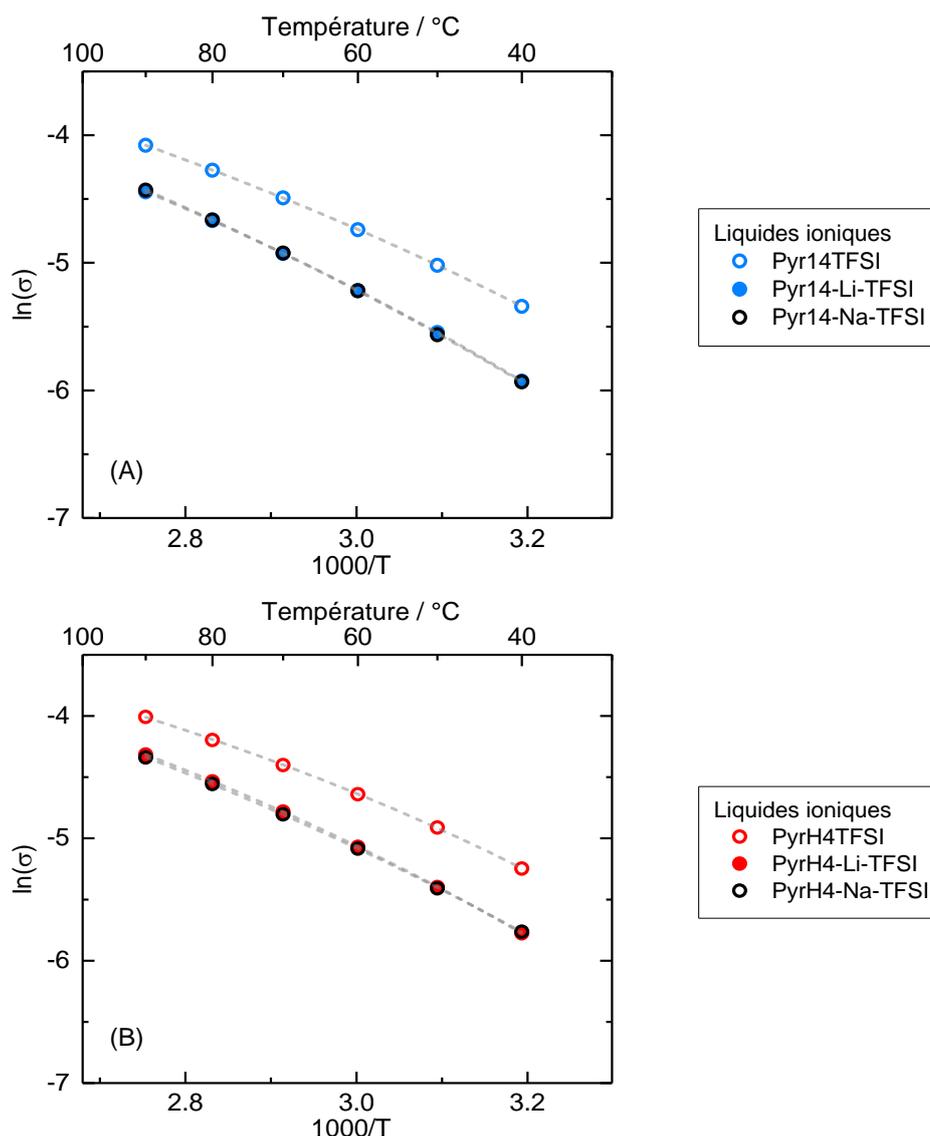
$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{D T_0}{T - T_0} \quad (II.2)$$

Avec  $\sigma_0$  la conductivité limite à température infinie,  $T_0$  la température de Vogl (température de transition vitreuse idéale) qui représente la température à laquelle la conductivité ionique tend à disparaître (inférieure à la température de transition vitreuse expérimentale  $T_g$ ), et  $D$  l'indice de fragilité.  $D$  est une valeur sans dimension proportionnelle à l'inverse de la fragilité du liquide.



**Figure II-5 :** Conductivité ionique en fonction de la température des liquides ioniques (A) [Pyr14][TFSI] et (B) [PyrH4][TFSI], seuls et contenant LiTFSI ou NaTFSI.

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE



**Figure II-6 :** Ajustement de la conductivité par la loi VTF pour les liquides ioniques (A) [Pyr14][TFSI] et (B) [PyrH4][TFSI], seuls et contenant LiTFSI ou NaTFSI. Les lignes pointillées correspondent à l'ajustement par la loi VTF, entre 40°C et 90°C.

La Figure II-6 et le Tableau II-IV présentent l'ajustement VTF réalisé sur la conductivité des liquides ioniques ainsi que les paramètres obtenus. Les paramètres obtenus par l'ajustement de la loi VTF sont proches pour chaque liquide ionique.

Une grande fragilité ( $D$  faible) correspond à des variations rapides des propriétés dynamiques à l'approche des températures de changement de phase ainsi qu'à des interactions moléculaires faibles.<sup>[9,10]</sup> En général, une fragilité élevée indique à la fois une faible viscosité et une conductivité élevée. Et inversement, une faible fragilité ( $D$  élevé) indique de plus lentes variations des propriétés dynamiques et des interactions moléculaires élevées.

Comme le montre le Tableau II-IV, le paramètre  $D$  est plus petit pour le liquide ionique [PyrH4][TFSI] que pour le liquide ionique [Pyr14][TFSI]. Il apparaît donc que la fragilité des liquides ioniques a été accrue par l'échange de la fonction méthyl sur l'azote du cycle par un atome d'hydrogène. Comparé

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

au liquide ionique [Pyr14][TFSI], la plus grande fragilité (et la conductivité plus élevée) de [PyrH4][TFSI], est cohérente avec un abaissement de la viscosité.

Le paramètre  $D$  augmente (la fragilité diminue) en présence des cations solubilisés lithium et de sodium, fortement pour le [PyrH4][TFSI] et plus faiblement pour le [Pyr14][TFSI]. La diminution de la fragilité des liquides ioniques en présence de  $\text{Li}^+$  ou de  $\text{Na}^+$  va de pair avec l'augmentation de la viscosité et la diminution de la conductivité. L'abaissement de la fragilité est de plus confirmée par la diminution du ratio  $T_0/T_g$  pour Pyr14-Li-TFSI et Pyr14-Na-TFSI comparé au liquide ionique pur. Bien que leur viscosité soit plus faible, et à conductivité égale, il semble de plus que les liquides ioniques contenant des sels de sodium soient moins fragiles que ceux contenant des sels de lithium.

**Tableau II-IV** : Paramètres de la loi VTF pour la conductivité et valeurs expérimentales de la conductivité à 40°C <sup>a</sup> pour les liquides ioniques. Les valeurs de viscosité à 30°C <sup>b</sup>, extraites de la littérature, sont également présentées.

Liquide ionique	$\sigma_0$ / S.cm <sup>-1</sup>	$T_0$ / K	$T_0/T_g$	$D$	Conductivité à 40°C / mS.cm <sup>-1</sup>	Viscosité à 30°C / mPa.s
[Pyr14][TFSI]	0,52 ± 0,02	177,0 ± 1,5	0,94	3,61 ± 0,01	4,8	59,5 <sup>[5]</sup>
Pyr14-Li-TFSI	0,57 ± 0,03	182,1 ± 1,7	0,92	3,86 ± 0,12	2,7	~135 <sup>[8]</sup>
Pyr14-Na-TFSI	0,87 ± 0,22	170,9 ± 8	0,87	4,8 ± 0,7	2,7	111 <sup>[4]</sup>
[PyrH4][TFSI]	0,28 ± 0,03	201,5 ± 4,6	---	2,21 ± 0,21	5,3	44,5 <sup>[5]</sup>
PyrH4-Li-TFSI	0,48 ± 0,04	191,1 ± 2,5	0,96	3,21 ± 0,16	3,1	96,0 <sup>[8]</sup>
PyrH4-Na-TFSI	0,67 ± 0,07	175,2 ± 3,2	0,86	4,23 ± 0,26	3,1	~65 <sup>[4]</sup>

<sup>a</sup> Valeurs de conductivité présentées à 40°C pour s'éloigner de la fusion du [PyrH4][TFSI], observée autour de 30°C lors des mesures.

<sup>b</sup> Viscosité donnée pour la même concentration en sels de lithium et de sodium que dans cette étude (0,5 M). Les valeurs à 40°C ne sont pas disponibles dans la littérature.

### II-2.2 Matrices poreuses en silice

Les monolithes de silice à porosité hiérarchique contrôlée utilisés lors de cette étude ont été préparés à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) et utilisés à l'IMN pour confiner des liquides ioniques. La porosité de ces silices est constituée de réseaux de mésopores, inclus dans les parois d'un réseau de macropores.

#### II-2.2.1 Préparation des matrices en silice

La préparation des monolithes se fait en deux grandes étapes. La première étape vise à réaliser un monolithe de silice macroporeux, par une synthèse de type sol-gel par polycondensation d'un précurseur de silice combinée à une séparation de phase appelée décomposition spinodale. La seconde étape, permet de former un réseau de mésopores à l'intérieur des parois des macropores, à l'aide d'un traitement basique. Le diamètre des mésopores, la surface spécifique et le volume mésoporeux sont modulés en faisant varier la température et la durée du traitement basique. La méthode de synthèse que l'on va présenter est celle décrite précédemment par A. Galarneau et al. <sup>[11-14]</sup>

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

24,560 g d'eau et 2,313 g d'acide nitrique (68%) sont mélangés et laissés 5 min sous agitation. 2,534 g de polyoxyéthylène (PEO, 20 kDa) sont ajoutés et la solution est agitée jusqu'à dissolution complète du polymère. Le mélange est alors refroidi à  $-19^{\circ}\text{C}$  pendant 10 min au congélateur, puis placé sous agitation dans un bain glacé. 20 g de tétraéthoxysilane (TEOS, Aldrich), préalablement refroidis à  $-19^{\circ}\text{C}$  pendant une heure, sont ajoutés au mélange. La solution est agitée pendant 30 min. La composition finale du mélange, en ratio molaire, est 1 Si / 0,60 EO / 0,26  $\text{HNO}_3$  / 14,21  $\text{H}_2\text{O}$ . La solution est ensuite placée dans des tubes en PVC (8 mm de diamètre et 10 cm de longueur) préalablement refroidis. Les tubes sont fermés et laissés dans un bain d'eau à  $40^{\circ}\text{C}$  pendant trois jours. C'est durant cette période qu'ont lieu la séparation de phase et la transition sol-gel. Les monolithes obtenus sont retirés des moules et rincés dans des bains d'eau successifs jusqu'à ce que les solutions de rinçage aient un pH neutre. Suite à cette étape, le monolithe obtenu est micro- et macroporeux. Ensuite, un traitement basique des monolithes de silice permet de former la mésoporosité : les monolithes sont plongés dans un bain d'ammoniaque (1L à 0,1 M) dans une bouteille en polypropylène placée dans une étuve à une température constante, fixée entre  $40^{\circ}\text{C}$  et  $80^{\circ}\text{C}$ , pour une durée variant de 8 à 24h : la température et la durée du traitement sont des paramètres qui permettent de contrôler et faire varier la taille de mésopores des monolithes de silice. Les échantillons sont ensuite séchés à l'air pendant quatre jours et finalement, calcinés à  $550^{\circ}\text{C}$  sous air pendant 8h afin d'éliminer le PEO restant.



**Figure II-7 :** Exemples typiques (A) d'un monolithe de silice, (B) d'un ionogel constitué d'une matrice de silice imprégnée par un liquide ionique.

Les monolithes de silice obtenus par cette méthode sont sous forme de bâtonnets de 10 cm de long et 6 mm de diamètre. Ils sont tranchés en de petits cylindres de 3 mm d'épaisseur, que l'on utilisera comme matrice pour obtenir les ionogels (voir en Figure II-7). La caractérisation de leur porosité, présentée dans la suite du manuscrit, montre une porosité ouverte et hiérarchique, de type macro, mésoscopique.

### II-2.2.2 Description de la porosité

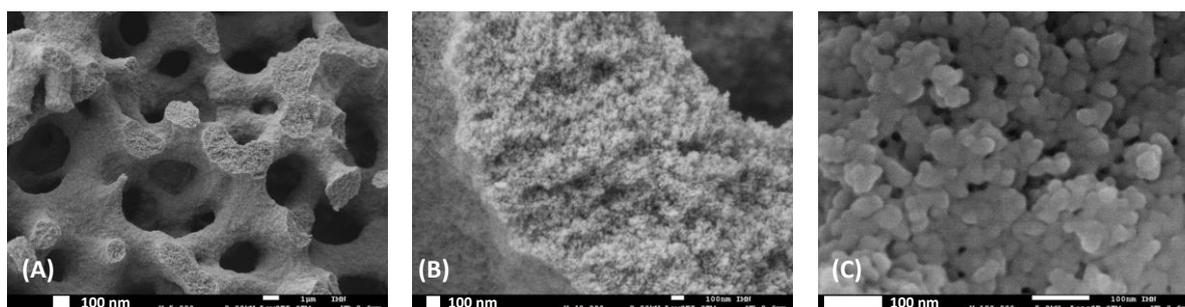
Six types de monolithes différents ont été obtenus, grâce au contrôle de la température et de la durée du traitement basique effectués sur les monolithes. Leur porosité a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB), par volumétrie d'adsorption/désorption d'azote et par porosimétrie au mercure.

Les images MEB en Figure II-8 montrent que les monolithes de silice sont formés d'un squelette de  $1,5\text{--}2\ \mu\text{m}$  d'épaisseur et d'un réseau de macropores de diamètre moyen  $2,7\ \mu\text{m}$ . Ces résultats sont

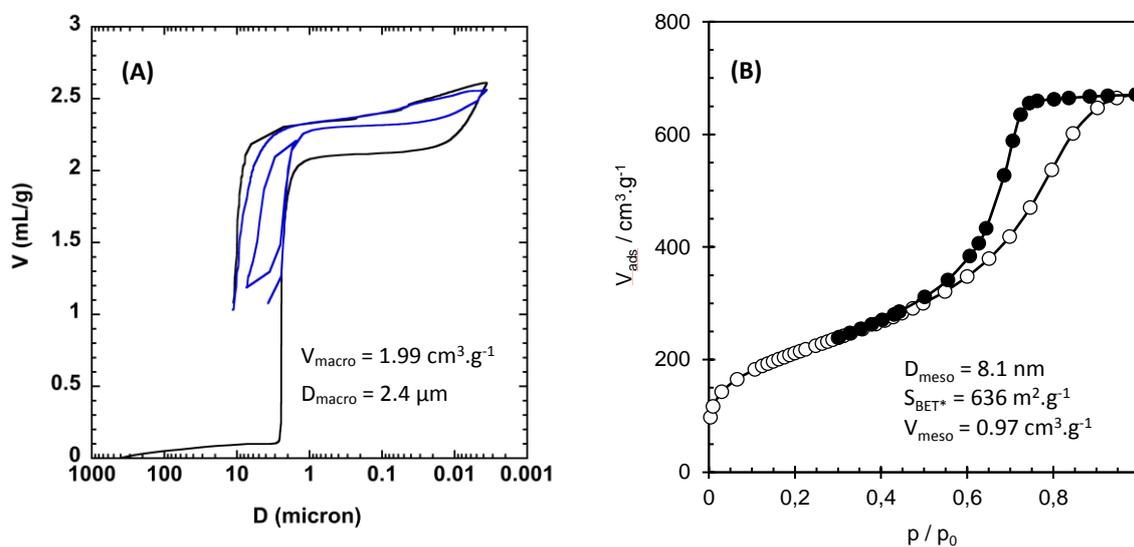
## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

confirmés par la porosimétrie mercure (exemple en Figure II-9) qui montre des diamètres macroporeux moyens d'environ 2,4  $\mu\text{m}$ .

Deux analyses typiques de la porosité par adsorption désorption d'azote et par porosimétrie mercure sont présentées en Figure II-9, pour un monolithe de silice de diamètre mésoporeux 8,1 nm. Un bilan des caractéristiques structurales de chaque type de monolithe de silice est présenté dans le Tableau II-V. Dans la suite de ce mémoire, chaque type de matrice en silice sera identifiée par le diamètre de leurs mésopores.



**Figure II-8 :** Images MEB de la structure typique d'un monolithe de silice. (A) Réseau de macropores, (B) squelette et (C) grains de silice formant la mésoporosité des monolithes dans le squelette.



**Figure II-9 :** Etude de la porosité hiérarchique du monolithe de silice de diamètre mésoporeux 8,1 nm. (A) macroporosité par porosimétrie mercure et (B) mésoporosité par adsorption-désorption d'azote à 77 K.

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

**Tableau II-V :** Caractéristiques structurales des monolithes de silices. Les diamètres mésoporeux, surfaces spécifiques et volumes mésoporeux sont obtenus par adsorption-désorption d'azote, et les diamètres macroporeux et le volume macroporeux sont obtenus par porosimétrie mercure.

Traitement basique (température – durée)	D <sub>meso</sub> (N <sub>2</sub> ) /nm	D <sub>macro</sub> (Hg) /μm	S <sub>BET</sub> (N <sub>2</sub> ) /m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	V <sub>meso</sub> (N <sub>2</sub> ) /cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	V <sub>macro</sub> (Hg) /cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	V <sub>total</sub> <sup>a</sup> /cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>
40°C – 8h	8,1	2,4	636	0,97	1,99	2,96
40°C – 13h	8,5	2,7	584	0,97	2,09	3,06
40°C – 24h	9,8	2,5	546	1,03	2,22	3,25
50°C – 24h	11,2	2,5	540	1,06	2,29	3,35
60°C – 24h	12,6	2,6	437	1,03	2,23	3,26
80°C – 24h	16,2	2,6	336	1,19	2,47	3,66

$$^a V_{total} = V_{meso (N_2)} + V_{macro (Hg)}$$

La mésoporosité des monolithes de silice a été obtenue et modulée par un traitement basique dont le temps et la température ont été contrôlés. Au final, les six matrices de silice différentes sont obtenues avec six diamètres mésoporeux différents, compris entre 8,1 nm et 16,2 nm (voir le Tableau II-V). Les matrices de silice de plus petit diamètre de mésopores (8,1 nm) sont obtenues avec la plus courte durée de traitement basique et la plus basse température (40°C – 8h). L'augmentation de la durée du traitement ainsi que de la température conduit à une augmentation du diamètre des mésopores. Le plus grand diamètre de mésopores, 16,2 nm, est ainsi obtenu avec les paramètres 80°C—24h. A mesure que le diamètre des mésopores augmente, une diminution importante de la surface spécifique du monolithe de silice est observée. Le volume mésoporeux augmente très faiblement avec la taille des pores, variant d'environ 1 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> pour la silice de diamètre mésoporeux 8,1 nm, à 1,2 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> environ pour un diamètre mésoporeux de 16,2 nm. De la même façon, le volume macroporeux varie entre 2 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et 2,5 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

### II-2.3 Ionogels

Les ionogels à matrice de silice à base des liquides ioniques [Pyr14][TFSI], Pyr14-Li-TFSI, [PyrH4][TFSI] et PyrH4-Li-TFSI ont pu être réalisés en deux exemplaires, de même que leurs caractérisations, ce qui a permis de vérifier la reproductibilité des résultats (les barres d'erreur sur les graphiques suivants permettent d'en rendre compte). Les ionogels Pyr14-Na-TFSI et PyrH4-Na-TFSI n'ont pu être réalisés qu'en un seul exemplaire, par manque de liquide ionique et de matrice de silice. Un problème technique récurrent a été rencontré lors de l'acquisition des mesures de DSC (fortes oscillations parasites provenant de l'instrument). Cela a particulièrement impacté les mesures de DSC des ionogels à base de [PyrH4][TFSI] et PyrH4-Li-TFSI, qui n'ont pas pu être réalisées en double.

#### II-2.3.1 Préparation

Les liquides ioniques sont stockés à l'air dans une boîte munie d'une pompe à air manuelle, contenant des gels de silice déshydratants pour limiter l'apport d'eau. Une étape de déshydratation d'au moins quinze heures à 50°C sous 0,3 mbar est effectuée avant chaque manipulation ou caractérisation. Enfin,

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

les liquides ioniques déshydratés sont manipulés à l'aide de seringue à usage unique dans des flacons munis de septum.

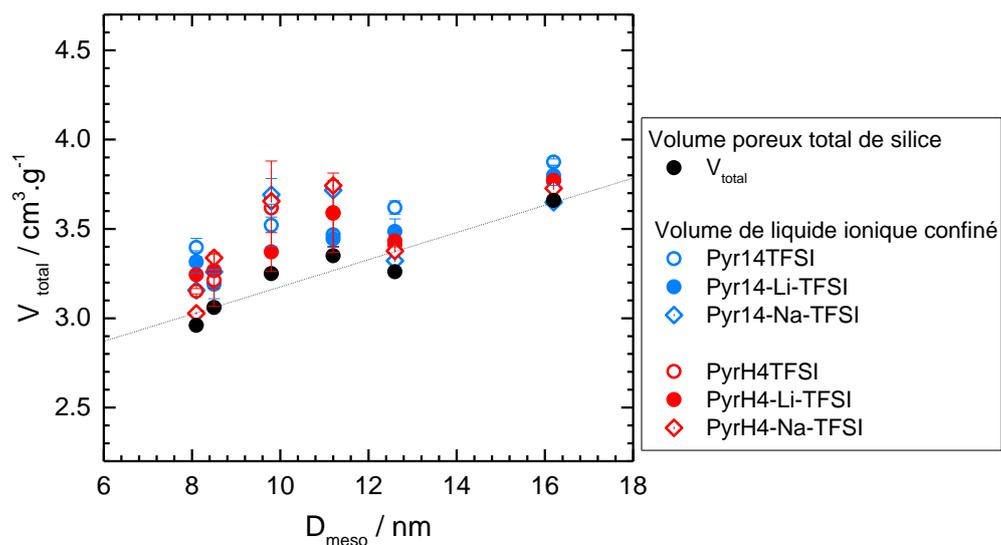
Les ionogels étudiés pendant la thèse résultent de l'imprégnation des matrices de silice par les différents liquides ioniques. Le protocole de préparation des ionogels est le suivant. Avant l'imprégnation, les monolithes et les liquides ioniques sont déshydratés pendant quinze heures à 50°C sous 0,3 mbar. De manière à limiter l'apport d'eau pendant l'imprégnation, les monolithes de silices sont placés dans des flacons fermés à l'aide de bouchon septum et sont recouverts par les liquides ioniques à l'aide de seringues. Dans le cas des imprégnations par du [PyrH4][TFSI] qui cristallise à 30°C, les premières heures d'imprégnation sont réalisées sur une plaque chauffante, autour de 50-60°C. Après une semaine d'imprégnation, les ionogels devenus translucides sont retirés du liquide ionique. Le fait que les ionogels soient translucides dans tout le volume indique un bon remplissage de la porosité des matrices de silice par les liquides ioniques. L'excédent de liquide ionique est chassé de la surface de l'échantillon à l'aide de papier de pesage non-absorbant, pour éviter la présence de liquide ionique non-confiné qui viendrait fausser l'étude du liquide ionique confiné. Enfin les ionogels sont déshydratés comme indiqué précédemment afin de pouvoir mesurer précisément la masse de liquide ionique imprégné. Les ionogels sont ensuite stockés à l'air.

### II-2.3.2 Description

Les ionogels obtenus ont la forme de pastilles cylindriques d'environ 3 mm d'épaisseur et de 6 mm de diamètre (voir la Figure II-7). Le suivi de la masse, après déshydratation, de chaque matrice vide puis de chaque ionogel, permet de montrer que les ionogels obtenus sont constitués d'environ 80% en masse de liquide ionique et d'environ 20% en masse de matrice de silice.

Le volume de liquide ionique imprégné dans chaque monolithe est calculé à partir de la masse de liquide ionique imprégné estimée par pesée (masse de la matrice de silice retranchée à celle du ionogel), et de la masse volumique du liquide ionique non confiné à 30°C en supposant qu'elle ne varie pas significativement en confinement. Le volume de liquide ionique imprégné est représenté en Figure II-10 et comparé au volume poreux total de chaque silice, obtenu par des méthodes de porosimétries azote et mercure.

Le volume de liquide imprégné dans type de monolithe donné est équivalent pour tous les liquides ioniques étudiés. Il existe cependant une plus grande dispersion de volume de liquide ionique imprégné pour les échantillons de mésopores 9,8 nm et 11,2 nm. Il est possible que la structure initiale de ces deux matrices de silice, un barreau de quelques centimètres de long, soit légèrement inhomogène, possiblement à cause de la présence de petites bulles d'air piégées lors de la préparation des matrices. Le volume obtenu de liquide ionique imprégné apparaît supérieur mais toujours proche de celui du volume poreux total des monolithes de silice. Cela semble indiquer que la densité des liquides ioniques a légèrement augmenté (d'environ 7%) et que le volume molaire a diminué en confinement. Enfin, il apparaît que la porosité des monolithes de silice est bien totalement remplie par les liquides ioniques.



**Figure II-10** : Evolution du volume total poreux des monolithes de silice et du volume de liquide ionique imprégné, en fonction de la taille des mésopores. Le volume total poreux des monolithes de silice ( $V_{total}$ ) correspond à la somme des volumes mésoporeux et macroporeux, obtenus respectivement par isotherme d'adsorption-désorption d'azote et porosimétrie mercure. Les volumes de liquides ioniques imprégnés sont estimés à partir des masses imprégnées et de la densité des liquides ioniques non-confinés à 30°C.

### II-3 Effets macroscopiques du confinement

#### II-3.1 Stabilité en température des liquides ioniques confinés

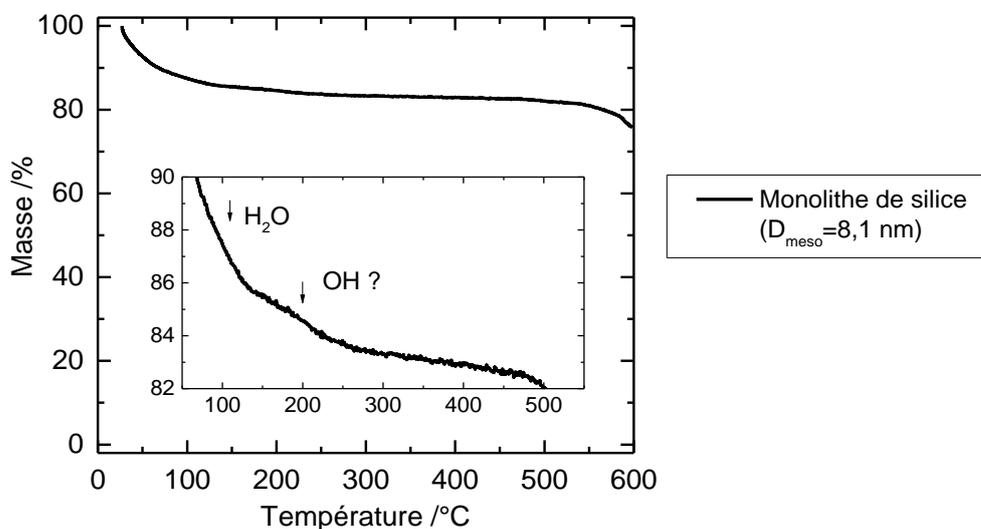
L'analyse thermogravimétrique (ATG) des ionogels et d'une matrice en silice ( $D_{meso} = 8,1$  nm) est réalisée de la même manière que pour les liquides ioniques non-confinés (voir le paragraphe II-2.1.2.2). Les Figures II-11 et II-12 présentent les résultats de l'analyse.

La silice présente une perte d'eau autour de 100°C, à hauteur de 14% en masse (voir la Figure II-11). Elle est suivie d'une perte de matière entre 150°C et 250°C pouvant correspondre à un départ des groupes hydroxyles en surface de la silice (3% en masse).

Le bilan des analyses thermogravimétriques des ionogels est présenté dans le Tableau II-VI. Les thermogrammes des ionogels montrent une perte d'eau autour de 100°C, de l'ordre de 3% en masse. Les ionogels ont donc absorbé de l'eau jusqu'à 3% en masse. La température de décomposition des liquides ioniques confinés à base de [Pyr14][TFSI] (Figure II-12 A) est d'environ 370°C contre environ 300°C pour les liquides ioniques confinés à base de [PyrH4][TFSI] (Figure II-12 B). D'après les analyses ATG réalisées sur les ionogels, la température de décomposition des liquides ioniques à base de [Pyr14][TFSI] n'est pas fortement modifiée par le confinement dans la silice : au maximum, la température de décomposition est augmentée de 10°C. Ensuite, la température de dégradation des liquides ioniques [PyrH4][TFSI] et PyrH4-Li-TFSI est augmentée d'environ 25°C, ce qui montre une amélioration de la stabilité de ces liquides ioniques en confinement. Pour le liquide ionique PyrH4-Na-TFSI, un abaissement de la température de dégradation du liquide ionique est observé, de l'ordre de 10°C. La dégradation des liquides ioniques dans les ionogels représente une perte de masse d'un peu

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

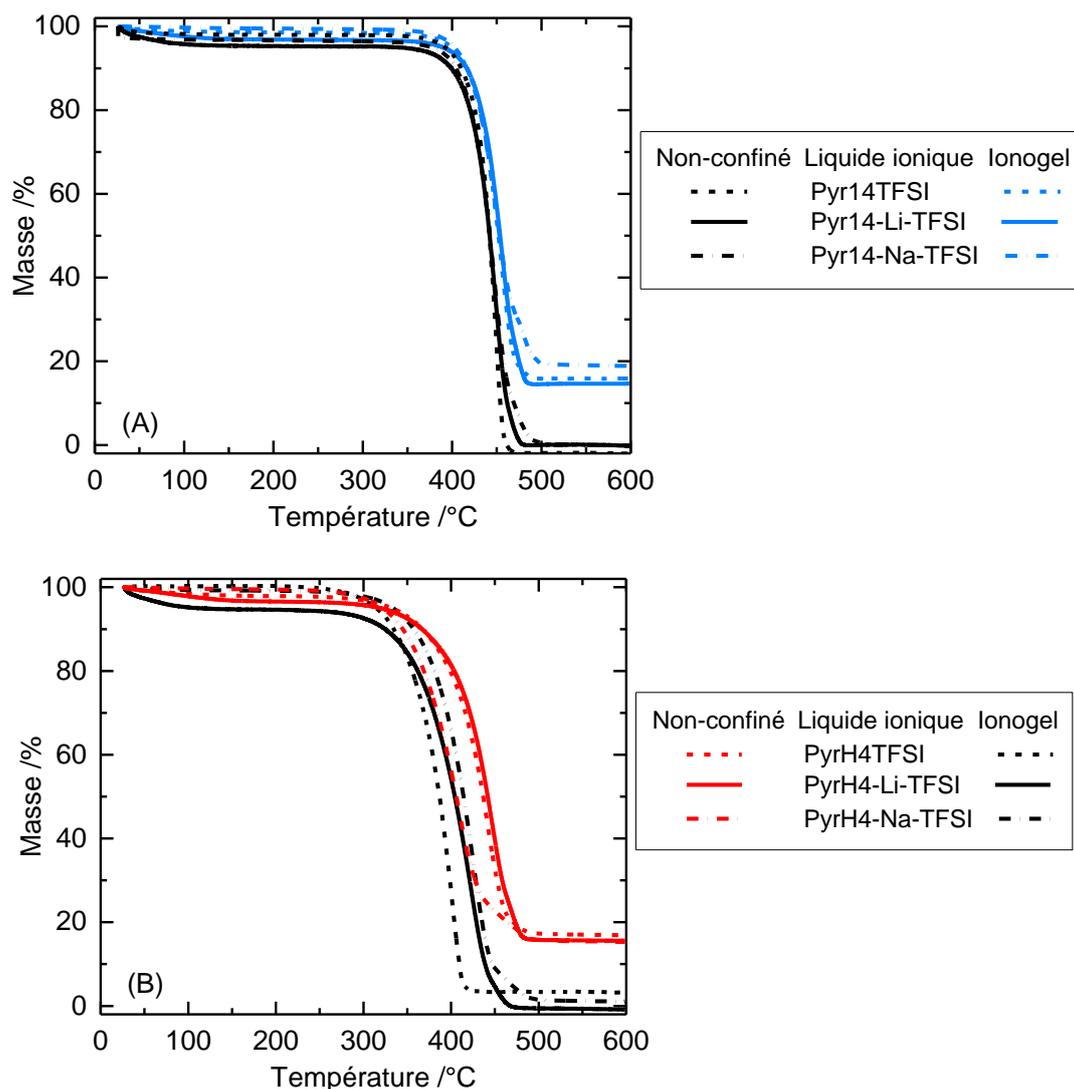
plus de 80%. Cela est cohérent avec les mesures de la masse de liquides ioniques introduite dans les matrices lors de la préparation des ionogels. A la fin de la mesure, pour les ionogels, il reste un résidu de 15% en masse environ, correspondant à la matrice de silice.



**Figure II-11** : Analyse thermogravimétrique d'un monolithe de silice (diamètre de mésopores 8,1 nm). Une perte d'eau d'environ 14% en masse est observée autour de 100°C. Entre 150°C-250°C, une seconde perte de masse, d'environ 3% est observée, elle pourrait correspondre à une déshydroxylation de la surface de la silice.

**Tableau II-VI** : Bilan de l'analyse thermogravimétrique des ionogels ( $D_{\text{meso}} = 8,1 \text{ nm}$ ). La température de décomposition des liquides ioniques non confinés est ajoutée pour comparaison.

Ionogels (Silice 8,1 nm)	$T_d$ (LI conf) /°C	Perte d'eau /%mass.	LI dégradé /%mass.	Résidus /%mass.	$T_d$ (LI non - conf) /°C
[Pyr14][TFSI]	370	1	83	16	371
Pyr14-Li-TFSI	377	3	82	15	365
Pyr14-Na-TFSI	370	0	81	19	360
[PyrH4][TFSI]	300	2	81	17	273
PyrH4-Li-TFSI	303	3	81	16	275
PyrH4-Na-TFSI	277	0	84	16	287



**Figure II-12** : Analyse thermogravimétrique des liquides ioniques à base de (A) [Pyr14][TFSI] et (B) [PyrH4][TFSI] et d'un de leur ionogel (mésopores de silice de 8,1 nm).

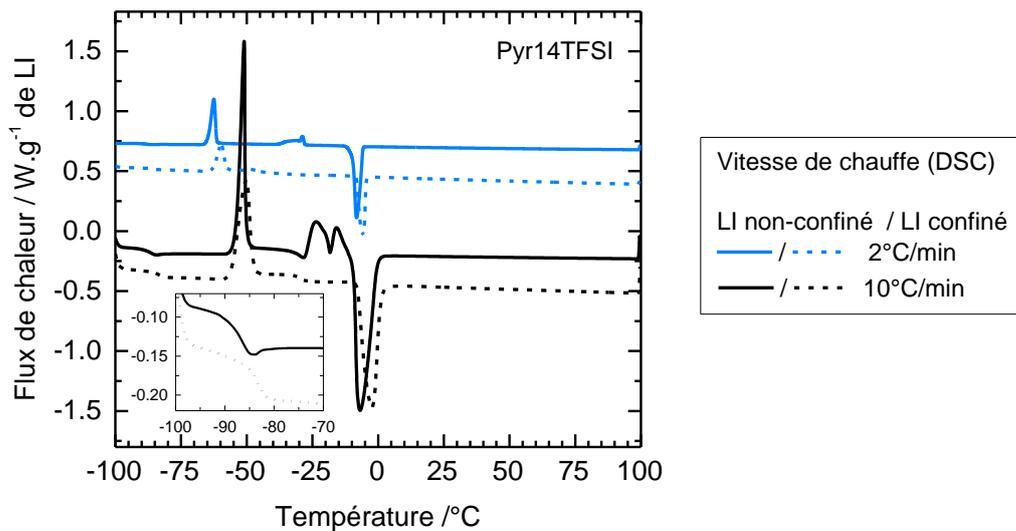
### II-3.2 Impact du confinement sur les transitions de phase des liquides ioniques

Le confinement des liquides ioniques dans des matrices de silice à porosité hiérarchique macro/mésoporeuse entraîne des variations dans leurs températures de changement d'état, que l'on peut étudier par DSC. Les mesures de DSC sont réalisées sur les ionogels, dans les mêmes conditions que présentées précédemment pour les liquides ioniques, dans le paragraphe II-2.1.2.3.

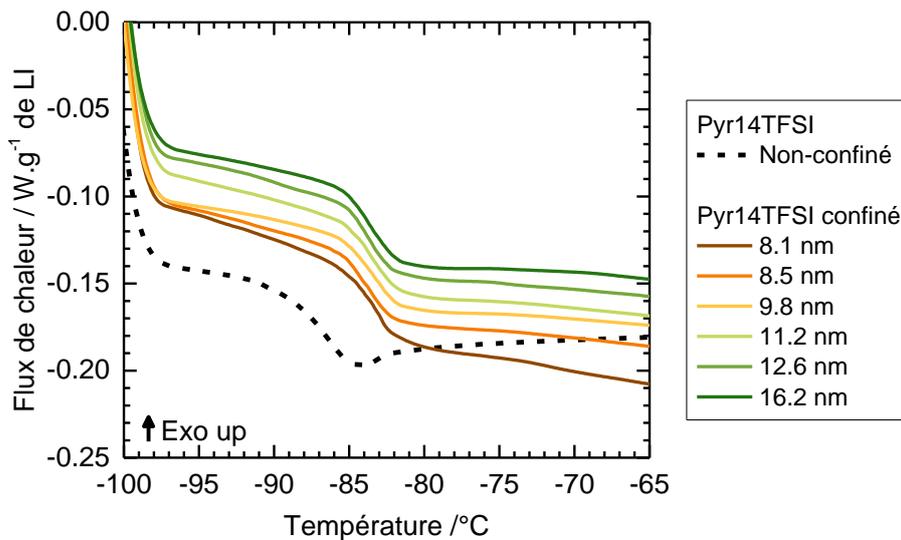
Les matrices de silice poreuses utilisées ne présentent pas de changements de phase ni de dégradation dans l'intervalle de température balayé. Pour ces raisons, et puisqu'on connaît la fraction massique de liquide ionique présente dans chaque ionogel, tous les flux de chaleur mesurés initialement par gramme de ionogel sont recalculés par gramme de liquide ionique confiné. Seules les mesures de DSC des ionogels à base de [Pyr14][TFSI] et Pyr14-Li-TFSI ont pu être répétées, ce qui explique que seules les données concernant ces échantillons présentent des barres d'erreur dans les graphiques qui vont suivre. Les enthalpies de fusion et les variations de capacité calorifique sont ainsi reportées en fonction

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

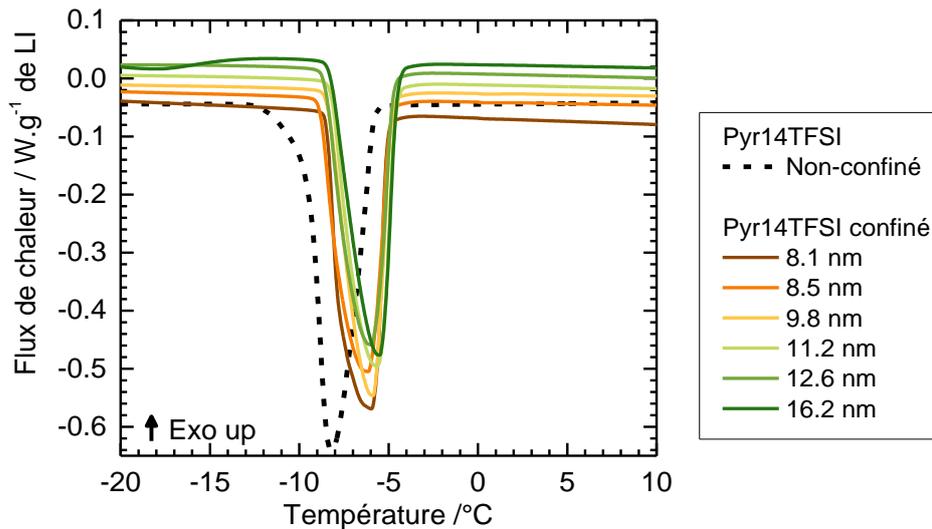
de la masse de liquide ionique présente dans chaque échantillon. Pour une plus grande précision sur la mesure, les températures de fusion des liquides ioniques confinés sont relevées au maximum du pic de la transition. La comparaison des températures de fusion des liquides ioniques confinés et non confinés se fait également entre les maximums des pics de fusions. Les températures de fusion observées à 2°C/min sont plus proche des valeurs thermodynamiques. Cependant, le chauffage à 10°C/min permet de mieux observer la variation de chaleur spécifique lors de la transition vitreuse. Les thermogrammes typiques des liquides ioniques confinés [Pyr14][TFSI] et [PyrH4][TFSI], purs et contenant le sel de lithium et de sodium, sont présentés en Annexe (A) pour la silice de diamètre mésoporeux 11,2 nm.



**Figure II-13** : Thermogramme de DSC du liquides ionique [Pyr14][TFSI] non-confiné (trait plein) et confiné (trait en pointillé) dans une matrice de silice  $D_{\text{meso}} = 11,2$  nm.



**Figure II-14** : Agrandissement du thermogramme de [Pyr14][TFSI] non-confiné et confiné sur la transition vitreuse.



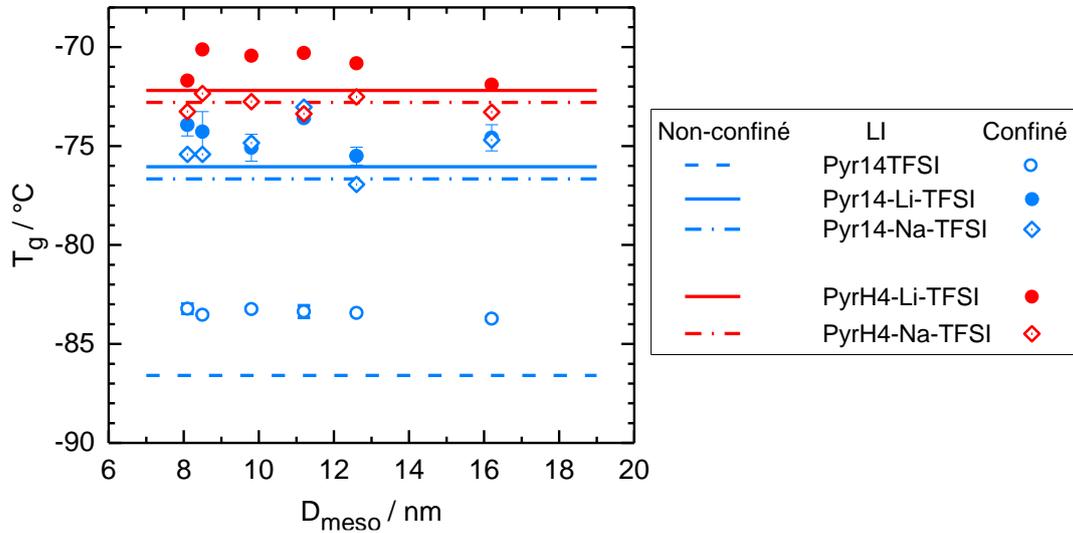
**Figure II-15** : Agrandissement des thermogrammes de [Pyr14][TFSI] non-confiné et confiné sur (A) la transition vitreuse et (B) la fusion.

Les transitions de phases des liquides ioniques non-confinés sont toujours observées après confinement dans les matrices en silice. Cela peut être constaté sur le thermogramme du liquide ionique [Pyr14][TFSI] en confinement dans la matrice de silice constituée de mésopores de 11,2 nm (Figure II-13). Cependant, même si elles sont toujours observées, les transitions de phase sont modifiées par le confinement. Par exemple, la transition vitreuse de [Pyr14][TFSI], présentée en Figure II-14 ainsi que sa température de fusion, en Figure II-15, sont clairement décalées de quelques degrés vers les plus hautes températures lorsque ce liquide est confiné. La transition vitreuse et la fusion des liquides ioniques confinés dans les matrices mésoporeuses en silice sont étudiées en détail.

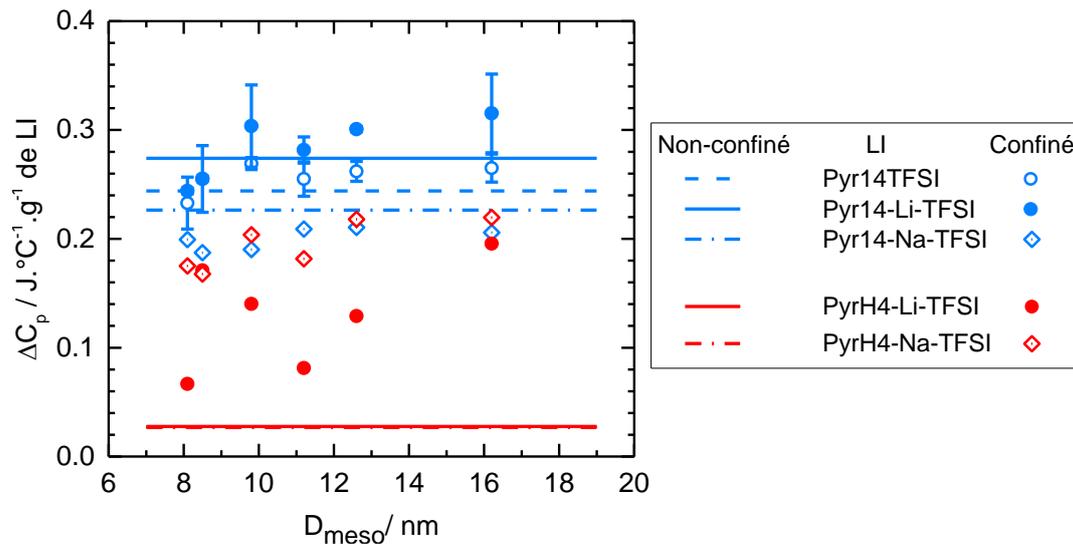
En moyenne, une augmentation de la température de transition vitreuse est observée suite au confinement des liquides ioniques [Pyr14][TFSI], Pyr14-Li-TFSI, Pyr14-Na-TFSI ainsi que PyrH4-Li-TFSI (Figure II-16). De même que pour le liquide ionique [PyrH4][TFSI] non confiné, aucune transition vitreuse n'est détectée pour [PyrH4][TFSI] confiné. Enfin, la température de transition vitreuse du liquide ionique PyrH4-Na-TFSI confiné dans les matrices de silice est identique à celle du liquide ionique non-confiné.

La variation de la capacité calorifique du [Pyr14][TFSI] (Figure II-17), qu'il soit pur ou qu'il contienne un sel de lithium ou de sodium, n'est pas très différente entre l'état confiné et l'état non-confiné. En revanche, la capacité calorifique de ces trois liquides ioniques semble augmenter lorsque la taille des pores de silice augmente. Une franche augmentation de la variation de la capacité calorifique de PyrH4-Li-TFSI et de PyrH4-Na-TFSI est observée en confinement. Pour ces liquides ioniques, la capacité calorifique semble également augmenter lorsque la taille des pores de silice augmente. Ceci semble cohérent avec l'augmentation de volume de liquide ionique confiné : quand la taille et le volume des mésopores augmentent, le rapport entre liquide confiné total et liquide contraint aux interfaces

augmente, permettant une augmentation de l'entropie et donc une augmentation de capacité calorifique.



**Figure II-16** : Evolution selon la taille des pores de la température de transition vitreuse des liquides ioniques non-confinés et confinés. Aucune température de transition vitreuse n'est observée pour [PyrH4][TFSI].



**Figure II-17** : Variation de la capacité calorifique lors de la transition vitreuse des liquides ioniques non-confinés et confinés. Aucune température de transition vitreuse n'est observée pour [PyrH4][TFSI]. Les  $\Delta C_p$  des liquides ioniques non-confinés PyrH4-Li-TFSI et PyrH4-Na-TFSI sont quasiment égales (superposition des données).

La variation de la température de fusion en fonction de la taille des mésopores est présentée en Figure II-18 et résumée dans le Tableau II-VII. Les Figures II-19 A et B présentent respectivement la variation de l'enthalpie de fusion des liquides ioniques [Pyr14][TFSI] et [PyrH4][TFSI], avec et sans sel ajouté.

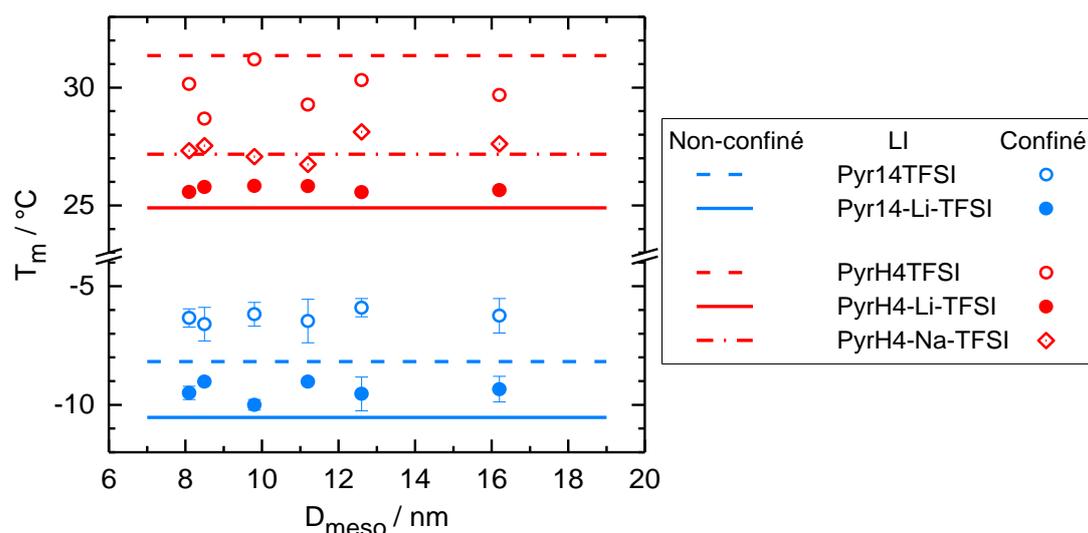
Pour la température de fusion (Figure II-18), des effets opposés sont constatés pour [Pyr14][TFSI] et [PyrH4][TFSI]. Pour [PyrH4][TFSI], le confinement dans la silice entraîne l'abaissement de la

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

température de fusion d'environ 1,5°C ( $T'_m = 29,9 \pm 0,9^\circ\text{C}$ ). En revanche, le confinement de [Pyr14][TFSI] entraîne une augmentation de la température de fusion de 1,9°C sur tous les échantillons ( $T'_m = -6,3 \pm 0,6^\circ\text{C}$ ). Suite à l'addition de sel de lithium ou de sodium, la température de fusion est plus faiblement modifiée par le confinement. Contrairement au [PyrH4][TFSI], le confinement du PyrH4-Li-TFSI ne provoque pas une diminution de la température de fusion du liquide ionique, mais plutôt une très faible augmentation, d'environ 0,8°C ( $T'_m = 25,7 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ). De même, une très faible augmentation de la température de fusion du PyrH4-Na-TFSI, de l'ordre de 0,2°C est observée en confinement : la température de fusion du PyrH4-Na-TFSI n'est pas sensiblement modifiée par le confinement ( $T'_m = 27,4 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ). Le confinement du Pyr14-Li-TFSI dans ces matrices de silice augmente la température de fusion d'environ 1,1°C ( $T'_m = -9,4 \pm 0,3^\circ\text{C}$ ). Pour le liquide ionique Pyr14-Na-TFSI non-confiné, la présence de sel de sodium a entraîné la disparition des phénomènes de fusion et de cristallisation. En confinement, il y a apparition d'une cristallisation froide (-24,6°C) et d'une fusion (-3,9°C), mais la variation d'enthalpie pour ces phénomènes est très faible, de l'ordre de 2 J.g<sup>-1</sup> de liquide ionique, ce qui indique que seule une fraction négligeable du liquide ionique Pyr14-Na-TFSI a cristallisé dans la matrice de silice. En comparaison l'enthalpie de fusion du liquide ionique Pyr14-Li-TFSI confiné est proche de 30 J.g<sup>-1</sup>.

**Tableau II-VII :** Variation de la température de fusion lors du confinement des liquides ioniques ( $T_{m\text{ LI}} - T_{m\text{ LI confiné}}$ ).

Ionogels	[PyrH4][TFSI]	[Pyr14][TFSI]
Pur	- 1,5°C	+ 1,9°C
Avec Li <sup>+</sup>	+ 0,8°C	+ 1,1°C
Avec Na <sup>+</sup>	+ 0,2°C	---



**Figure II-18 :** Evolution selon la taille des pores de la température de fusion des liquides ioniques en confinement dans les matrices de silice.

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

Comme il a déjà été montré, l'ajout de sel de lithium ou de sodium dans un liquide ionique non-confiné entraîne une diminution de sa température de fusion.

Si le liquide ionique [Pyr14][TFSI] n'est pas confiné, l'abaissement de sa température de fusion suite à l'ajout de lithium est de 2,3°C. Ensuite, si le liquide ionique [Pyr14][TFSI] est confiné, l'abaissement de sa température de fusion suite à l'ajout de lithium est de 3,1°C. La diminution de la température de fusion du liquide ionique [Pyr14][TFSI] suite à l'ajout de sel de lithium a tendance à être similaire, voire légèrement plus importante lorsque le liquide est confiné.

Au contraire la diminution de la température de fusion du liquide ionique [PyrH4][TFSI] après ajout de sel de lithium ou de sodium est moins importante lorsque les liquides ioniques sont confinés. En effet, la diminution de la température de fusion du [PyrH4][TFSI] après ajout de lithium est de 6,5°C s'il n'est pas confiné. Elle est de 4,2°C en confinement (soit écart de 2,3°C). De même, l'ajout de sel de sodium conduit à une diminution de la température de fusion du [PyrH4][TFSI] de 4,2°C s'il n'est pas confiné et de 2,5°C en confinement (écart de 1,7°C).

Les interactions entre le liquide ionique et la paroi des pores de silice dans ces conditions de synthèse sont donc différentes entre [Pyr14][TFSI] et [PyrH4][TFSI]. De plus, ces interactions à l'interface liquide ionique – silice sont modifiées en présence de cations Li<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup>.

Le modèle de Gibbs-Thomson permet une rationalisation de la température de fusion et de solidification des liquides confinés :

$$\frac{T_m^c - T_m}{T_m} = 2 \frac{(\gamma_{L-I} - \gamma_{S-I}) \nu}{r_{meso} \Delta_m H} \quad (II.3)$$

Avec  $T_m^c$  et  $T_m$  respectivement la température de fusion du liquide ionique confiné et non confiné,  $\gamma_{S-I}$  et  $\gamma_{L-I}$  les énergies d'interface entre la paroi de la matrice, et le liquide ionique selon qu'il se trouve dans l'état solide ou dans l'état liquide,  $\nu$  le volume molaire du liquide ionique (on néglige le changement de volume molaire lors du changement de phase),  $\Delta_m H$  l'enthalpie de fusion du liquide ionique non confiné et  $r_{meso} = D_{meso}/2$  le rayon des pores.<sup>[15]</sup>

Les énergies d'interface  $\gamma_{S-I}$  et  $\gamma_{L-I}$  sont prises positives et sont homogènes à des potentiels chimiques; le système évolue spontanément vers un abaissement de potentiel chimique.

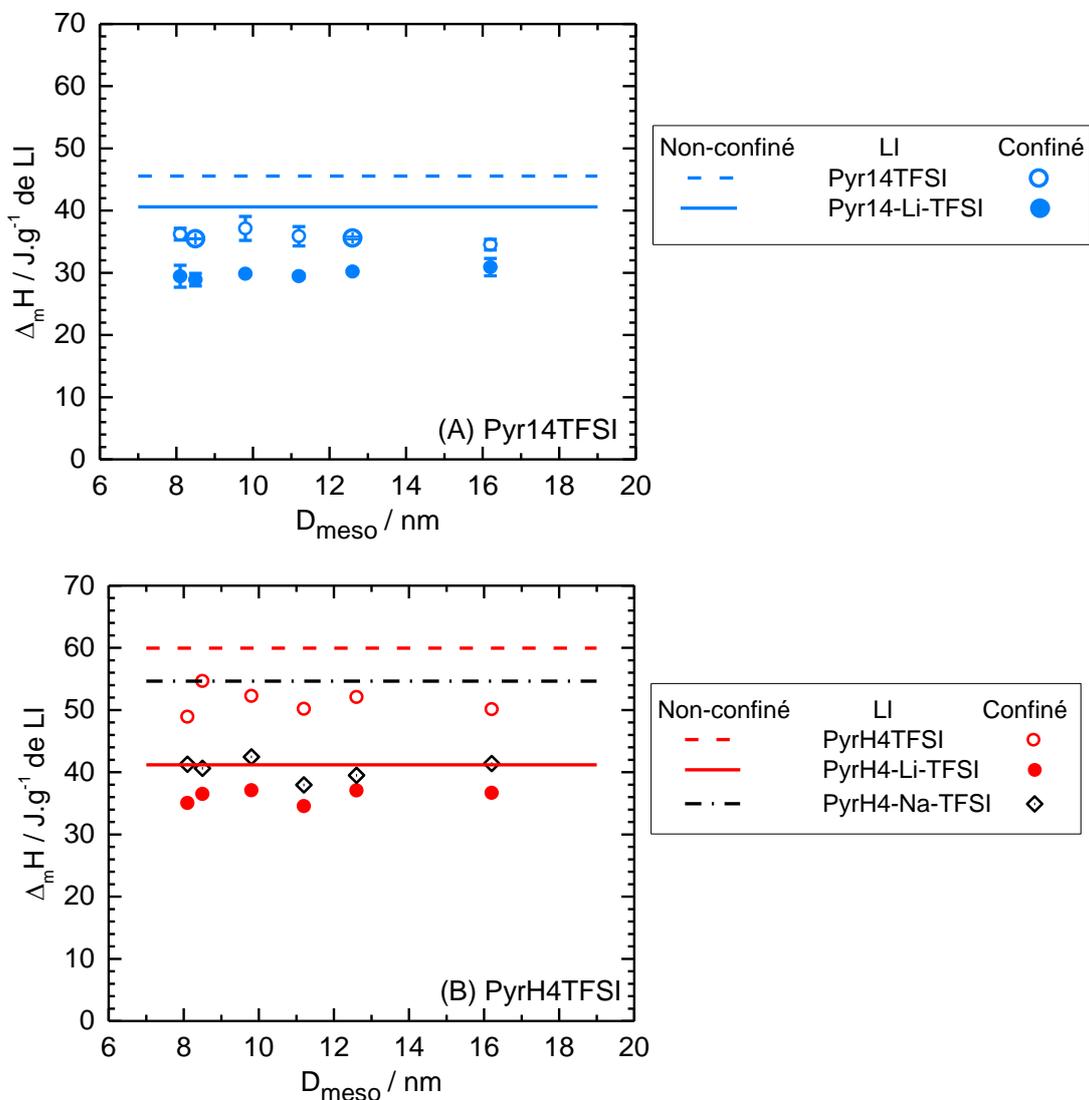
Si  $\gamma_{S-I} < \gamma_{L-I}$ , alors  $T_m^c > T_m$  : relativement à son état liquide, l'état solide du liquide ionique confiné est favorisé. Ce sont les situations de [Pyr14][TFSI] sans lithium, et celles des liquides ioniques contenant du lithium, Pyr14-Li-TFSI et PyrH4-Li-TFSI.

Si  $\gamma_{S-I} > \gamma_{L-I}$ , alors  $T_m^c < T_m$  : relativement à son état solide, l'état liquide du liquide ionique confiné est favorisé. C'est la situation de [PyrH4][TFSI] sans lithium.

On peut aussi parler d'affinité physico-chimique entre espèces confinées à l'état solide et réseau hôte qui est plus grande lorsque  $T_m^c > T_m$  que lorsque  $T_m^c < T_m$ . La diminution de la température de fusion du [PyrH4][TFSI] en confinement indique un effet de répulsion entre la paroi des pores de silice et le liquide ionique à l'état solide. Ce type de comportement est analogue à ce qui est observé pour un liquide non ionique polarisable (benzène, CCl<sub>4</sub>)<sup>[15,16]</sup> Au contraire, l'augmentation de la température de fusion du [Pyr14][TFSI] indique un effet attracteur de la paroi sur le liquide ionique à l'état solide.

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

Pour Pyr14-Li-TFSI, PyrH4-Li-TFSI et PyrH4-Na-TFSI, qui contiennent donc les sels de lithium et de sodium, la température de fusion est moins fortement modifiée par le confinement que les liquides ioniques purs. La présence d'ions  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  à l'interface semble diminuer ou modifier les interactions entre les ions pyrrolidinium et TFSI avec les parois des pores de silice. Cela est donc cohérent avec (i) une grande affinité des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  avec la silice pour ces liquides ioniques, (ii) un rapprochement entre les énergies d'interface  $\gamma_{S-I}$  et  $\gamma_{L-I}$  et (iii) donc une diminution (voire une annulation) des effets d'attraction et de répulsion à l'interface liquide ionique-silice. Ce n'est donc plus PyrH4 ou Pyr14 qui sont en interaction avec la paroi, mais une couche de  $\text{Li}^+$  ou de  $\text{Na}^+$ . Ceci est cohérent avec des études précédentes, montrant que les ions lithium viennent préférentiellement se placer à l'interface entre le liquide ionique et la paroi du pore.<sup>[9]</sup>



**Figure II-19 :** Evolution selon la taille des pores de l'enthalpie de fusion des liquides ioniques confinés à base de (A) [Pyr14][TFSI] et de (B) [PyrH4][TFSI].

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

D'autre part l'enthalpie de fusion des liquides ioniques étudiés décroît avec le confinement, comme le montre la Figure II-19. La décroissance est plus forte pour les liquides ioniques [Pyr14][TFSI] et Pyr14-Li-TFSI (respectivement de 21% et 27%) que pour [PyrH4][TFSI] et PyrH4-Li-TFSI (resp. de 14% et 12%). Ces pourcentages correspondent en première approximation à la fraction massique de liquide ionique qui ne cristallise pas, ni lors de la trempe, ni lors de la montée en température. On en conclut que la proportion de liquide ionique confiné ne cristallisant pas est plus importante dans les liquides ioniques à base de [Pyr14][TFSI]. En confinement, l'enthalpie de fusion du PyrH4-Na-TFSI est abaissée de 25%, donc de manière plus importante que le PyrH4-Li-TFSI. Par rapport au sel de lithium, le sel de sodium semble d'avantage limiter la cristallisation en confinement dans le liquide ionique [PyrH4][TFSI].

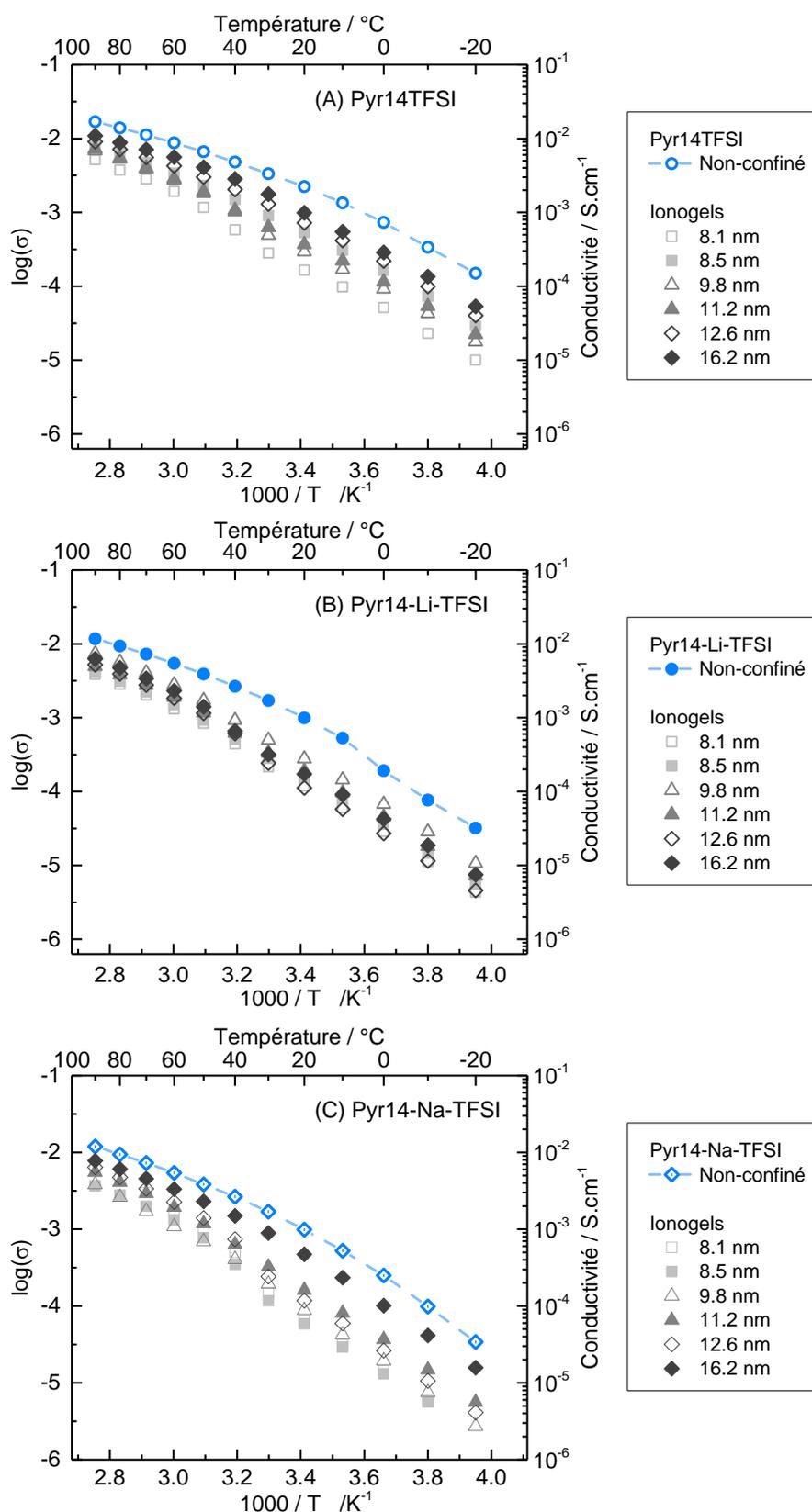
### II-3.3 Conductivité ionique

La conductivité des ionogels est également étudiée par spectrométrie d'impédance complexe. La conductivité des ionogels à base de [Pyr14][TFSI] est représentée sur la Figure II-20, celle des ionogels à base de [PyrH4][TFSI] sur la Figure II-21. Comme attendu, la conductivité ionique des ionogels est légèrement inférieure à celles des liquides ioniques non-confinés, mais est du même ordre de grandeur et montre un comportement similaire, en particulier à proximité de la transition solide-liquide. Pour les ionogels à base de [PyrH4][TFSI] et ses solutions, la conductivité peut encore être mesurée  $\sim 20^{\circ}\text{C}$  en dessous de la température de cristallisation du liquide ionique non-confiné. Cela montre bien que le confinement a limité la cristallisation, permettant à une partie des ions de rester mobiles dans les pores de silice à basse température.<sup>[17,18]</sup>

On observe de manière générale une diminution de la conductivité ionique des ionogels avec la diminution de la taille des pores ou avec la diminution du volume poreux de la matrice en silice, correspondant également au volume de liquide ionique confiné. En revanche, pour Pyr14-Li-TFSI, tous les ionogels conservent une conductivité similaire, quelle que soit la taille des pores ou le volume poreux.

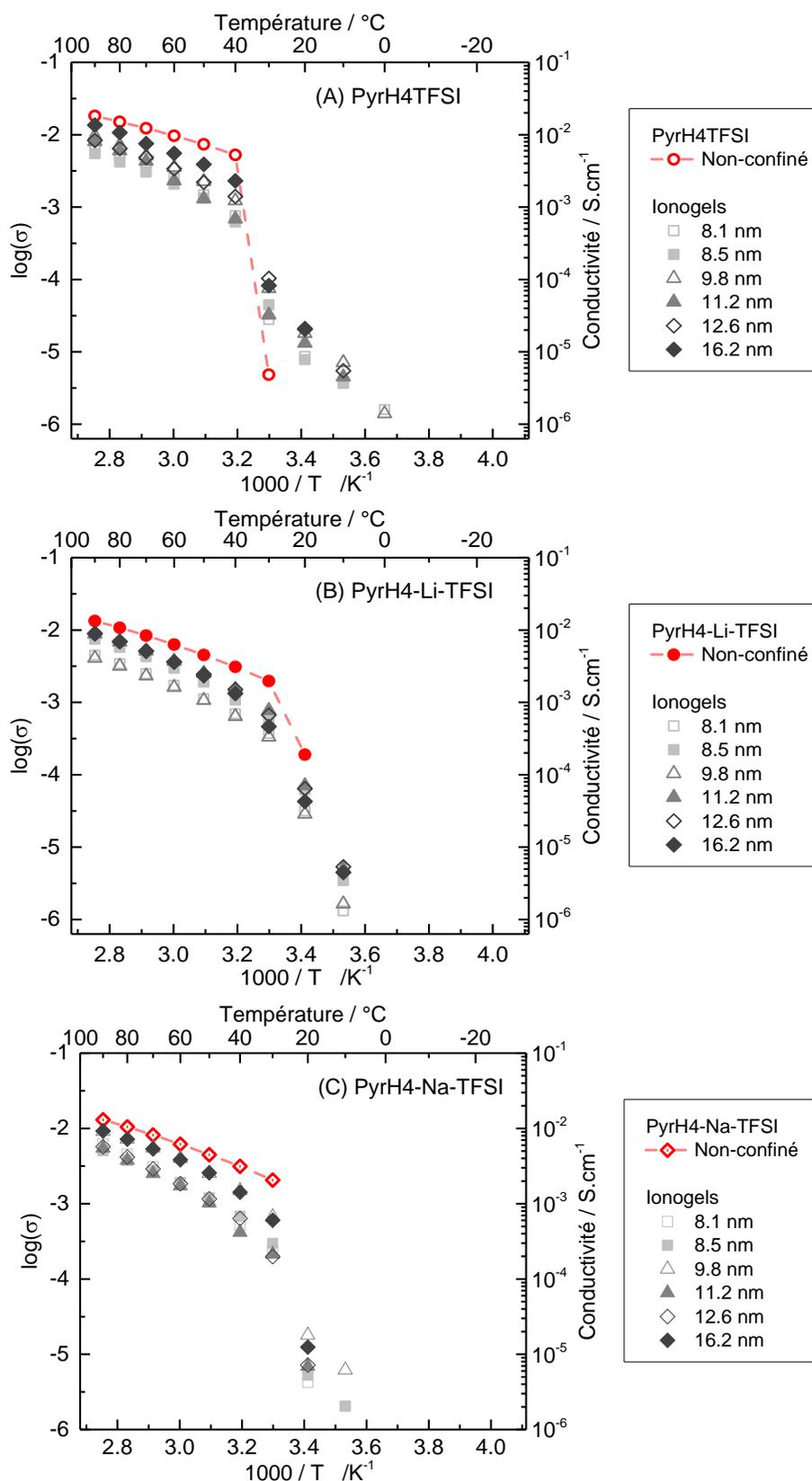
Lors de ce travail, les ajustements par la loi VTF n'ont pas pu être obtenus de manière fiable sur les mesures de conductivité des ionogels : les paramètres de la loi VTF obtenus étaient très dépendants de la gamme de température choisie pour l'ajustement et étaient le plus souvent aberrants.

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE



**Figure II-20** : Conductivité des liquides ioniques non-confinés et des ionogels (A) [Pyr14][TFSI], (B) Pyr14-Li-TFSI et (C) Pyr14-Na-TFSI.

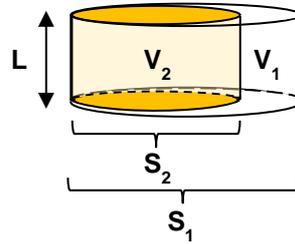
## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE



**Figure II-21** : Conductivité des liquides ioniques non-confinés et des ionogels (A) [PyrH4][TFSI], (B) PyrH4-Li-TFSI et (C) PyrH4-Na-TFSI.

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

La conductivité ionique des ionogels ne correspond pas à la conductivité intrinsèque des liquides ioniques confinés. En effet, le facteur de forme utilisé pour calculer la conductivité est celui du ionogel, pour lequel une partie du volume correspond à la silice (voir la Figure II-22).



**Figure II-22** : Schéma d'un ionogel de volume  $V_1$ , de hauteur  $L$  et de section  $S_1$ , rempli par un volume  $V_2$  de liquide ionique. Le volume  $V_2$  de liquide ionique confiné dans le ionogel peut être modélisé comme un cylindre de hauteur  $L$  (c'est-à-dire la hauteur du ionogel) et de section  $S_2$ . Avec  $L = V_1./ S_1= V_2./ S_2$ . Dans un ionogel réel, le liquide ionique confiné est dispersé dans la porosité de la matrice.

La conductivité ionique d'un ionogel, comme celui de la Figure II-22, se calcule de manière suivante :

$$\sigma_{ionogel} = \frac{1}{R} \frac{L}{S_1} \quad (II.4)$$

Avec  $R$  la résistance mesurée par spectroscopie d'impédance complexe,  $L$  la hauteur et  $S_1$  la section du ionogel.

La conductivité ionique du liquide ionique confiné (voir la Figure II-22) peut également se calculer de la manière suivante :

$$\sigma_{LI} = \frac{1}{R} \frac{L}{S_2} = \frac{1}{R} \frac{L}{S_1} \frac{V_1}{V_2} \quad (II.5)$$

Avec  $S_2$  la section (virtuelle) du volume  $V_2$  de liquide ionique imprégné, et  $V_1$  le volume du ionogel.

La conductivité ionique du liquide ionique confiné s'écrit donc en fonction de la conductivité du ionogel :

$$\sigma_{LI} = \frac{\sigma_{ionogel}}{V_{LI} / V_{ionogel}} \quad (II.6)$$

Avec  $V_{LI}$  le volume de liquide ionique confiné dans la matrice du ionogel, et  $V_{ionogel}$  le volume du ionogel.

Afin d'étudier la conductivité propre aux liquides ioniques indépendamment de leur volume, il est nécessaire de calculer leur conductivité molaire.

La conductivité molaire d'un liquide ionique non-confiné ( $\Lambda_{LI}$ ) est calculée comme :

$$\Lambda_{LI} = \sigma_{LI} \frac{M}{\rho} \quad (II.7)$$

Avec  $\sigma_{LI}$  la conductivité,  $M$  la masse molaire et  $\rho$  la masse volumique du liquide ionique.<sup>[19]</sup>

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

Pour un liquide ionique confiné, la conductivité molaire ( $\Lambda_{LI\ confiné}$ ) est calculée de la façon suivante :

$$\Lambda_{LI\ confiné} = \frac{\sigma_{ionogel}}{V_{LI}/V_{ionogel}} \frac{M}{\rho} \quad (II.8)$$

Avec  $\sigma_{ionogel}$  la conductivité du ionogel,  $V_{LI}$  and  $V_{ionogel}$  les volumes du liquide ionique confiné et de la matrice de silice.

Dans la gamme de température étudiée, la variation de la masse volumique des liquides ioniques dans l'état liquide est faible (voir la Figure II-1). Pour les liquides ioniques non-confinés, cette variation est négligeable (de l'ordre de 3%) dans le calcul de la conductivité molaire dans la gamme de température étudiée. La masse volumique des liquides ioniques en confinement n'est pas connue, de même que sa variation avec la température. Pour le calcul de la conductivité molaire des liquides ioniques confinés et non-confinés, nous choisissons d'utiliser la masse volumique mesurée à 30°C pour chaque liquide ionique et de négliger sa variation en température et en confinement, pour limiter les erreurs. A 30°C, tous les liquides ioniques sont dans l'état liquide.

La conductivité molaire de tous les liquides ioniques non-confinés et confinés est calculée pour toutes les températures. Dans les Figures II-23 et II-24, la conductivité molaire de chacun des liquides ioniques est présentée en fonction de la taille des pores, à 40°C, pour s'éloigner des transitions de phase du [PyrH4][TFSI]. La même évolution de la conductivité molaire est observée pour les autres températures étudiées. Il apparait que la conductivité molaire des liquides ioniques [Pyr14][TFSI], Pyr14-Na-TFSI, [PyrH4][TFSI], PyrH4-Li-TFSI et PyrH4-Na-TFSI confinés augmente quand la taille des mésopores de silice augmente. En effet, avec l'augmentation du diamètre des mésopores, la fraction de liquide ionique contraint aux interfaces diminue, alors que la fraction de liquide ionique au centre des pores, qui tend à se comporter comme le liquide non-confiné, augmente.

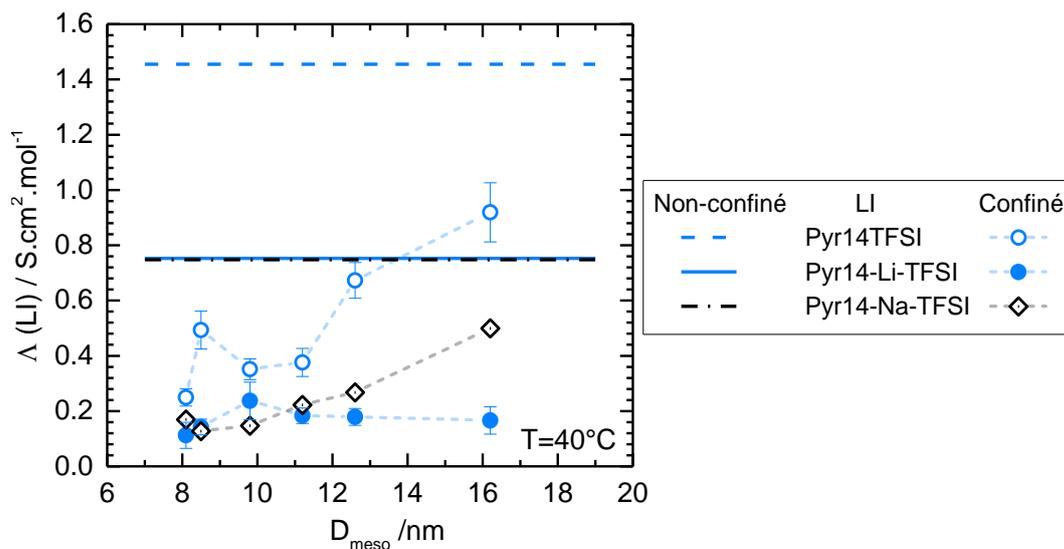


Figure II-23 : Conductivité molaire des liquides ioniques à base de [Pyr14][TFSI], non-confinés et confinés.

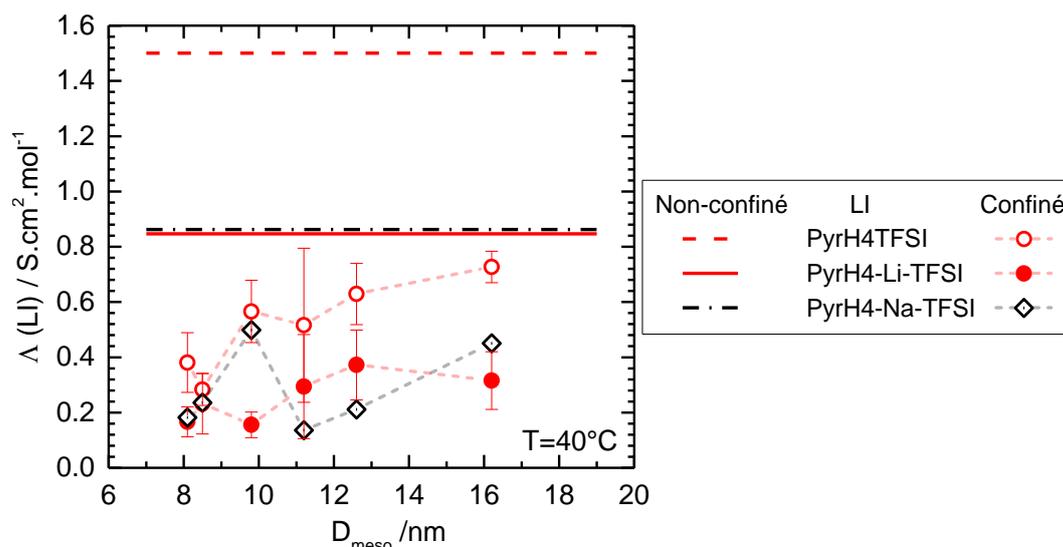


Figure II-24 : Conductivité molaire des liquides ioniques à base de [PyrH4][TFSI] non-confinés et confinés.

En comparaison avec [Pyr14][TFSI] et Pyr14-Na-TFSI, la conductivité molaire du Pyr14-Li-TFSI est plus fortement abaissée par le confinement dans la silice.

En ajoutant 0,5 M de LiTFSI ou de NaTFSI dans du [Pyr14][TFSI] non-confiné, la conductivité molaire du liquide ionique est abaissée de 44%. De même, l'ajout de 0,5M de NaTFSI dans [Pyr14][TFSI] lorsqu'il est confiné dans des pores de silice de 16,2 nm, entraîne un abaissement de la conductivité molaire d'environ 45%. En revanche, le même ajout de sel de lithium en confinement abaisse la conductivité molaire de [Pyr14][TFSI] beaucoup plus fortement, de 81%.

De plus, la conductivité molaire du Pyr14-Li-TFSI confinée est quasiment identique pour toutes les tailles de pores étudiées. Pour les pores de plus petites tailles, pour lesquels la surface spécifique est la plus grande, la conductivité de Pyr14-Na-TFSI est identique à celle du Pyr14-Li-TFSI. En revanche, plus la taille des pores augmente et donc plus la surface spécifique diminue, plus la conductivité molaire du liquide ionique Pyr14-Na-TFSI confiné augmente et se rapproche de celle du liquide ionique non-confiné.

La présence de cations  $\text{Li}^+$  agit donc fortement sur la conductivité molaire du liquide ionique [Pyr14][TFSI] dès lors qu'il est en contact avec la silice. Alors que la présence de  $\text{Na}^+$  a un impact moins important sur la conductivité en confinement pour les tailles de pore les plus grandes.

Dans les matrices de mésopores égaux ou inférieurs à 11 nm, la conductivité du Pyr14-Na-TFSI retrouve le même comportement que la conductivité du Pyr14-Li-TFSI : la conductivité molaire se stabilise à environ  $0,16 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ , indépendamment de la taille des mésopores. Il semble donc y avoir une taille de pore limite, autour de 11 nm, en dessous de laquelle les ions  $\text{Na}^+$  en interaction avec les ions Pyr14 et TFSI pourraient être forcés de se trouver en proportion plus importante à l'interface liquide ionique-silice, de la même manière que les  $\text{Li}^+$ .

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

Comparée à la conductivité molaire des liquides ioniques non-confinés, la conductivité molaire de [PyrH4][TFSI], PyrH4-Li-TFSI et PyrH4-Na-TFSI est abaissée en général de la même façon lorsqu'ils sont confinés dans les mêmes matrices de silice (même diamètre de mésopores).

Pour [PyrH4][TFSI] non-confiné, l'ajout de 0,5 M de LiTFSI ou de NaTFSI, abaisse la conductivité molaire du liquide ionique de 41%. Un abaissement de la conductivité molaire comparable est constaté suite à l'ajout de sel de lithium ou de sodium dans le liquide ionique [PyrH4][TFSI] confiné. Cet abaissement de la conductivité est très similaire pour chaque taille de pore (en général entre 40% et 55%). Pour [PyrH4][TFSI], l'addition de Li<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup> dans les pores de silice n'a donc pas fortement modifié le comportement de la conductivité molaire. Une anomalie est observée, correspondant à une forte augmentation de la conductivité pour le liquide ionique PyrH4-Na-TFSI confiné dans la matrice de silice de diamètre de mésopores 9,8 nm. La mesure de conductivité pour cet échantillon a été réalisée deux fois, avec des résultats identiques.

En confinement dans de la silice, la conductivité molaire du PyrH4-Li-TFSI n'est pas autant abaissée par les interactions entre le liquide et la surface de silice, par rapport à la conductivité du Pyr14-Li-TFSI. Puisque le Pyr14-Li-TFSI et le PyrH4-Li-TFSI ne diffèrent que d'une fonction sur le cation pyrrolidinium, on peut supposer que le comportement différent de la conductivité pour ces deux liquides ioniques est causé par une compétition ou une interaction entre le Li<sup>+</sup>, le cation pyrrolidinium aprotique ou protique avec les espèces en surface de la silice (Si-O-Si, Si-O<sup>-</sup>, Si-OH). Il a déjà été montré pour le liquide ionique [Pyr13][TFSI] contenant 0,5 M de LiTFSI confiné dans des matrices de silice similaires, que les cations Li<sup>+</sup> interagissent préférentiellement avec la surface de silice, plutôt qu'avec les ions du liquide ionique présent au milieu des mésopores.<sup>[11]</sup> Le même comportement est attendu pour le [Pyr14][TFSI] contenant 0,5 M de LiTFSI confiné dans la silice. En revanche, la diminution de la conductivité du liquide ionique [PyrH4][TFSI] confiné dans la silice, suite à l'ajout du sel de lithium, est plus faible que celle observée pour Pyr14-Li-TFSI. Cette plus faible décroissance de la conductivité est le signe d'une compétition entre le proton du cation PyrH4 et l'ion Li<sup>+</sup> pour interagir avec la surface de silice. Contrairement à ce qui a été observé pour les liquides ioniques contenant les cations lithium, la conductivité du Pyr14-Na-TFSI augmente avec la taille des pores de la matrice de silice de manière similaire à celle du PyrH4-Na-TFSI. A l'exception de l'échantillon PyrH4-Na-TFSI confiné dans la matrice de silice de diamètre 9,8 nm, dont le comportement diverge des autres. Cela pourrait indiquer de plus faibles interactions à l'interface, entre les ions sodium et les espèces en surface de la silice, en comparaison des ions lithium.

### II-4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents liquides ioniques qui ont été étudiés lors de cette thèse, ainsi que les différentes matrices de silice à porosité hiérarchique macro/méso, dans lesquelles les liquides ioniques ont été confinés, pour former des objets biphasiques appelés ionogels. Les propriétés de changement de phase et de conductivité des liquides ioniques [Pyr14][TFSI], aprotique,

## CHAPITRE II - IONOGELS A POROSITE CONTROLEE

et [PyrH4][TFSI], protique, purs ou contenant des sels de lithium ou de sodium, ont tout d'abord été présentées. La caractérisation de la porosité des matrices de silice a ensuite mis en évidence la porosité hiérarchique macro/méso et une mésoporosité différente pour toutes les matrices, avec des tailles de mésopores variant selon les échantillons entre 8,1 nm et 16,2 nm. Les propriétés de changement de phase et de conductivité des liquides ioniques confinés dans ces matrices ont ensuite été présentées et comparées à celles des liquides ioniques non-confinés.

L'étude de la température de fusion des liquides ioniques, selon le modèle de Gibbs-Thomson, a mis en évidence des comportements différents de [Pyr14][TFSI] et de [PyrH4][TFSI] vis-à-vis de la surface de silice. La diminution de la température de fusion en confinement du [PyrH4][TFSI] indiquerait un effet de répulsion entre la silice et le liquide ionique. Inversement, l'augmentation de la température de fusion en confinement pour [Pyr14][TFSI] montrerait un effet d'attraction entre la paroi de silice et le liquide ionique. L'ajout de sel de lithium et de sodium dans ces deux liquides ioniques confinés entraîne une plus faible variation de la température de fusion. La présence d'ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  perturbe donc les interactions entre la paroi des pores de silice et les ions pyrrolidinium et TFSI confinés, certainement à cause d'une forte affinité des ions lithium et sodium avec la silice.

La conductivité des liquides ioniques en confinement dans les matrices de silice est du même ordre de grandeur que celle des liquides ioniques non-confinés, avec en général, une diminution de la conductivité ionique avec la diminution de la taille des pores de silice. Pour le liquide ionique Pyr14-Li-TFSI en revanche, la conductivité ionique en confinement est comparable pour toutes les tailles de pore et décroît fortement comparé au [Pyr14][TFSI] confiné, probablement à cause d'interactions entre les ions lithium et la surface des pores de silice. En revanche, l'ajout de sel de lithium dans le liquide ionique [PyrH4][TFSI] confiné ne modifie pas aussi fortement sa conductivité. Une compétition entre le proton situé sur l'azote du PyrH4 et les cations  $\text{Li}^+$  pour interagir avec la paroi de silice est envisageable. Une nette augmentation de la conductivité avec la taille des pores est observée pour le liquide ionique Pyr14-Na-TFSI, contrairement au Pyr14-Li-TFSI. Cela semble indiquer une plus faible interaction des ions  $\text{Na}^+$  avec la silice, par rapport aux ions  $\text{Li}^+$ . Enfin, en confinement, après l'échange des cations  $\text{Li}^+$  par des cations  $\text{Na}^+$  la conductivité du PyrH4-Na-TFSI confiné est similaire à celle du PyrH4-Li-TFSI.

Dans le chapitre suivant, les interactions et les conformations des ions en confinement seront étudiés plus précisément. Pour cela, les modes propres de vibration des anions TFSI seront sondés dans différentes configurations par spectroscopie Raman, selon que ces ions soient en interaction avec le cation Pyr14 aprotique, le cation PyrH4 protique, avec ou sans les sels de lithium et de sodium, et dans un liquide ionique non-confiné ou confiné dans les matrices de silice mésoporeuses.

II-5 Références bibliographiques

- [1] S. Menne, T. Vogl, A. Balducci, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5485.
- [2] L. Timperman, P. Skowron, A. Boisset, H. Galiano, D. Lemordant, E. Frackowiak, F. Béguin, M. Anouti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8199.
- [3] T. Stettner, F. C. Walter, A. Balducci, *Batteries & Supercaps* **2019**, *2*, 55.
- [4] T. Stettner, P. Huang, M. Goktas, P. Adelhelm, A. Balducci, *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 193825.
- [5] T. Vogl, P. Goodrich, J. Jacquemin, S. Passerini, A. Balducci, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 8525.
- [6] L. G. Chagas, S. Jeong, I. Hasa, S. Passerini, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 22278.
- [7] M. Furlani, I. Albinsson, B.-E. Mellander, G. B. Appetecchi, S. Passerini, *Electrochimica Acta* **2011**, *57*, 220.
- [8] T. Vogl, S. Menne, R.-S. Kühnel, A. Balducci, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 8258.
- [9] A. Guyomard-Lack, P.-E. Delannoy, N. Dupré, C. V. Cerclier, B. Humbert, J. Le Bideau, *Phys Chem Chem Phys* **2014**, *16*, 23639.
- [10] C. Austen Angell, S. Sivarajan, in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, **2017**.
- [11] A. Guyomard-Lack, B. Said, N. Dupré, A. Galarneau, J. Le Bideau, *New Journal of Chemistry* **2016**, *40*, 4269.
- [12] A. Galarneau, A. Sachse, B. Said, C.-H. Pelisson, P. Boscaro, N. Brun, L. Courtheoux, N. Olivi-Tran, B. Coasne, F. Fajula, *Comptes Rendus Chimie* **2016**, *19*, 231.
- [13] J. Babin, J. Iapichella, B. Lefèvre, C. Biolley, J.-P. Bellat, F. Fajula, A. Galarneau, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1907.
- [14] A. Galarneau, Z. Abid, B. Said, Y. Didi, K. Szymanska, A. Jarzębski, F. Tancret, H. Hamaizi, A. Bengueddach, F. Di Renzo, F. Fajula, *Inorganics* **2016**, *4*, 9.
- [15] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinska-Bartkowiak, *Reports on Progress in Physics* **1999**, *62*, 1573.
- [16] H. K. Christenson, *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, *13*, R95.
- [17] M. Brachet, D. Gaboriau, P. Gentile, S. Fantini, G. Bidan, S. Sadki, T. Brousse, J. L. Bideau, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 11835.
- [18] B. Asbani, C. Douard, T. Brousse, J. Le Bideau, *Energy Storage Materials* **2019**, *21*, 439.
- [19] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16593.



## CHAPITRE III - IMPACT DU CONFINEMENT : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

III-1 Introduction.....	92
III-2 Etude des conformations de l'anion TFSI selon son environnement cationique .....	92
III-2.1 Spectroscopie Raman des liquides ioniques non-confinés.....	92
III-2.1.1 Méthode d'analyse .....	92
III-2.1.2 Etudes des conformations cis et trans de l'anion TFSI .....	94
III-2.1.3 Coordination des cations Li <sup>+</sup> et Na <sup>+</sup> par les anions TFSI.....	98
III-2.2 Spectroscopie Raman des liquides ioniques confinés dans la silice .....	103
III-2.2.1 Méthode d'analyse .....	103
III-2.2.2 Etudes des conformations cis et trans de l'anion TFSI confiné.....	104
III-2.2.3 Coordination des cations Li <sup>+</sup> et Na <sup>+</sup> par les anions TFSI en confinement .	107
III-2.2.4 Traitement des signaux Raman par méthode BPSS .....	111
III-3 Discussion de l'effet de l'interface matrice/liquide ionique.....	114
III-3.1 Liquides ioniques protiques vs aprotiques .....	114
III-3.2 Interactions TFSI-Li <sup>+</sup> et TFSI-Na <sup>+</sup> .....	115
III-4 Conclusion .....	115
III-5 Références bibliographiques .....	118

### III-1 Introduction

Lorsqu'un liquide ionique est confiné dans une matrice de porosité nanométrique, la surface spécifique de contact entre la paroi de la matrice et le liquide ionique est particulièrement importante et joue un rôle essentiel dans les propriétés physico-chimiques du ionogel. Aussi, pour sonder les interactions à l'interface entre les liquides ioniques confinés et leur matrice, à l'échelle moléculaire, nous avons utilisé la spectrométrie Raman. Non destructive et rapide à mettre en place, cette technique permet d'étudier les modes de vibration propres de nos composés, et plus spécifiquement les conformations de l'anion TFSI qui sont sensibles à la température, la pression, ainsi qu'à l'environnement chimique et au confinement, comme présenté dans le Chapitre I. Dans le cadre de notre travail, les études des conformations du TFSI et des interactions entre celui-ci et des ions  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  ont été réalisées sur deux liquides ioniques [Pyr14][TFSI] et [PyrH4][TFSI], respectivement aprotique et protique confinés dans des matrices de silice. L'étude des conformations des cations Pyr14 et PyrH4 n'a pas été réalisée. En effet, les bandes attribuées à ces cations sont peu intenses et le faible rapport signal sur bruit des spectres Raman des ionogels les rend difficilement observables.<sup>[1,2]</sup>

### III-2 Etude des conformations de l'anion TFSI selon son environnement cationique

L'anion TFSI présent dans les liquides ioniques étudiés existe sous deux conformations, appelées cisoïde (notée cis ou  $\text{C}_1$ ) et transoïde (notée trans ou  $\text{C}_2$ )<sup>[3,4]</sup>, leur structure est rappelée dans la Figure III-1. L'équilibre entre ces conformations peut être modifié, notamment par le confinement du liquide ionique, comme présenté dans le paragraphe I-4.3.2. Ces deux conformations présentent des modes de vibration proches en nombre d'onde mais suffisamment différents pour permettre d'estimer leurs proportions respectives. L'évolution en confinement de la coordination des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  par les ions TFSI a également été étudiée.

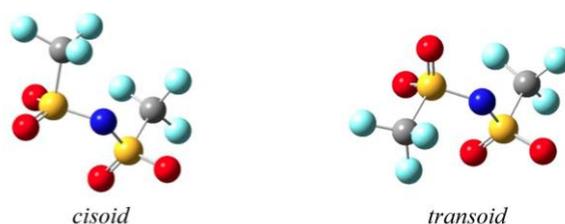


Figure III-1 : Conformations cisoïde et transoïde de l'anion TFSI.<sup>[5]</sup>

### III-2.1 Spectroscopie Raman des liquides ioniques non-confinés

#### III-2.1.1 Méthode d'analyse

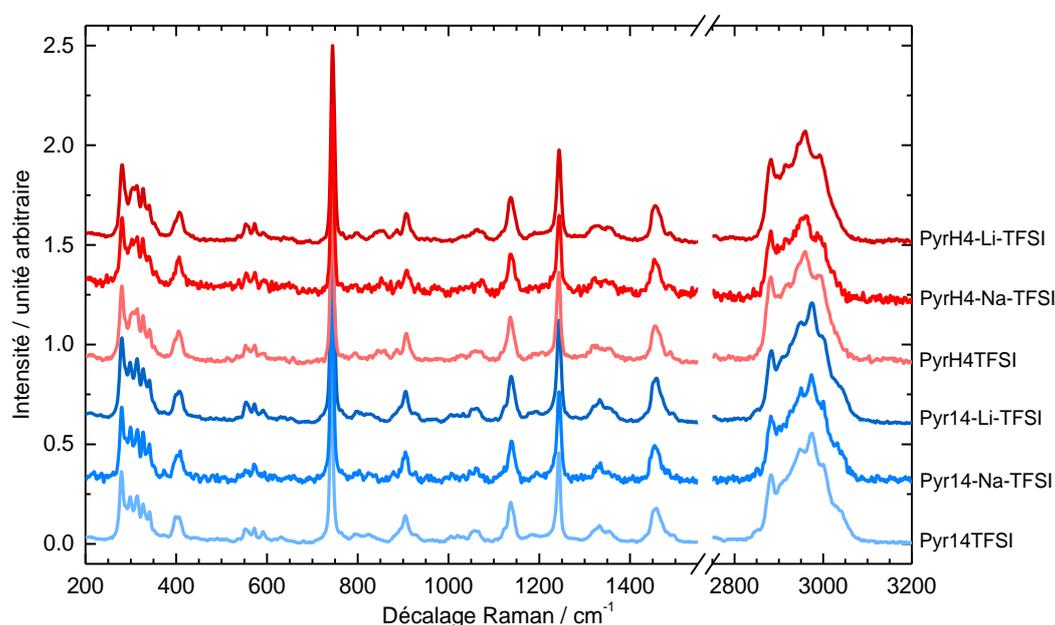
Les spectres Raman des liquides ioniques présentés dans ce mémoire ont été acquis avec un spectromètre à Transformée de Fourier Bruker, utilisant une source d'excitation Nd-YAG à 1064 nm, avec une puissance fixée à 300 mW, avec une résolution spectrale de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Chaque spectre présenté dans la suite de ce mémoire correspondra à une moyenne de 400 acquisitions.

Les spectres enregistrés entre  $200$  et  $3200 \text{ cm}^{-1}$  sont présentés sur la Figure III-2 et l'attribution de certaines bandes d'intérêt pour notre étude de l'anion TFSI sont présentées dans le Tableau III-I. Des schémas de différents modes de vibration sont présentés en Figure III-3. Les spectres des liquides

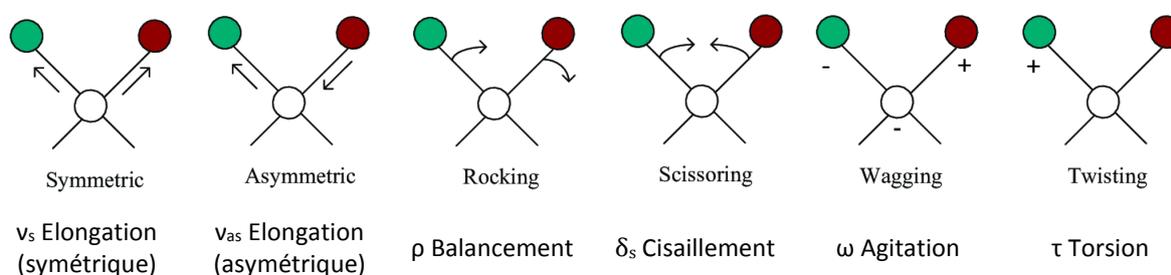
### CHAPITRE III - IMPACT DU CONFINEMENT : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

ioniques, [Pyr14][TFSI], [PyrH4][TFSI] et de leurs solutions contenant 0,5M de LiTFSI ou de NaTFSI, présentent majoritairement les mêmes bandes de vibration, avec cependant quelques variations de position ou d'intensité présentées dans la suite du chapitre. Les spectres des liquides ioniques contenant 0,5 M de NaTFSI ont un rapport signal sur bruit plus faible que celui des autres liquides ioniques, probablement parce qu'à cette concentration, à la limite de solubilité du NaTFSI, les solutions diffusent la lumière. En effet, bien que limpides, il reste probablement du NaTFSI en suspension capable par saut d'indice de diminuer la qualité de la propagation de la lumière.

Pour étudier les liquides ioniques, qu'ils soient confinés ou non confinés, nous nous sommes intéressés en détail à deux gammes spectrales spécifiques de leurs spectres Raman. La première entre  $240\text{ cm}^{-1}$  et  $380\text{ cm}^{-1}$ , pour étudier le ratio entre les conformations cis et trans du TFSI. Et la seconde, entre  $720\text{ cm}^{-1}$  et  $760\text{ cm}^{-1}$  pour suivre l'évolution de la coordination des cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  par les anions TFSI.



**Figure III-2 :** Spectres Raman des liquides ioniques. La gamme  $1500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  ne présente aucun signal propre aux liquides ioniques. Les spectres sont normalisés sur l'intensité maximale de la bande à  $742\text{ cm}^{-1}$  et décalés en intensité pour une meilleure lisibilité.



**Figure III-3 :** Schéma de modes de vibration Raman.<sup>[6]</sup>

### CHAPITRE III - IMPACT DU CONFINEMENT : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

**Tableau III-I :** Attribution des bandes de vibration propres de l'anion TFSI observées pour les liquides ioniques [Pyr14][TFSI] et [PyrH4][TFSI]. Avec  $\rho$  rocking (balancement),  $\omega$  wagging (balancement hors plan) et  $\tau$  twisting (torsion).<sup>[3,7-10]</sup>

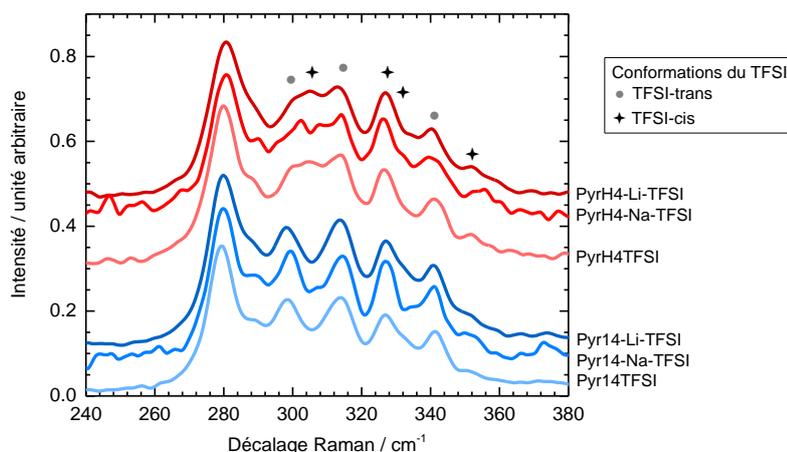
Décalage Raman /cm <sup>-1</sup>	Mode de vibration	Conformère du TFSI
298	$\rho$ CF <sub>3</sub>	trans
306	-	cis
314	$\rho$ SO <sub>2</sub>	trans
326	$\rho$ SO <sub>2</sub>	cis
333	$\tau$ SO <sub>2</sub>	cis
339	$\tau$ SO <sub>2</sub>	trans
350	$\tau$ SO <sub>2</sub>	cis
398	$\omega$ SO <sub>2</sub>	trans
406	$\omega$ SO <sub>2</sub>	cis
742 / 744 <sup>a</sup>	expansion/contraction	mélange cis et trans
746 / 748 <sup>b</sup>	expansion/contraction	-

a : Respectivement pour les liquides ioniques [Pyr14][TFSI] et [PyrH4][TFSI] (purs ou contenant Li<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup>).

b : Epaulement apparaissant respectivement en présence de Na<sup>+</sup> ou Li<sup>+</sup>.

#### III-2.1.2 Etudes des conformations cis et trans de l'anion TFSI

Le spectre Raman des liquides ioniques entre 240 cm<sup>-1</sup> et 380 cm<sup>-1</sup> (Figure III-4) montre les signaux de modes de vibration propres aux conformations cis et trans du TFSI. Les bandes 306 cm<sup>-1</sup>, 326 cm<sup>-1</sup>, 333 cm<sup>-1</sup> et 350 cm<sup>-1</sup> correspondent à des modes de vibration de la conformation cis et les bandes 298 cm<sup>-1</sup>, 314 cm<sup>-1</sup> et 339 cm<sup>-1</sup> à des modes de la conformation trans. Les bandes à 280 cm<sup>-1</sup> et 289 cm<sup>-1</sup> sont composés de manière indiscernable par des modes de vibration des conformations cis et trans.<sup>[11,12]</sup>



**Figure III-4:** Spectres Raman des liquides ioniques dans la gamme 240-380 cm<sup>-1</sup>. Les spectres sont normalisés sur l'intensité maximale de la bande à 742 cm<sup>-1</sup> (non visible ici) et décalés en intensité pour une meilleure lisibilité.

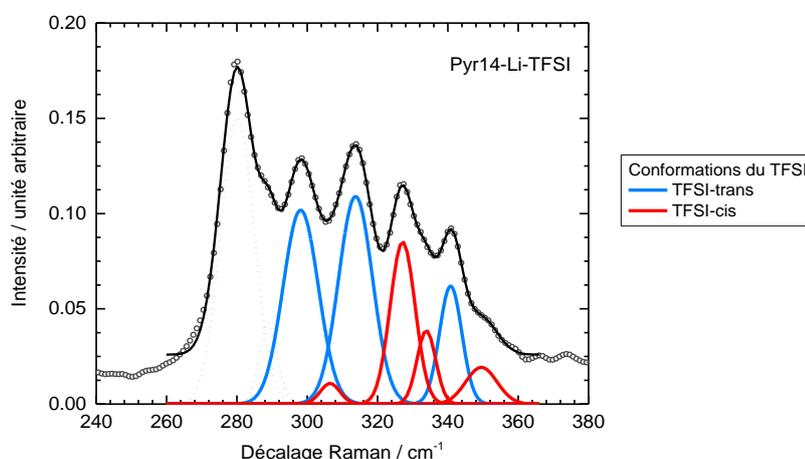
### CHAPITRE III - IMPACT DU CONFINEMENT : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

Dans cette gamme de nombres d'onde, les liquides ioniques [Pyr14][TFSI] et [PyrH4][TFSI] présentent une signature spectrale similaire. Pour [PyrH4][TFSI], entre les deux bandes à 298 cm<sup>-1</sup> et 314 cm<sup>-1</sup> attribuées à la conformation trans du TFSI, on observe une bande à 306 cm<sup>-1</sup>. Cette bande est attribuée à la conformation cis du TFSI. Pour le liquide ionique [Pyr14][TFSI], cette bande est de faible intensité et totalement masquée par les bandes voisines. Cette première observation montre que la proportion de conformères cis est accrue dans le liquide ionique [PyrH4][TFSI], en comparaison avec le liquide ionique [Pyr14][TFSI].

La proportion relative des conformations cis et trans du TFSI peut être estimée en observant les bandes qui leur sont propres entre 240 cm<sup>-1</sup> et 380 cm<sup>-1</sup>.<sup>[9,12,13]</sup> En effet, le ratio ( $r$ ) des populations cis et trans du TFSI serait estimé à partir du rapport des intensités intégrées des bandes de la conformation cis et de la conformation trans ( $I_{cis}, I_{trans}$ ), dans l'hypothèse d'une section efficace de diffusion Raman inchangée dans les deux conformations, tel que :

$$r = \frac{I_{cis}}{I_{trans}} = \frac{I_{306} + I_{326} + I_{333} + I_{350}}{I_{298} + I_{314} + I_{339}} \quad (\text{III.1})$$

Pour atteindre ce ratio, il faudrait donc une bonne description quantitative des différents profils spectraux, pour évaluer chaque intensité intégrée  $I$  de l'équation (III.1). En pratique, bien que les positions de chaque bande soient raisonnablement bien connues et référencées dans la littérature, leurs formes (lorentzienne, gaussienne, Voigt) et leurs largeurs à mi-hauteur sont généralement peu commentées.

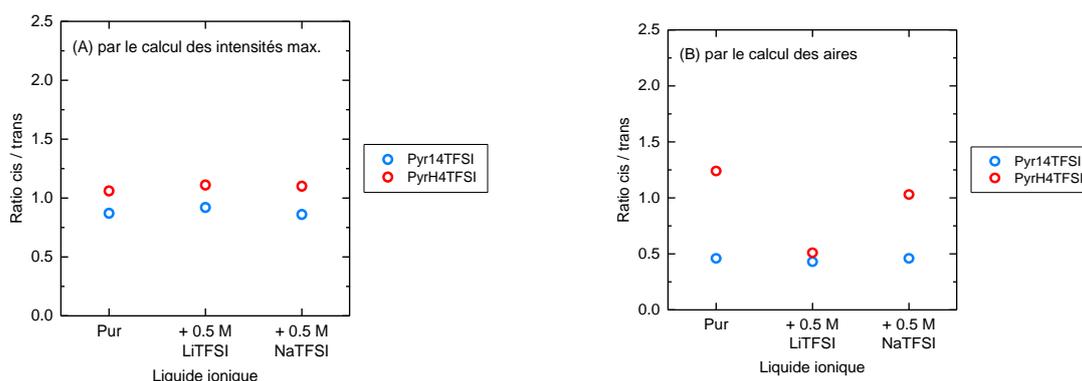


**Figure III-5** : Exemple de décomposition du spectre Raman du liquide ionique Pyr14-Li-TFSI dans la gamme 240-380 cm<sup>-1</sup>. Les bandes à 280 cm<sup>-1</sup> et 289 cm<sup>-1</sup>, représentées en gris, sont composées de manière indiscernable par des modes de vibration des conformations cis et trans.<sup>[11,12]</sup> Les bandes des conformations cis et trans du TFSI utilisées pour le calcul du ratio cis/trans sont représentées respectivement en rouge et en bleu.

Dans ce travail, nous avons utilisé deux méthodes différentes pour calculer le ratio des conformations cis et trans du TFSI afin de vérifier la pertinence des tendances obtenues en les comparant entre elles. La première méthode consiste à mesurer simplement les intensités maximales de chacune des bandes, à partir de la ligne de base, sans procéder à aucune intégration et à remplacer dans la formule précédente les intensités intégrées par les intensités maximales. La seconde méthode consiste à

### CHAPITRE III - IMPACT DU CONFINEMENT : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

ajuster chaque bande du spectre par une fonction gaussienne pour obtenir les intensités intégrées. La décomposition du spectre est réalisée en laissant une liberté de  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$  sur la position des bandes et en contraignant leur largeur à mi-hauteur entre  $1 \text{ cm}^{-1}$  et  $10 \text{ cm}^{-1}$  afin de faciliter la convergence numérique tout en gardant une signification physique acceptable. Un exemple d'ajustement par des fonctions gaussiennes est présenté en Figure III-5. Des ajustements par des fonctions lorentziennes ont également été réalisés en parallèle conduisant cependant à des décompositions moins précises qu'avec les fonctions gaussiennes mais donnant des résultats similaires. Ce profil gaussien des bandes (plutôt que Lorentzien) pourrait s'expliquer par un impact sensible de l'environnement sur les modes de vibration du TFSI.



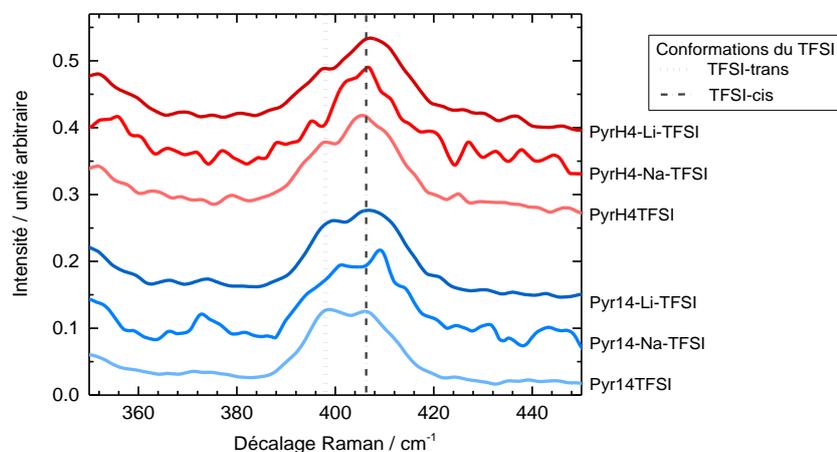
**Figure III-6 :** Ratios des conformations cis et trans obtenus (A) par la mesure des intensités maximales et (B) par le calcul des aires intégrées de chaque bande de vibration propres aux conformations cis et trans de la gamme  $240\text{-}380 \text{ cm}^{-1}$ .

Etant donné que le recouvrement des bandes empêche une séparation précise des composantes, les valeurs des ratios cis/trans que nous avons calculées par ces deux méthodes ne donne qu'une approche qualitative, intéressante pour détecter une éventuelle évolution de conformation avec le confinement. La Figure III-6 présente les valeurs des ratios des conformations cis/trans du TFSI obtenues pour les liquides ioniques par ces deux méthodes.

Pour un liquide ionique pur, dans l'état liquide et à la température ambiante, la conformation trans du TFSI est généralement majoritaire, que le cation soit un imidazolium ou un pyrrolidinium. <sup>[9,10,12,14,15]</sup> Nous nous attendons donc à obtenir par le calcul un ratio cis/trans inférieur à un pour les liquides ioniques que nous étudions. Pour les liquides ioniques [Pyr14][TFSI], sans ou avec cations  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$ , le ratio cis/trans obtenu est proche de 0,9 par la mesure des intensités maximales et de l'ordre de 0,5 par le calcul des intensités intégrées. Pour les liquides ioniques à base de [PyrH4][TFSI], le ratio cis/trans est proche de 1,1 avec la méthode des intensités maximales et varie entre 1,25 et 0,5 par le calcul des aires intégrées. Nos méthodes surestiment la population de TFSI en conformation cis. Cependant, quelle que soit la méthode, une population de TFSI en conformation cis plus importante est obtenue pour les liquides ioniques [PyrH4][TFSI] que pour les liquides ioniques [Pyr14][TFSI]. Cela est cohérent avec l'augmentation de l'intensité de la bande du TFSI en conformation cis à  $306 \text{ cm}^{-1}$  pour le liquide ionique [PyrH4][TFSI].

### CHAPITRE III - IMPACT DU CONFINEMENT : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

Il a été montré dans la littérature que l'ajout de cations lithium et sodium dans divers liquides ioniques, conduit également à une augmentation de la proportion de conformation cis.<sup>[10,16]</sup> Ce comportement n'est cependant pas visible sur nos spectres, quelle que soit la méthode utilisée.



**Figure III-7:** Spectres Raman des liquides ioniques dans la gamme 350-450  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres sont normalisés sur l'intensité maximale de la bande à 742  $\text{cm}^{-1}$  (non visible ici) et décalés en intensité pour une meilleure lisibilité.

Entre 350-450  $\text{cm}^{-1}$ , une autre portion du spectre Raman de ces liquides ioniques, présentée en Figure III-7, permet d'apporter quelques précisions sur la proportion de conformations cis et trans du TFSI. On observe à 398  $\text{cm}^{-1}$  environ, une bande attribuée à un mode de déformation par balancement hors plan (wagging, voir le schéma en Figure III-3) du groupe  $\text{SiO}_2$  de la conformation trans du TFSI et à environ 406  $\text{cm}^{-1}$ , pour la conformation cis.<sup>[1,4,8,17]</sup> De la même manière que pour les bandes de la gamme 240-380  $\text{cm}^{-1}$ , ces deux bandes peuvent être utilisées pour étudier de manière quantitative le rapport entre les conformations cis et trans du TFSI.<sup>[1,8]</sup> Sur les spectres Raman que nous avons mesurés, ces deux bandes sont de faible intensité et leur décomposition perturbée par le faible rapport signal sur bruit. Nous n'avons donc pas réalisé d'étude quantitative mais simplement qualitative afin de compléter nos observations sur les autres bandes.

Pour le liquide ionique [Pyr14][TFSI], la bande attribuée à la conformation trans à 398  $\text{cm}^{-1}$  apparaît légèrement plus intense que celle de la conformation cis à 406  $\text{cm}^{-1}$ . Dans ce liquide ionique, la conformation trans apparaît bien majoritaire, comme présenté dans nos calculs précédents. De même, l'équilibre cis/trans s'inverse bien dans le liquide ionique protique [PyrH4][TFSI] pour lequel la bande attribuée à la conformation cis est nettement plus intense que celle de la conformation trans.

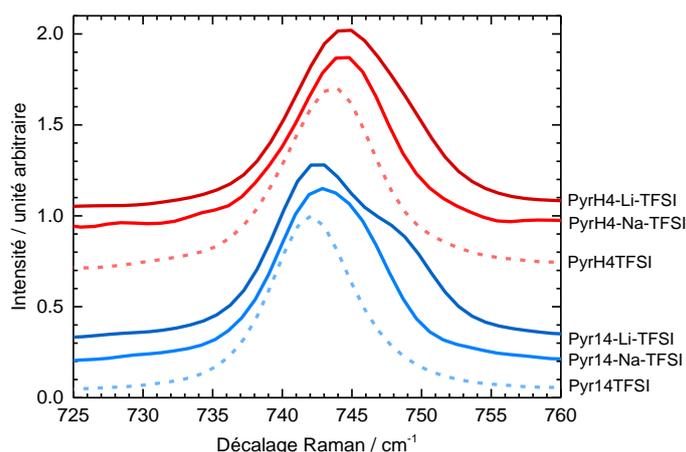
Les liquides ioniques contenant les cations de lithium et de sodium, montrent également une intensité plus importante de la contribution de la conformation cis par rapport à la contribution trans. La conformation cis semble favorisée par rapport à la conformation trans lors d'interaction entre les anions TFSI et les cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ . Cette observation, en accord avec la littérature, n'avait pas pu être atteinte par le calcul des ratios cis/trans dans la gamme 240-380  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[10,16]</sup> Enfin, en présence de cations lithium et de sodium, l'écart en intensité entre les bandes à 398  $\text{cm}^{-1}$  et 406  $\text{cm}^{-1}$  est plus important pour les liquides ioniques à base de [PyrH4][TFSI] que pour les liquides ioniques à base de

[Pyr14][TFSI]. Même en présence de cation de sodium ou de lithium, la conformation cis du TFSI est plus favorisée dans les liquides ioniques contenant le cation protique PyrH4, que dans ceux contenant le cation aprotique Pyr14. D'après nos observations, la conformation cis de l'anion TFSI est privilégiée.

Pour les liquides ioniques confinés, étant donnée la diminution importante du rapport signal sur bruit des spectres et la faible intensité de ces deux bandes, nous n'avons pas pu les étudier pour analyser leur évolution. Nous nous sommes donc concentrés sur les bandes de vibration Raman entre 240-380  $\text{cm}^{-1}$ , pour l'étude des configurations cis et trans du TFSI dans les liquides ioniques confinés (voir partie III-2.2.2).

#### III-2.1.3 Coordination des cations $\text{Li}^+$ et $\text{Na}^+$ par les anions TFSI

La Figure III-8 présente le spectre Raman des liquides ioniques entre 720  $\text{cm}^{-1}$  et 760  $\text{cm}^{-1}$ . Comme précisé dans le paragraphe I-4.3.2, la bande à 742  $\text{cm}^{-1}$  pour le [Pyr14][TFSI] ou à 744  $\text{cm}^{-1}$  pour le [PyrH4][TFSI], est attribuée à un mode d'élongation symétrique des conformations cis et trans de l'ensemble de l'anion TFSI (voir le schéma en Figure III-3).<sup>[3]</sup>



**Figure III-8:** Spectres Raman des liquides ioniques dans la gamme 725-760  $\text{cm}^{-1}$  centré sur la bande à 742  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres sont normalisés sur l'intensité maximum de la bande et décalés en intensité pour une meilleure lisibilité.

Les positions de ces bandes de vibration des conformations cis et trans ne sont séparées que d'environ 2  $\text{cm}^{-1}$  d'après des calculs par DFT disponibles dans la littérature, et leurs largeurs sont suffisamment importantes pour que ces deux signaux soient difficiles à séparer.<sup>[11,13,14]</sup> Le décalage vers les plus hauts nombres d'onde de ces bandes pour le liquide ionique [PyrH4][TFSI] indique des interactions entre le cation PyrH4 et l'anion TFSI, plus importantes qu'avec le cation Pyr14.

Les anions TFSI coordinent les cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  lorsqu'ils sont présents dans un liquide ionique. Cette coordination fait apparaître une nouvelle bande, qui prend la forme d'un épaulement, autour de 748  $\text{cm}^{-1}$  avec le  $\text{Li}^+$  et 746  $\text{cm}^{-1}$  avec le  $\text{Na}^+$ . Le décalage plus fort en nombre d'onde de l'épaulement en présence de  $\text{Li}^+$  montre que des interactions entre les ions TFSI et  $\text{Li}^+$  sont plus fortes qu'entre les

### CHAPITRE III - IMPACT DU CONFINEMENT : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

ions TFSI et Na<sup>+</sup>.<sup>[18-20]</sup> Le cation Li<sup>+</sup> a en effet un plus grand ratio charge sur surface, comparé au cation Na<sup>+</sup> (le rayon du Li<sup>+</sup> est de l'ordre de 0,9 Å contre 1,16 Å pour Na<sup>+</sup>).<sup>[21]</sup>

La population relative de TFSI coordiné au Li<sup>+</sup> ou au Na<sup>+</sup> dans un liquide ionique, est estimé d'abord en décomposant le signal entre 725 et 760 cm<sup>-1</sup> en plusieurs contributions, correspondant aux différentes conformations du TFSI. Il existe dans la littérature plusieurs manières de décomposer cette partie du spectre.<sup>[9,13,18,22-25]</sup> Tout d'abord, la décomposition peut être faite à l'aide de deux fonctions, centrées sur la bande la plus intense et sur l'épaule, pour séparer les contributions du TFSI "libre" (non coordiné) de celles du TFSI coordiné au cation métallique.<sup>[18,22-24]</sup> Une décomposition par trois fonctions a également été réalisée si on souhaite différencier les contributions des conformations cis et trans des TFSI "libres".<sup>[9,13,25]</sup> Les fonctions utilisées sont généralement de type Lorentzienne,<sup>[13,26]</sup> Voigt,<sup>[10,25,27]</sup> ou pseudo-Voigt.<sup>[28]</sup> Dans le but d'estimer la population relative d'anions TFSI coordiné au Li<sup>+</sup> ou au Na<sup>+</sup>, nous avons procédé à la décomposition de la bande à 742 cm<sup>-1</sup> du spectre Raman de chaque liquide ionique par cette dernière méthode. Pour les liquides ioniques présentés, et dans la suite du chapitre sur les ionogels, les meilleurs ajustements présentés ont été obtenus en utilisant des fonctions pseudo-Voigt, qui sont des sommes de fonctions Gaussiennes et Lorentziennes.

Celles-ci ont la forme suivante :

$$y = y_0 + A \left[ \mu \frac{2}{\pi} \frac{\omega}{4(x - x_c)^2 + \omega^2} + (1 - \mu) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\omega \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{\omega^2} (x - x_c)^2\right) \right] \quad (\text{III.2})$$

Avec  $y_0$  le décalage en intensité,  $x_c$  le centre,  $A$  l'intensité intégrée,  $\mu$  le facteur de forme correspondant à la proportion du caractère Lorentzien de la fonction et  $\omega$  sa largeur à mi-hauteur.

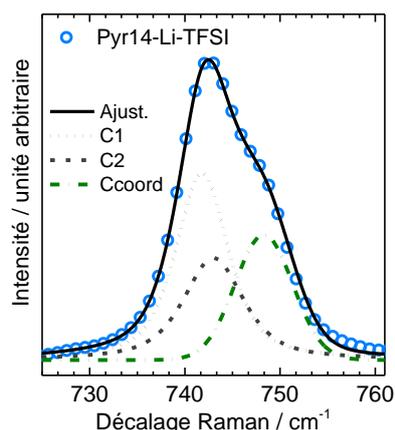
Nous avons tout d'abord décomposé la bande à 742 cm<sup>-1</sup> en deux composantes, correspondant pour la première au signal des anions TFSI non-coordinés (à 742 cm<sup>-1</sup> ou 744 cm<sup>-1</sup> selon les liquides ioniques), et pour la seconde aux anions TFSI coordonnés aux cations Li<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup> (respectivement à 748 cm<sup>-1</sup> et 746 cm<sup>-1</sup>). L'utilisation de deux fonctions n'a pas été suffisante pour rendre compte de tous les points expérimentaux des spectres Raman de liquides ioniques et des ionogels.

Nous avons donc ensuite ajusté le signal du TFSI non coordonné aux cations métalliques en prenant en considération les modes de vibration des conformations cis et trans du TFSI, séparés d'environ 2 cm<sup>-1</sup>. Nous avons réalisé les ajustements des spectres Raman par trois fonctions pseudo-Voigt que nous avons appelé  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_{\text{coord}}$ , avec  $C_1$  et  $C_2$  les fonctions représentant les contributions cis et trans du TFSI. Cette méthode nous a permis d'obtenir un bon ajustement des données pour tous les liquides ioniques contenant les cations lithium et de sodium. Un exemple de décomposition de la bande 742 cm<sup>-1</sup> du Pyr14-Li-TFSI est présenté en Figure III-9. Pour les autres liquides ioniques, les décompositions sont directement présentées dans la partie III-2.2.3 face à celles des liquides confinés. Les paramètres d'ajustement obtenus sont présentés dans Tableau III-II.

Pour les liquides ioniques Py14-Na-TFSI, PyrH4-Li-TFSI et PyrH4-Na-TFSI, l'écart obtenu entre les positions des deux contributions  $C_1$  et  $C_2$  est de l'ordre de 2 cm<sup>-1</sup>, ce qui est assez proche des modèles théoriques décrits par DFT pour les conformations cis et trans du TFSI.<sup>[11,13,14]</sup> Pour le liquide ionique

### CHAPITRE III - IMPACT DU CONFINEMENT : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

Pyr14-Li-TFSI, l'écart entre les bandes  $C_1$  et  $C_2$  est de  $1\text{ cm}^{-1}$ . Pour vérifier si les composantes  $C_1$  et  $C_2$  calculées correspondent aux contributions de conformations cis et trans du TFSI, nous avons tracé sur la Figure III-10 les intensités relatives de chaque composante ainsi que le ratio des intensités intégrées de  $C_1$  et  $C_2$ . Nous constatons que la proportion de  $C_1$  est toujours plus importante que la proportion de  $C_2$ , quels que soient les liquides ioniques. Cela est cohérent avec l'augmentation de la population de TFSI en conformation cis constatée dans la gamme  $398\text{-}406\text{ cm}^{-1}$  après ajout des cations lithium et de sodium dans les liquides ioniques. En revanche, d'après les ajustements, le ratio  $C_1/C_2$  est plus élevé lorsque les liquides ioniques étudiés comportent le cation Pyr14, plutôt que le cation PyrH4. Or, nous avons précédemment montré de deux façons différentes, dans la gamme  $240\text{-}380\text{ cm}^{-1}$  et par une simple observation dans la gamme  $398\text{-}406\text{ cm}^{-1}$ , que la proportion relative de conformations cis du TFSI est plus importante dans les liquides ioniques contenant le cation protique PyrH4. Il semble que cette méthode de décomposition de la bande à  $742\text{ cm}^{-1}$  ne soit pas suffisamment précise pour distinguer les contributions cis et trans du TFSI. De même pour les liquides ioniques purs [Pyr14][TFSI] et [PyrH4][TFSI], nous n'avons pas réussi à ajuster la bande  $742\text{ cm}^{-1}$  en utilisant deux fonctions pour calculer les contributions  $C_1$  et  $C_2$ .



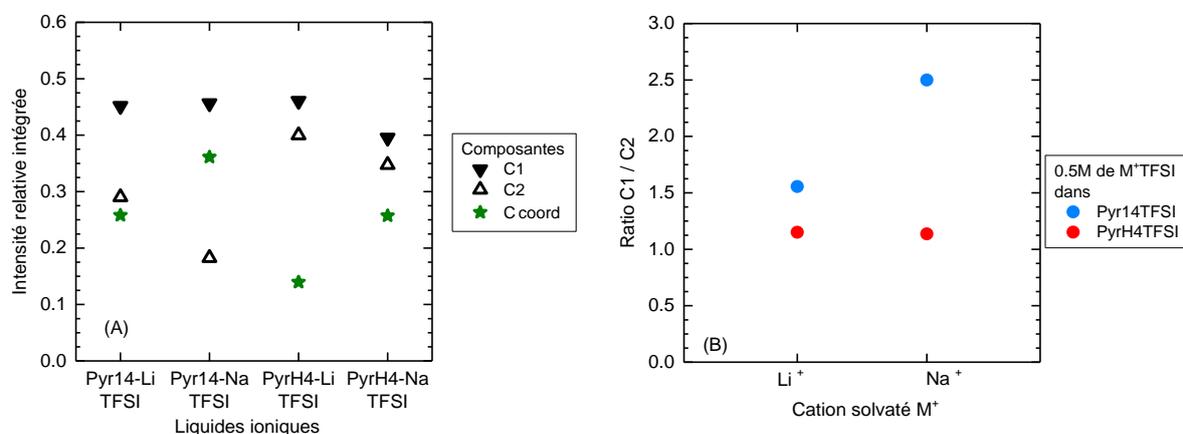
**Figure III-9** : Exemple de décomposition de la bande  $742\text{ cm}^{-1}$  pour le liquide ionique Pyr14-Li-TFSI non-confiné.

En revanche, les positions et les intensités relatives des bandes  $C_{\text{coord}}$  correspondant à la population d'anions TFSI coordonnés aux cations métalliques, sont cohérentes avec celles présentées dans la littérature, en particulier pour les liquides ioniques Pyr14-Li-TFSI et PyrH4-Li-TFSI<sup>[22]</sup> et le liquide ionique Pyr14-Na-TFSI.<sup>[18]</sup> Pour le liquide ionique PyrH4-Na-TFSI aucune information n'est référencée. Etant donné la bonne qualité des ajustements pour la bande  $C_{\text{coord}}$ , nous avons conservé la méthode de décomposition de cette bande, en considérant toutefois la somme des composantes mathématiques  $C_1$  et  $C_2$  comme étant la population relative d'anions TFSI "libres" totaux, ou non-coordinés aux cations métalliques, sans différencier les populations des conformations cis et trans.

### CHAPITRE III - IMPACT DU CONFINEMENT : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

**Tableau III-II** : Paramètres des contributions  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_{\text{coord}}$  obtenus par décomposition de la bande  $742\text{ cm}^{-1}$  du spectre Raman des liquides ioniques Pyr14-Li-TFSI, PyrH4-Li-TFSI, Pyr14-Na-TFSI et PyrH4-Na-TFSI, non-confinés et confinés dans la matrice de silice  $D_{\text{meso}}=8,5\text{ nm}$ . Les fonctions utilisées sont des fonctions pseudo-Voigt.

Composantes Paramètres	Pyr14-Li-TFSI		PyrH4-Li-TFSI		Pyr14-Na-TFSI		PyrH4-Na-TFSI		
	Non confiné	Confiné (8,5 nm)							
$\gamma_0$	0,016	0,005	0,007	0,004	0,012	0,005	0,02	0,12	
$C_1$	$x_c$	741,8	741,7	743,06	743,06	741,20	741,20	742,73	742,73
	$A$	2,24	0,53	1,98	0,76	1,10	0,36	0,83	3,77
	$\omega$	6,56	6,67	7,75	7,75	6,50	6,50	7,60	7,60
	$\mu$	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68	0,00	0,00
	$x_c$	743	743	745	745	743,00	743,00	744,47	744,47
$C_2$	$A$	1,44	1,06	1,72	0,47	0,44	0,20	0,73	2,11
	$\omega$	7,50	7,77	7	7	6,60	6,71	6,83	6,83
	$\mu$	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,48	0,48
	$x_c$	748,3	748,3	748,72	748,72	745,60	745,60	746,20	746,20
$C_{\text{coord}}$	$A$	1,28	0,39	0,60	0,19	0,87	0,25	0,54	2,12
	$\omega$	7,14	7	6	6	7,00	7,00	7,09	7,09
	$\mu$	0	0	0	0	0	0	0	0



**Figure III-10** : Pour les liquides ioniques Pyr14-Li-TFSI, Pyr14-Na-TFSI, PyrH4-Li-TFSI et PyrH4-Na-TFSI : (A) Aires relatives des composantes  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_{\text{coord}}$  obtenues par décomposition de la bande  $742\text{ cm}^{-1}$  et (B) ratio des aires des composantes  $C_1$  et  $C_2$ .  $M^+$  correspond à  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$ .

La décomposition de la bande  $742\text{ cm}^{-1}$  du spectre Raman des liquides ioniques contenant les cations de lithium et de sodium nous a permis d'obtenir une estimation de la population d'anions TFSI coordonnés aux cations métalliques, à travers l'intensité intégrée relative de la bande  $C_{\text{coord}}$ . Connaissant la population de TFSI coordonnés, ainsi que la fraction molaire des cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  dans les liquides ioniques, on peut estimer le nombre de coordination des cations métalliques. Celui-ci dépend à la fois de la nature du cation et de sa concentration dans le liquide ionique.

### CHAPITRE III - IMPACT DU CONFINEMENT : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

Comme nous l'avons présenté dans le paragraphe I-4.3.2, le nombre de coordination  $n$ , c'est-à-dire le nombre moyen d'anion TFSI coordonnant un cation métallique est approché par :

$$n = \frac{A_{coord}}{A_{coord} + A_{non-coord}} * \frac{1}{x} \quad (III.3)$$

avec  $x$  la fraction molaire de cations métalliques, et  $A_{coord}$  et  $A_{non-coord}$  les intensités intégrées des composantes coordonnées et non-coordonnées du TFSI dans la bande à  $742 \text{ cm}^{-1}$  du spectre Raman.

Rappelons que les liquides ioniques étudiés sont des solutions à 0,5 M en LiTFSI ou NaTFSI dans [Pyr14][TFSI] et [PyrH4][TFSI], ce qui correspond à une fraction molaire en  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  de 0,132 dans [Pyr14][TFSI] et 0,125 dans [PyrH4][TFSI].

Les nombres de coordination obtenus pour les liquides ioniques Pyr14-Li-TFSI, Pyr14-Na-TFSI, PyrH4-Li-TFSI et PyrH4-Na-TFSI sont présentés dans le Tableau III-III. Pour le liquide ionique Pyr14-Li-TFSI, le nombre de coordination calculé est de 2,1 et pour le liquide ionique protique PyrH4-Li-TFSI, de 1,1. Les nombres de coordinations obtenus sont cohérents avec la littérature.<sup>[15,22]</sup> En effet, pour les mêmes liquides ioniques contenant la même concentration de 0,5 M en LiTFSI et NaTFSI, Vogl et al. trouvent respectivement des nombres de coordination de 1,9 et de 1,2.<sup>[22]</sup> Pour des fractions molaires en  $\text{Li}^+$  dans [Pyr14][TFSI] comprises entre 0,1 et 0,2, Pitawala et al. obtiennent également un nombre de coordination de 2.<sup>[15]</sup> Notons que pour une fraction molaire en  $\text{Li}^+$  de 0,1 dans [Pyr14][TFSI], Castiglione et al. ont montré via des calculs DFT que les cations  $\text{Li}^+$  sont coordonnés par quatre atomes d'oxygène provenant de deux anions TFSI,<sup>[29]</sup> ce qui avait déjà été supposé par Lassègues et al.<sup>[10]</sup> et explique ce nombre de coordination de 2 en moyenne pour le lithium.

Pour le liquide ionique Pyr14-Na-TFSI, le nombre de coordination obtenu est de 2,7. Ce résultat est cohérent avec Giffin et al. qui pour le même liquide ionique avaient obtenu un nombre de coordination l'ordre de 2,8, ainsi qu'avec Hosseini-Bab-Anari et al. qui obtiennent un nombre de coordination de 2,6 pour une fraction molaire en  $\text{Na}^+$  de 0,1.<sup>[18,20]</sup> Pour une fraction molaire en  $\text{Na}^+$  de 0,1 dans [C<sub>2</sub>mim][TFSI] et [C<sub>4</sub>mim][TFSI],  $\text{Na}^+$  est coordonné par cinq atomes d'oxygène, provenant de trois anions TFSI.<sup>[19]</sup> Pour le liquide ionique PyrH4-Na-TFSI, nous obtenons un nombre de coordination du  $\text{Na}^+$  de 2,0. Même si pour ce liquide ionique il n'existe pas de référence dans la littérature, le nombre de coordination obtenu ne semble pas incohérent et est du même ordre de grandeur que celui des trois autres liquides ioniques étudiés.

**Tableau III-III** : Nombres de coordination des cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  dans les liquides ioniques étudiés (valeurs mesurées et tabulées).

Liquides ioniques	Mesures	Valeurs tabulées
Pyr14-Li-TFSI	2,1	2 <sup>[15]</sup> ; 1,9 <sup>[22]</sup>
PyrH4-Li-TFSI	1,1	1,2 <sup>[22]</sup>
Pyr14-Na-TFSI	2,7	2,6 <sup>[20]</sup> ; 2,8 <sup>[18]</sup>
PyrH4-Na-TFSI	2,0	-

De manière générale, ces résultats montrent un abaissement du nombre de coordination des cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  par les anions TFSI en passant du liquide ionique aprotique  $[\text{Pyr14}][\text{TFSI}]$  au liquide ionique protique  $[\text{PyrH4}][\text{TFSI}]$ . Vogl et al. montrent que la charge positive des cations pyrrolidinium, située sur l'azote, est moins écrantée lorsque les chaînes alkyles sont remplacées par des atomes d'hydrogène.<sup>[22]</sup> Les interactions des anions TFSI sont plus importantes avec les cations PyrH4 qu'avec les cations Pyr14. Ainsi, dans les liquides ioniques protiques, en plus d'interagir avec les cations  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$ , les anions TFSI interagissent également avec les cations PyrH4, ce qui conduit à une diminution du nombre de coordination des cations  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$ .

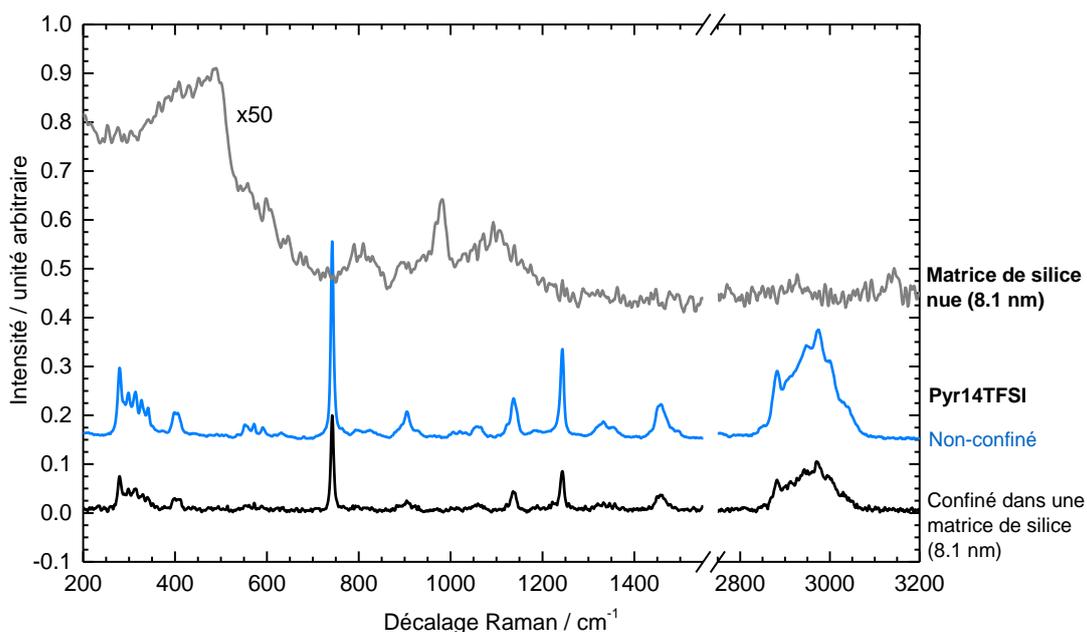
Ensuite, que le liquide ionique soit protique ou aprotique, pour une même concentration en cation, le nombre de coordination des cations  $\text{Na}^+$  est plus élevé que le nombre de coordination des ions  $\text{Li}^+$ . Cela pourrait s'expliquer par la plus grande taille du cation  $\text{Na}^+$  et par la plus faible énergie d'interaction entre  $\text{Na}^+$  et TFSI.<sup>[19]</sup>

### III-2.2 Spectroscopie Raman des liquides ioniques confinés dans la silice

#### III-2.2.1 Méthode d'analyse

Les spectres Raman des ionogels ont été réalisés dans les mêmes conditions que ceux des liquides ioniques. La puissance du laser est fixée à 300 mW, la résolution spectrale à  $2 \text{ cm}^{-1}$  et chaque spectre est une moyenne de 400 scans. Pour maximiser le signal des matrices de silice nues ainsi que le rapport signal sur bruit, leurs spectres Raman ont été réalisés avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  et une puissance de 2 W. La silice amorphe présente en effet une signature Raman faible et pour étudier son spectre il est obligatoire d'utiliser une puissance importante. De plus, comme il s'agit d'un solide, une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  est suffisante.

La Figure III-11 présente les spectres Raman de la matrice de silice seule de diamètre de mésopores 8,1 nm, du liquide ionique  $[\text{Pyr14}][\text{TFSI}]$  non-confiné et confiné dans la silice. Les spectres Raman des différentes matrices de silice sont donnés en Annexe (C) pour information. Le spectre Raman des matrices de silice nues utilisées est de faible intensité, car les modes de vibrations de la silice sont peu actifs en Raman. De plus, ces silices sont amorphes, ce qui entraîne un élargissement du signal et donc l'atténuation de son intensité. Au contraire, le signal Raman des liquides ioniques est comparativement très intense. Dans un ionogel, le signal Raman du liquide ionique masque en totalité celui de la silice. Puisqu'en confinement le signal Raman ne provient que des liquides ioniques, nous ferons référence dans la suite directement aux spectres Raman des liquides ioniques confinés. Le rapport signal sur bruit des spectres Raman des liquides ioniques confinés est plus faible que celui des liquides ioniques non-confinés. En effet, le volume de liquide ionique sondé dans les ionogels par le faisceau du laser est faible. De plus, il existe probablement des effets d'absorption et de diffusion de la lumière dans le milieu hétérogène qui contribuent à diminuer l'intensité collectée sur l'angle solide de mesure du signal. Le bruit rend ainsi plus difficile l'étude de la plupart des bandes des spectres Raman, particulièrement pour les bandes de vibration de moyennes et faibles intensités.



**Figure III-11** : Spectres Raman bruts d'une matrice de silice (intensité x50), du liquide ionique [Pyr14][TFSI] et du liquide ionique [Pyr14][TFSI] confiné dans la matrice de silice ( $D_{\text{meso}} = 8,1 \text{ nm}$ ). Le spectre de la matrice de silice a été enregistré avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  et une puissance de  $2 \text{ W}$ . Les spectres du [Pyr14][TFSI] non-confinés et confinés sont enregistrés avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , et une puissance de  $300 \text{ mW}$ . Les spectres sont décalés en intensité pour une meilleure lisibilité.

### III-2.2.2 Etudes des conformations cis et trans de l'anion TFSI confiné

En confinement, l'étude des conformations du TFSI a été réalisée de la même manière que pour les liquides ioniques non-confinés, par l'étude de la gamme  $240\text{-}380 \text{ cm}^{-1}$  des spectres Raman (voir la Figure III-12). Dans cette gamme de nombre d'onde, comme pour les liquides ioniques non-confinés, les bandes  $306 \text{ cm}^{-1}$ ,  $326 \text{ cm}^{-1}$ ,  $333 \text{ cm}^{-1}$  et  $350 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à des modes de vibration de la conformation cis et les bandes  $298 \text{ cm}^{-1}$ ,  $314 \text{ cm}^{-1}$  et  $339 \text{ cm}^{-1}$  à des modes de la conformation trans (voir la Figure III-13). Comme précisé précédemment, le rapport signal sur bruit des spectres Raman des liquides ioniques confinés est faible, comparé à celui des liquides ioniques non-confinés. Dans cette gamme de nombres d'onde ( $240\text{-}380 \text{ cm}^{-1}$ ), les bandes présentes sont d'intensité moyenne et sont très bruitées. Le bruit est encore relativement plus important pour les liquides ioniques contenant du NaTFSI, dont les spectres Raman sont déjà très bruités lorsqu'ils ne sont pas confinés. Cependant, quelques conclusions peuvent être tirées. Le confinement des liquides ioniques, à première vue, ne provoque pas de modification importante tel que l'accroissement ou l'abaissement de l'intensité d'une bande en particulier.

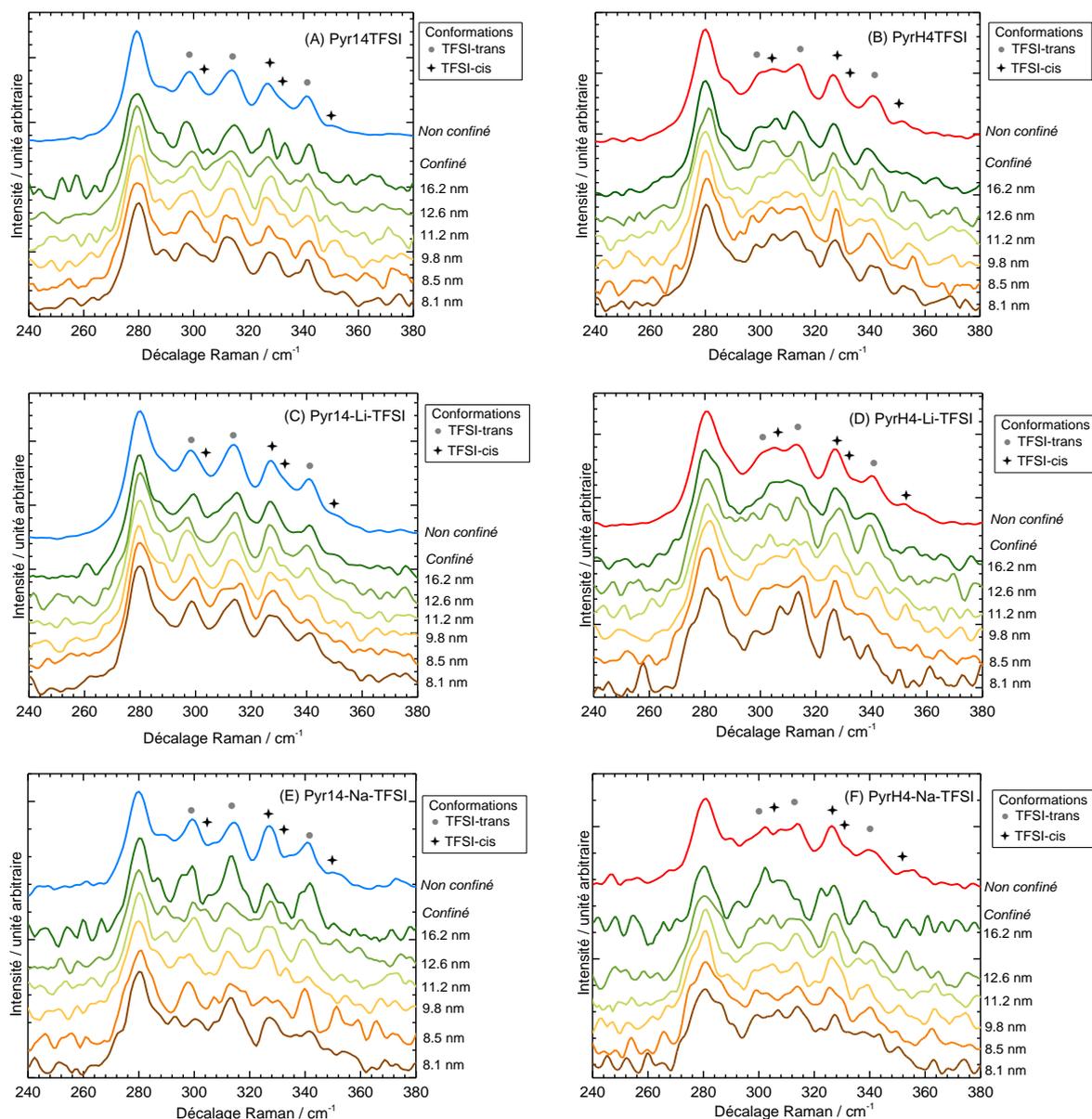
Quelle que soit la méthode, les valeurs des ratios cis/trans obtenues pour les liquides ioniques confinés (Figures III-14 et III-15) sont en moyenne comparables et varient autour de celles obtenues pour les liquides ioniques non-confinés (Figure III-6). Avec ces calculs, on ne peut pas conclure à une augmentation ou une diminution de la proportion d'anion TFSI en conformation cis ou trans à la suite du confinement des liquides ioniques dans des matrices en silice mésoporeuse.

Qualitativement, quelle que soit la méthode, la conformation cis est plus favorisée dans les liquides ioniques confinés contenant le cation lithium que dans les liquides ioniques confinés purs. Pour les

### CHAPITRE III - IMPACT DU CONFINEMENT : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

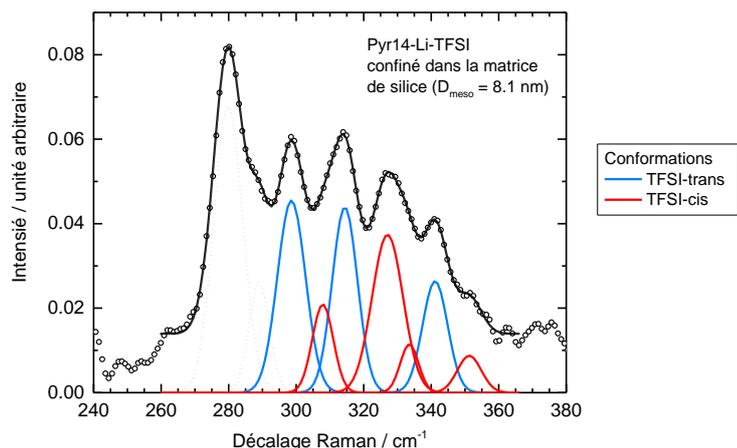
liquides ioniques contenant le cation sodium, on ne peut pas conclure cela pour l'ensemble des échantillons.

Cependant une tendance générale à l'augmentation de la population d'anions TFSI en conformation cis est observée lorsque la taille des mésopores de la matrice confinante diminue : plus le liquide ionique est confiné et plus la conformation cis est privilégiée. Cet effet est modéré pour les liquides ioniques purs (sans cations lithium ou sodium), s'atténue en présence de lithium et semble renforcé en présence de sodium.

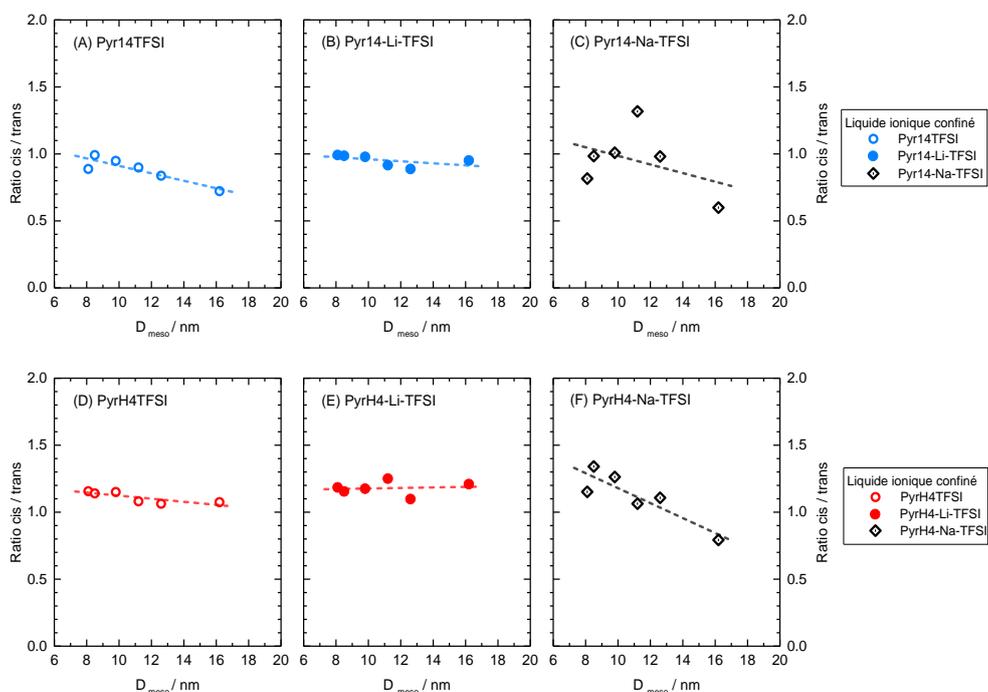


**Figure III-12** : Spectres Raman dans la gamme 240 cm<sup>-1</sup> – 380 cm<sup>-1</sup> pour les liquides ioniques non-confinés et confinés dans les matrices en silice: (A) [Pyr14][TFSI], (B) [PyrH4][TFSI], (C) Pyr14-Li-TFSI, (D) PyrH4-Li-TFSI, (E) Pyr14-Na-TFSI et (F) PyrH4-Na-TFSI. Les spectres sont normalisés sur l'intensité maximale de la bande à 742 cm<sup>-1</sup> et décalés en intensité pour une meilleure lisibilité.

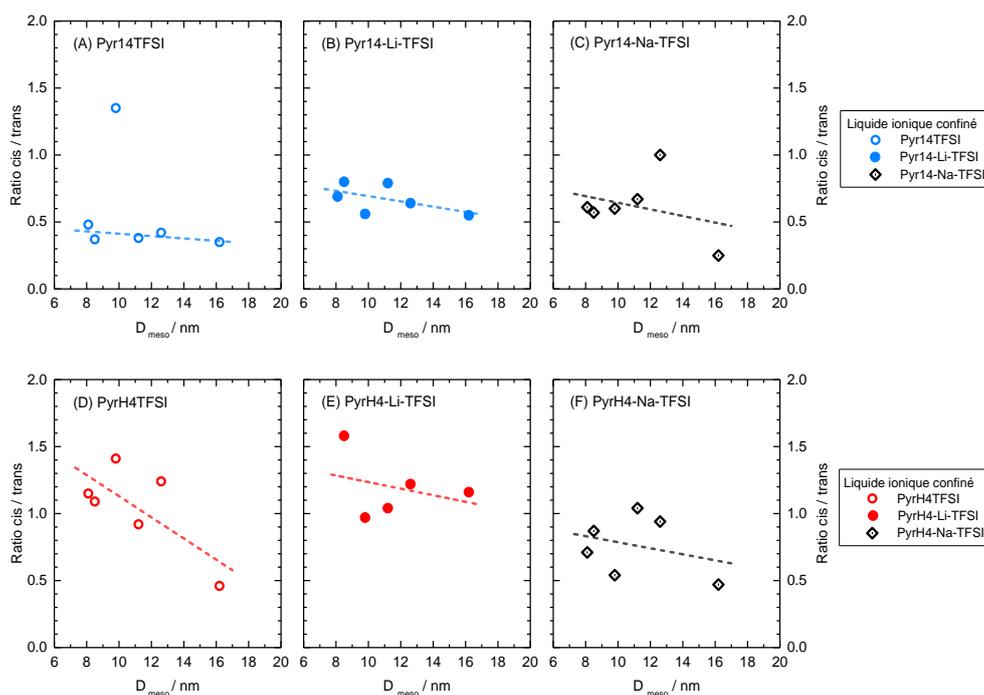
### CHAPITRE III - IMPACT DU CONFINEMENT : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN



**Figure III-13** : Exemple de décomposition du spectre Raman du liquide ionique Pyr14-Li-TFSI confiné dans la matrice de silice de mésopores de diamètre 8,1 nm, entre 240  $\text{cm}^{-1}$  et 380  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes à 280  $\text{cm}^{-1}$  et 289  $\text{cm}^{-1}$ , représentées en gris, sont composées de manière indiscernable par des modes de vibration des conformations cis et trans.<sup>[11,12]</sup> Les bandes des conformations cis et trans du TFSI utilisées pour le calcul du ratio cis/trans sont représentées respectivement en rouge et en bleu.



**Figure III-14** : Ratio des conformations cis/trans calculé d'après les intensités maximales de chacune des bandes attribuées aux conformations cis ou trans du TFSI dans la gamme 240-380  $\text{cm}^{-1}$ . Pour les liquides ioniques confinés (A) [Pyr14][TFSI], (B) Pyr14-Li-TFSI, (C) Pyr14-Na-TFSI, (D) [PyrH4][TFSI], (E) PyrH4-Li-TFSI et (F) PyrH4-Na-TFSI. Les droites en pointillés correspondent à des ajustements linéaires.



**Figure III-15** : Ratio des conformations cis/trans du TFSI calculé d’après les intensités intégrées de chacune des bandes attribuées aux conformations cis et trans du TFSI dans la gamme  $240\text{-}380\text{ cm}^{-1}$ . Pour les ionogels (A) [Pyr14][TFSI], (B) Pyr14-Li-TFSI, (C) Pyr14-Na-TFSI, (D) [PyrH4][TFSI], (E) PyrH4-Li-TFSI, (F) PyrH4-Na-TFSI. Les droites en pointillés correspondent à des ajustements linéaires. Les intensités intégrées sont obtenues par décomposition du spectre Raman par des fonction gaussiennes.

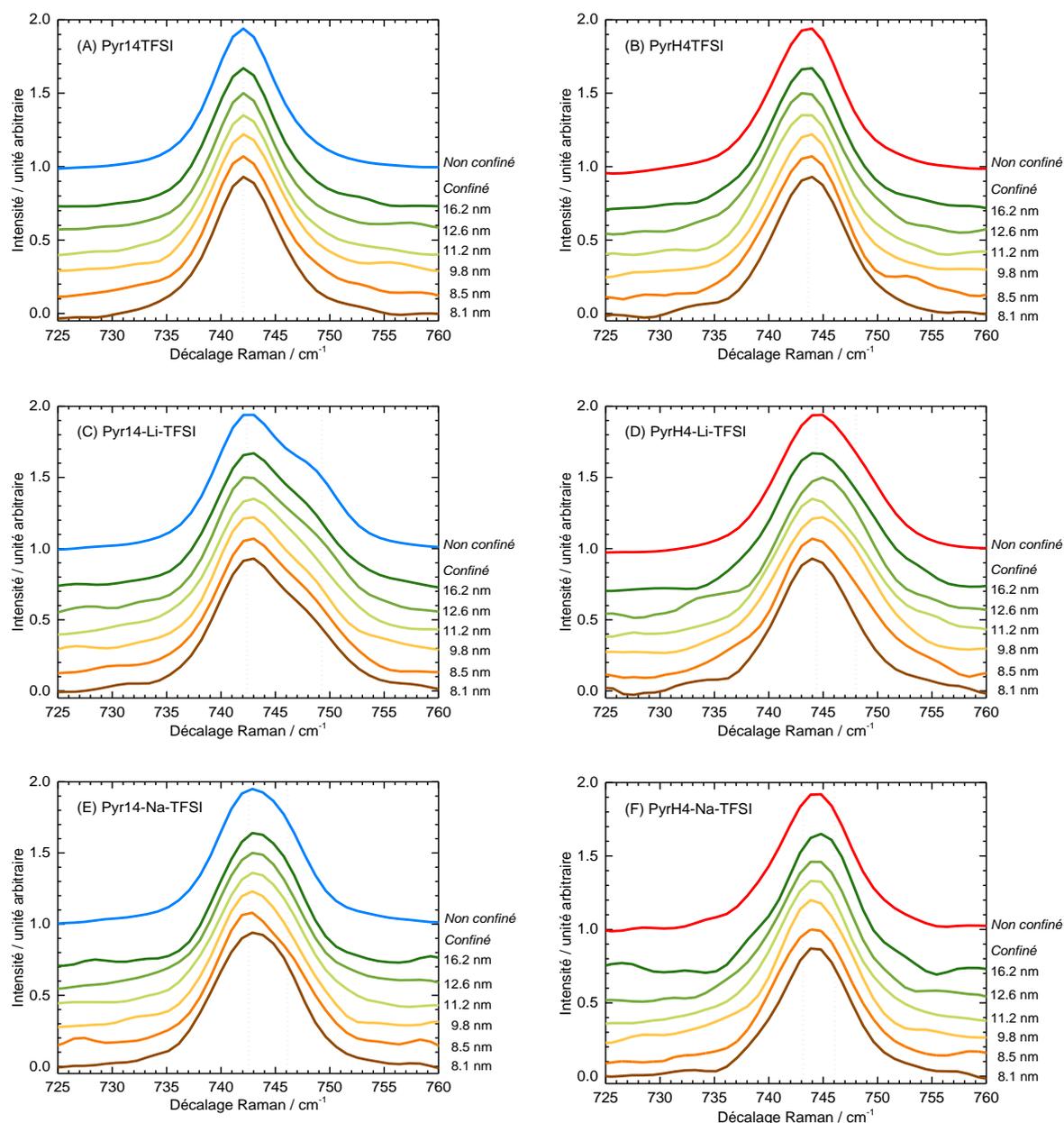
### III-2.2.3 Coordination des cations $\text{Li}^+$ et $\text{Na}^+$ par les anions TFSI en confinement

La Figure III-16 présente le spectre Raman des liquides ioniques confinés et non-confinés entre  $720\text{ cm}^{-1}$  et  $760\text{ cm}^{-1}$ . Pour les liquides ioniques [Pyr14][TFSI] et [PyrH4][TFSI], le confinement ne fait pas apparaître de modifications des bandes de vibration à  $742\text{ cm}^{-1}$  et  $744\text{ cm}^{-1}$  du TFSI, ni au niveau de la position, ni au niveau de la largeur de la bande (Figures III-16 A et B). Le mode d’expansion contraction de l’anion TFSI, non coordonné par un cation métallique, ne semble pas modifié par le confinement. L’ajout de cation de lithium ou de sodium fait apparaître un épaulement en confinement à  $748\text{ cm}^{-1}$  ou  $746\text{ cm}^{-1}$ , comme pour les liquides ioniques non-confinés (Figures III-16 C-F). Après confinement dans les matrices en silice mésoporeuses, l’intensité de l’épaulement s’affaiblit pour le liquide ionique Pyr14-Li-TFSI. En revanche, pour les autres liquides ioniques, les différences entre non-confiné et confiné sont moins évidentes.

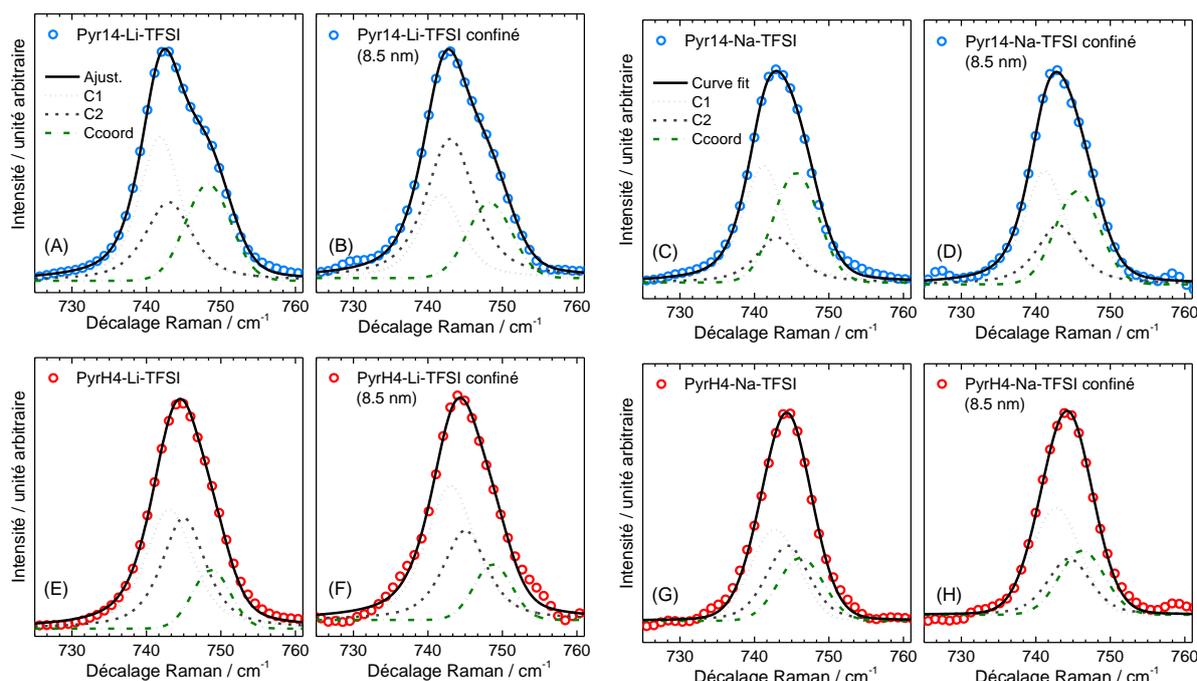
Afin d’étudier l’effet du confinement sur la coordination des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  par les anions TFSI, nous avons procédé à la décomposition des spectres Raman dans la gamme  $725\text{-}760\text{ cm}^{-1}$ . Pour cela, nous avons repris la méthode utilisée lors de la décomposition des spectres Raman des liquides ioniques non-confinés (voir paragraphe III-2.1.3). La bande à  $742\text{ cm}^{-1}$  est à nouveau décomposée en trois composantes,  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_{\text{coord}}$ . Les composantes  $C_1$  et  $C_2$  séparées d’environ  $2\text{ cm}^{-1}$  sont utilisées pour rendre compte de la population relative d’anions TFSI non-coordinés aux cations métalliques. La composante  $C_{\text{coord}}$  est la signature de la population d’anions TFSI qui coordinent les cations métalliques  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ . Les trois composantes sont matérialisées par des fonctions pseudo-Voigt. L’ajustement des

### CHAPITRE III - IMPACT DU CONFINEMENT : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

spectres Raman des liquides ioniques confinés a été réalisé en utilisant les mêmes paramètres de facteur de forme et de position que ceux obtenus suite aux ajustements des spectres des liquides ioniques non-confinés, pour chacune des trois composantes,  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_{coord}$ . Les largeurs à mi-hauteur sont contraintes entre  $5 \text{ cm}^{-1}$  et  $8 \text{ cm}^{-1}$ . Des exemples de décomposition sont présentés en Figure III-17 pour les liquides ioniques non-confinés et confinés dans les matrices dont les diamètres de mésopores sont de 8,5 nm. Les paramètres de ces décompositions sont reportés dans le Tableau III-II.



**Figure III-16** : Evolution du spectre Raman en confinement entre  $720 \text{ cm}^{-1}$  et  $760 \text{ cm}^{-1}$  pour les liquides ioniques (A) [Pyr14][TFSI], (B) [PyrH4][TFSI], (C) Pyr14-Li-TFSI, (D) PyrH4-Li-TFSI, (E) Pyr14-Na-TFSI et (F) PyrH4-Na-TFSI.



**Figure III-17** : Décomposition de la bande  $742\text{ cm}^{-1}$  du TFSI, pour les liquides ioniques (A) Pyr14-Li-TFSI, (C) Pyr14-Na-TFSI, (E) PyrH4-Li-TFSI (G) PyrH4-Na-TFSI et les liquides ioniques confinés dans la silice de diamètre mésoporeux 8,5 nm (B) Pyr14-Li-TFSI, (D) Pyr14-Na-TFSI, (F) PyrH4-Li-TFSI et (H) PyrH4-Na-TFSI.

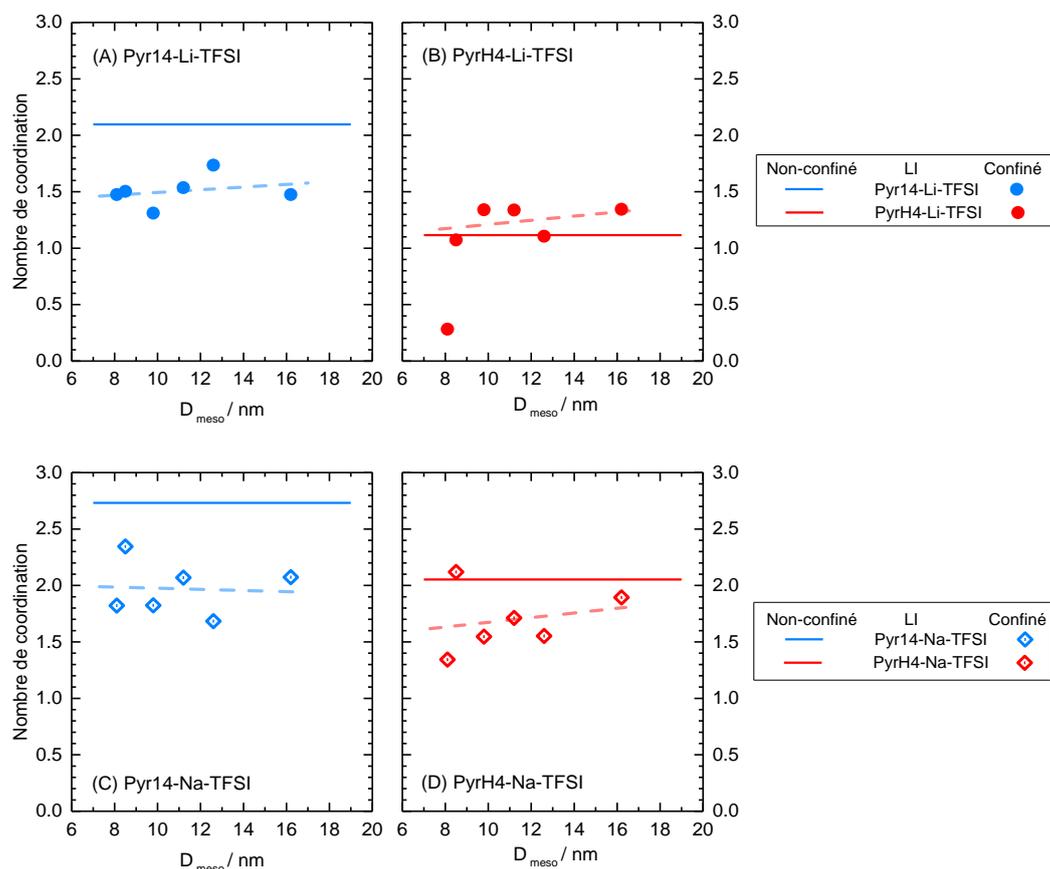
A la suite des décompositions, le nombre de coordination des cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  par les anions TFSI est calculé en confinement, suivant l'équation ( III.3 ). Les nombres de coordination obtenus sont présentés dans le Tableau III-IV pour les valeurs moyennes et dans la Figure III-18 en fonction de la dimension des mésopores. Dans les liquides ioniques Pyr14-Li-TFSI et Pyr14-Na-TFSI, pour lesquels les interactions entre le cation pyrrolidinium et l'anion TFSI sont faibles, la coordination des cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  par les anions TFSI semble affectée de manière équivalente par le confinement (Figures III-18 A et C). Le nombre de TFSI moyen coordonnant un cation  $\text{Li}^+$  passe en effet de 2,1 dans le liquide ionique non-confiné à 1,5 en confinement. Et pour les cations  $\text{Na}^+$ , ces nombres de coordination passent de 2,7 à 2. Pour ces deux liquides ioniques, le confinement diminue le nombre de coordination des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  d'un peu moins de 30%. Lorsque les liquides ioniques Pyr14-Li-TFSI et Pyr14-Na-TFSI ne sont pas confinés, le nombre d'atomes d'oxygène qui coordinent le cation métallique est de 4 pour  $\text{Li}^+$  et de 5 pour  $\text{Na}^+$ .<sup>[19,29]</sup> En confinement, l'abaissement du nombre de coordination, compris entre 0,5 et 1, pourrait signifier une diminution du nombre d'atomes d'oxygène coordonnant les cations métalliques d'environ 1 ou 2, dans les liquides ioniques Pyr14-Li-TFSI et Pyr14-Na-TFSI. Ce qui correspondrait, soit à la disparition d'une liaison entre le cation métallique et un atome d'oxygène d'un anion TFSI, soit au départ d'un anion TFSI de la sphère de coordination du cation métallique. La diminution du nombre de coordination en confinement, des cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  est cohérente avec une ségrégation de ces cations à la surface des pores de silices.<sup>[30]</sup>

En comparaison, la coordination de  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  semble moins fortement impactée par le confinement dans les liquides ioniques PyrH4-Li-TFSI et PyrH4-Na-TFSI (Figures III-18 B et D). En confinement, le

### CHAPITRE III - IMPACT DU CONFINEMENT : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

nombre de coordination du  $\text{Li}^+$  dans PyrH4-Li-TFSI (1,2) est identique à celui du liquide ionique non-confiné (1,1), même si une très faible augmentation moyenne du nombre de coordination du  $\text{Li}^+$ , de l'ordre de 0,1 est détectée. En revanche, le confinement de PyrH4-Na-TFSI semble entraîner une diminution du nombre de coordination du  $\text{Na}^+$ , passant de 2,0 pour le liquide ionique non-confiné à 1,7 en confinement (soit une baisse de 15%). A nouveau, la diminution en confinement du nombre de coordination de  $\text{Na}^+$ , proche de 0,5, dans le liquide ionique protique, pourrait indiquer la disparition d'une liaison entre le cation  $\text{Na}^+$  et un atome d'oxygène d'un anion TFSI.

Pour résumer, la coordination des cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  est abaissée plus fortement lors du confinement du liquide ionique aprotique (Pyr14), qu'il ne l'est dans le cas du liquide ionique protique (PyrH4). Dans le cas du liquide ionique protique, il semble que PyrH4 soit en compétition avec  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  pour l'interaction, tant avec le TFSI qu'avec la paroi de silice. En conséquence l'effet du confinement sur la coordination TFSI-alcalin est moins marquée que pour le liquide ionique aprotique.



**Figure III-18** : Evolution du nombre de coordination des cations lithium et sodium par les anions TFSI dans les liquides ioniques, non-confinés et confinés. (A) Pyr14-Li-TFSI, (B) PyrH4-Li-TFSI, (C) Pyr14-Na-TFSI et (D) PyrH4-Na-TFSI. Les droites en pointillés sont des ajustements linéaires (en (B) le point à 8,1 nm est ignoré).

### CHAPITRE III - IMPACT DU CONFINEMENT : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

**Tableau III-IV** : Nombres de coordination  $n$  des cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  dans les liquides ioniques étudiés non confinés et confinés et variation relative du nombre de coordination après confinement ( $\Delta n$ ).

Liquides ioniques	$n$ (non confinés)	$n$ (confinés)	$\Delta n$
Pyr14-Li-TFSI	2,1	1,5	- 29 %
PyrH4-Li-TFSI	1,1	1,2	+ 10 %
Pyr14-Na-TFSI	2,7	2	- 26 %
PyrH4-Na-TFSI	2,0	1,7	- 15 %

#### III-2.2.4 Traitement des signaux Raman par méthode BPSS

Les conclusions de nos précédentes analyses des bandes entre  $720 \text{ cm}^{-1}$  et  $760 \text{ cm}^{-1}$ , pourraient être fortement dépendantes de la manière dont ont été choisis *a priori* les paramètres pour décomposer les spectres. Nos approches étaient consolidées par le fait que nous avons traité de manière cohérente tous les spectres collectés. Si des paramètres (position, largeur ou forme des bandes) paraissaient inutilisables pour un spectre d'une famille donnée d'échantillons, nous revenions sur la définition de tous ces paramètres pour pouvoir traiter l'ensemble des spectres. Cependant, un biais de la méthode aurait pu venir du fait que nous avons imposé au début une pré-interprétation des signaux physiques Raman à déterminer.

Nous avons donc validé nos résultats par une deuxième approche, statistique, se servant cette fois simultanément de la totalité des spectres collectés pour observer les évolutions statistiquement valables, avec le minimum *d'a priori*.<sup>[31–33]</sup>

Dans cette approche, développée entre notre équipe, celle du LS2N et celle du LCPME, chaque spectre, positif (seul *a priori* considéré), est vu comme un mélange linéaire de signaux. Chaque signal sera attribuable à une « espèce » ou une évolution d'espèce. Un modèle de mélange en spectroscopie suppose l'existence de  $n$  composantes pures dont on observe  $m$  mélanges linéaires. L'analyse du mélange consiste en la reconstruction des spectres des composantes pures et l'estimation de leurs concentrations dans chaque mélange observé. Une composante pure correspond à une « espèce » non isolable physiquement ; par exemple, dans nos systèmes liquides ioniques, la conformation *trans* ne pourra jamais exister seule isolée, cependant un signal dit pur lui sera attaché. Cette composante pure, plutôt que de la supposer *a priori*, nous avons tenté de la séparer à l'aide de toutes les évolutions « statistiques » que nous pouvions imposer physiquement à nos systèmes. La méthode marchera d'autant plus efficacement, que le nombre de paramètres permettant un changement spectral sera grand. En traitement du signal, ce problème est connu sous le nom de séparation de sources<sup>[34]</sup> où les sources, dans le cas de la spectroscopie Raman, correspondraient aux composantes pures. Le modèle peut donc s'écrire sous la forme :

$$D = C.S + E \quad (\text{III.4})$$

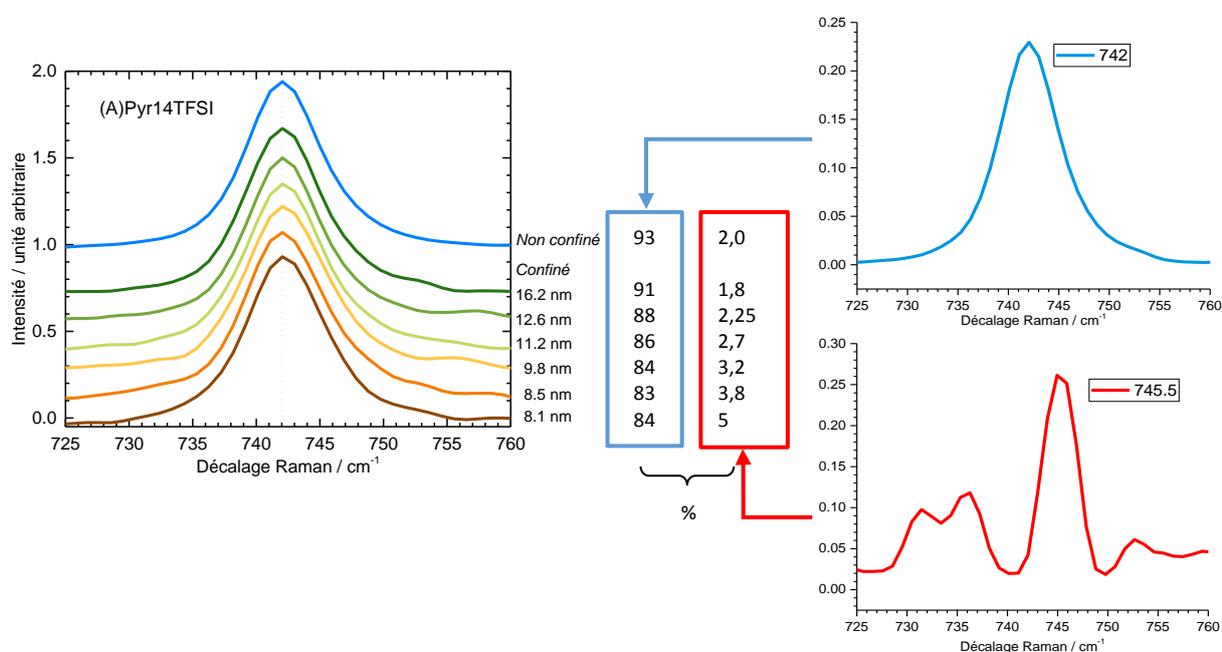
où les données mesurées sont représentées dans la matrice  $D$ , de dimension  $m \times N$ , où  $m$  est le nombre de spectres mesurés et  $N$  le nombre de variables d'observation disponibles (couvrant la plage de

### CHAPITRE III - IMPACT DU CONFINEMENT : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

nombre d'onde, ici) pour chaque mesure, les spectres des composantes pures sont contenues dans la matrice  $\mathbf{S}$ , de dimension  $n \times N$  où  $n$  est le nombre de composantes pures,  $\mathbf{C}$  représente la matrice de mélange, de dimension  $m \times n$ , et dont chaque coefficient  $C_{ij}$  correspond à la « concentration » de la source  $S_{jk}$  dans la mesure  $D_{ik}$ .  $\mathbf{E}$  est une matrice de dimension  $m \times N$ , dont les composantes  $E_{ik}$  correspondent aux erreurs de mesures et incertitudes du modèle.

D'une façon précise, le problème de séparation de sources ou encore d'analyse de mélanges se définit ainsi : à partir des données expérimentales  $\mathbf{D}$  et en utilisant toutes les informations disponibles sur les signaux sources et le mélange, retrouver les spectres  $\mathbf{S}$  des composantes pures et leurs concentrations relatives  $\mathbf{C}$ .

Dans notre approche, sont seulement utilisés, comme *a priori*, la non-négativité des spectres et des concentrations, ce qui semble très raisonnable pour les signaux Raman de nos systèmes.<sup>[33]</sup> L'algorithme utilisé pour notre étude, et dont nous ne détaillerons pas plus le principe, est connu sous la dénomination BPSS, pour Bayesian Positive Source Separation.

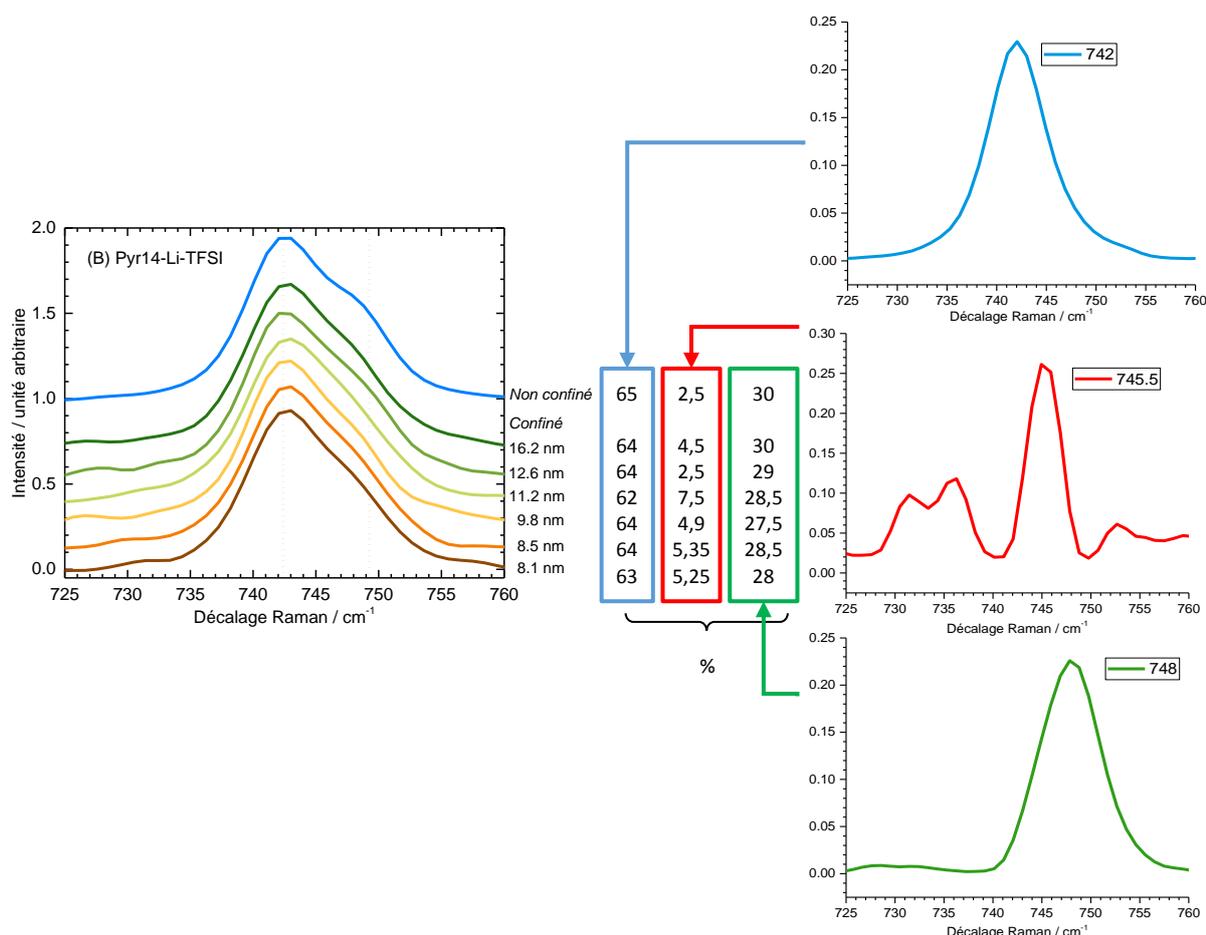


**Figure III-19** : Exemples des applications de l'algorithme BPSS au système [Pyr14][TFSI] confiné ou non, en comparaison avec la Figure III-16. Les différentes sources obtenues sont reliées à leur poids relatif (en %), indiqué dans les colonnes en fonction du diamètre poreux. Le poids relatif au signal du bruit n'est pas indiqué pour simplifier la lecture, mais s'obtient aisément à partir du poids des autres composantes.

L'application de BPSS a été tentée sur tous les spectres en une seule fois sur la gamme 200–800  $\text{cm}^{-1}$ . Il apparaît que la convergence du calcul sous Matlab est lente dans les conditions actuelles de programmation. En particulier pour les liquides ioniques contenant le cation sodium, le rapport signal sur bruit des spectres est faible et la variabilité n'est pas suffisante pour que les calculs aboutissent. Ensuite, tant pour le sodium que pour le lithium, concernant la gamme 240–380  $\text{cm}^{-1}$ , sensible aux conformations cis et trans du TFSI, les calculs ne sont pas concluants et demandent par exemple des études en température, ou à différentes concentrations en sel pour augmenter la variabilité.

### CHAPITRE III - IMPACT DU CONFINEMENT : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

Nous ne montrerons par conséquent que les résultats robustes obtenus sur la plage spectrale 725 – 760  $\text{cm}^{-1}$ . Pour pouvoir comparer les tendances obtenues ici avec celles obtenues précédemment par décomposition, nous prendrons l'exemple du liquide ionique [Pyr14][TFSI] avec ou sans cation lithium et confiné ou non confiné. D'abord sur l'ensemble des échantillons étudiés, seulement trois sources de spectre pur sont nécessaires pour décrire les 25 spectres mesurés. Les Figures III-19 et III-20 présentent ces sources ainsi que leurs poids relatifs pour décrire les spectres expérimentaux.



**Figure III-20 :** Exemples des applications de l'algorithme BPSS au système Pyr14-Li-TFSI confiné ou non, en comparaison de la Figure III-16. Les différentes sources calculées sont reliées à leur poids relatif (en %), indiqué dans les colonnes en fonction du diamètre poreux. Le poids relatif au signal du bruit n'est pas indiqué pour simplifier la lecture, mais s'obtient aisément à partir du poids des autres composantes.

Les Figures III-19 et III-20 illustrent le type de résultat obtenu par cette méthode sans *a priori*.

La source présentant une bande à 742  $\text{cm}^{-1}$  dont le poids est majoritaire correspond au mode de vibration déjà décrit précédemment à 742  $\text{cm}^{-1}$  de l'anion TFSI, sans faire de distinction ici entre les conformations cis et trans. La source avec une bande à 745,5  $\text{cm}^{-1}$ , dont le poids est de l'ordre de 2% pour les liquides ioniques non-confinés, montre une forme de signal à la base de la bande à 742  $\text{cm}^{-1}$ . L'intensité de cette source à 745,5  $\text{cm}^{-1}$  tend à augmenter lorsque la taille des pores diminue, à l'inverse la source à 742  $\text{cm}^{-1}$ . Le signal appartenant au TFSI non-coordonné semble subir un léger élargissement asymétrique (poids maximum de 7%) en confinement, ce qui est probablement un signe

de déstructuration des liquides ioniques. Pour les liquides ioniques contenant le lithium, une nouvelle source apparaît avec un signal bien marqué à  $748\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la coordination des cations  $\text{Li}^+$  par les anions TFSI, et son poids est plus faible en confinement.

Sur la base du faible nombre de spectres analysés aucune information sur le ratio cis-trans n'est extraite de cette approche. Une étude en température aurait peut-être permis une voie de séparation des signaux éventuels attribuables aux conformations cis et trans. En revanche, les spectres après ajout de  $\text{Li}^+$  et en milieu confiné montrent les effets de coordination au cation métallique. Le résultat le plus important de cette étude est que les analyses confortent en aveugle les décompositions précédentes faites avec des *a priori* : la coordination du cation  $\text{Li}^+$  par les anions TFSI décroît en confinement dans le liquide ionique [Pyr14][TFSI]. De plus, cette analyse montre que le nombre de coordination du  $\text{Li}^+$  baisse de 2 en milieu non-confiné à 1,8 en milieu confiné. La même étude menée pour les liquides ioniques [PyrH4][TFSI] avec et sans cation lithium, confinés et non-confinés, montre que la coordination du  $\text{Li}^+$  n'est pas affectée par le confinement.

Les résultats obtenus par décomposition avec *a priori* pour les liquides ioniques contenant les cations lithium sont retrouvés par cette approche en aveugle.

### III-3 Discussion de l'effet de l'interface matrice/liquide ionique

#### III-3.1 Liquides ioniques protiques vs aprotiques

Dans les liquides ioniques aprotiques Pyr14-Li-TFSI et Pyr14-Na-TFSI, la coordination des cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  est plus importante que dans les liquides ioniques protiques PyrH4-Li-TFSI et PyrH4-Na-TFSI.

En effet, dans les liquides ioniques protiques, en plus de coordonner les cations  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$ , les anions TFSI semblent interagir avec les cations PyrH4, ce qui conduit à un plus faible nombre de coordination des cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ . Cette interaction entre le cation PyrH4 et l'anion TFSI se traduit, même en l'absence de sel, par la déformation d'un mode de vibration du TFSI actif en Raman, à  $742\text{ cm}^{-1}$  (Figure III-8). Les interactions entre pyrrolidinium et TFSI sont alors favorisées par l'atténuation de l'effet d'écran autour de la charge positive située sur l'azote du pyrrolidinium, lorsque les chaînes alkyles sont remplacées par des atomes d'hydrogène.<sup>[22]</sup>

Nous avons également observé par spectroscopie Raman, que la conformation cis du TFSI est en général favorisée dans le liquide ionique PyrH4TFSI, tandis que la conformation trans est prédominante dans le liquide ionique aprotique Pyr14TFSI (bandes  $398\text{ cm}^{-1}$  et  $406\text{ cm}^{-1}$  en Figure III-7). De même, la configuration cis est favorisée dans les liquides ioniques contenant les cations lithium et de sodium. Il semble donc que les interactions des anions TFSI avec les cations PyrH4,  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  fassent basculer une certaine fraction (indéterminée) d'anions TFSI en conformation trans, vers la conformation cis.

D'autre part, quel que soit le liquide ionique, le confinement a tendance à augmenter la proportion de conformères cis à mesure que la taille des pores des matrices de silice diminue (voir par exemple la Figure III-14).

### III-3.2 Interactions TFSI-Li<sup>+</sup> et TFSI-Na<sup>+</sup>

Dans les liquides ioniques étudiés, les interactions entre Li<sup>+</sup> et TFSI sont plus fortes que les interactions entre Na<sup>+</sup> et TFSI. En effet, les modes de vibration Raman du TFSI en interaction avec des cations métalliques, sont plus décalés vers les plus hauts nombres d'onde pour les cations Li<sup>+</sup> (748 cm<sup>-1</sup>) par rapport aux cation Na<sup>+</sup> (746 cm<sup>-1</sup>).

De plus, le nombre de coordination de Na<sup>+</sup> est toujours plus élevé que celui du Li<sup>+</sup>, ce qui indique que la dimension des complexes formés par Na<sup>+</sup> et TFSI est plus importante que pour les complexes formés par Li<sup>+</sup> et TFSI.

Le confinement du liquide ionique Pyr14-Li-TFSI entraîne en moyenne une diminution de l'ordre de 30% du nombre de coordination de Li<sup>+</sup>. En revanche, le confinement du liquide ionique PyrH4-Li-TFSI ne permet pas d'observer de modification du nombre de coordination du Li<sup>+</sup>. Les interactions entre Li<sup>+</sup> et silice semblent donc plus nombreuses dans le liquide ionique Pyr14-Li-TFSI, comme conclu précédemment. Cette observation est à corrélérer avec la diminution importante de la conductivité molaire observée suite au confinement de Pyr14-Li-TFSI dans les matrices de silice (de l'ordre de 80%). Au contraire, le confinement du PyrH4-Li-TFSI entraîne une diminution moins conséquente de la conductivité molaire (entre 40% et 55% selon les matrices). En confinement, les complexes de Li<sup>+</sup> de rayon faible, et TFSI dans le liquide ionique protique PyrH4-Li-TFSI (nombre de coordination proche de 1) pourraient être stabilisés par la compétition entre les cations Li<sup>+</sup> et PyrH4 pour interagir à la fois avec les anions TFSI et la surface de silice.

Comme attendu pour un cation plus volumineux, les résultats obtenus en Raman confirment bien que l'interaction Na-TFSI est plus faible que l'interaction Li-TFSI dans tous cas, en liquide ionique, et en ionogel.

### III-4 Conclusion

Dans ce chapitre, les liquides ioniques et les ionogels caractérisés dans le Chapitre II ont été étudiés à une échelle moléculaire par les spectroscopies de vibration. Les conformations cis et trans de l'anion TFSI, ainsi que les interactions entre le TFSI et les ions Li<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup>, tout d'abord dans les liquides ioniques non confinés, puis confinés dans une matrice de silice mésoporeuse ont été investiguées. Pour cela, des modes de vibration propres des conformations de l'anion TFSI sensibles à l'environnement chimique et au confinement ont été étudiés par spectrométrie Raman, en particulier sur deux gammes de nombres d'onde : 240 – 380 cm<sup>-1</sup> pour l'étude des conformations cis et trans et 720 – 760 cm<sup>-1</sup> pour les interactions TFSI-cations. Puisque le signal Raman de la matrice de silice nue est très faible devant celui des liquides ioniques non-confinés et que les spectres des ionogels ne permettaient pas de distinguer de bandes propres à des modes de vibration de la matrice, nous avons considéré que le spectre Raman des ionogels ne provenait que des liquides ioniques confinés.

Un gros travail de réflexion et d'essais-erreurs a été conduit pour trouver les méthodes robustes et répétables d'analyse quantitative par décomposition des signaux Raman. La méthode de décomposition avec *a priori* et les résultats ainsi obtenus pour les spectres de liquides ioniques avec le lithium ont été confrontés à une seconde approche de résolution de courbes, BPSS, approche

### CHAPITRE III - IMPACT DU CONFINEMENT : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

statistique qui utilise simultanément la totalité des spectres collectés pour tenter d'observer des changements spectraux avec le minimum *d'a priori*. Cette approche retrouve en aveugle les contributions des modes de vibration du TFSI non coordonné et coordonné au lithium et conforte les décompositions faites avec *a priori*.

Dans la gamme de nombres d'onde 240 – 380  $\text{cm}^{-1}$ , le spectre Raman des liquides ioniques montre de multiples signaux de modes de vibration propres aux conformations cis et trans du TFSI. Nous avons estimé les proportions relatives des conformations cis et trans à partir des intensités maximales (sommets) des bandes de vibration. La conformation cis est plus favorisée dans les liquides ioniques confinés contenant le cation lithium que dans les liquides ioniques confinés purs. Cette tendance n'est pas confirmée avec  $\text{Na}^+$ . En milieu confiné, une tendance générale à l'augmentation de la population d'anions TFSI en conformation cis est observée lorsque la taille des mésopores de la matrice confinante diminue. Plus le liquide ionique est confiné et plus la conformation cis est privilégiée. Cet effet est modéré pour les liquides ioniques purs (sans cation lithium ou sodium), s'atténue en présence de lithium et semble renforcé en présence de sodium.

L'interaction cation métallique-anion est accessible dans la gamme de nombres d'onde 720 – 760  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre Raman des liquides ioniques présente à 742  $\text{cm}^{-1}$  pour le [Pyr14][TFSI] ou à 744  $\text{cm}^{-1}$  pour le [PyrH4][TFSI], une bande de vibration propre aux anions TFSI non-coordonnés. Cette bande est décalée vers les plus hauts nombres d'onde et présente une légère asymétrie pour le liquide ionique [PyrH4][TFSI], indiquant des interactions entre l'anion TFSI et le cation PyrH4. En présence de cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ , une nouvelle composante apparaît, prenant la forme d'un épaulement à 748  $\text{cm}^{-1}$  pour le lithium et à 746  $\text{cm}^{-1}$  pour le sodium. Le décalage vers les plus hauts nombres d'ondes pour le lithium indique des interactions plus fortes qu'avec le sodium. En confinement, ces bandes de vibration sont assez semblables à celles des liquides ioniques non confinés, à l'exception du liquide ionique Pyr14-Li-TFSI pour lequel l'intensité de l'épaulement dû à l'interaction avec le lithium s'affaiblit.

La proportion relative de TFSI coordonné aux cations lithium et sodium est accessible à partir des deux méthodes d'analyse numérique et elle est cohérente avec celles présentées dans la littérature.<sup>[15,22]</sup> Pour le liquide ionique Pyr14-Li-TFSI, le nombre de coordination du  $\text{Li}^+$  est de 2,1. Ce nombre augmente à 2,7 dans le liquide ionique Pyr14-Na-TFSI. De plus, dans les liquides ioniques protiques, les anions TFSI interagissent avec les cations PyrH4, ce qui conduit à une diminution du nombre de coordination des cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  : en effet pour le liquide ionique PyrH4-Li-TFSI, le nombre de coordination du  $\text{Li}^+$  est de 1,1 et celui du  $\text{Na}^+$  est de 2,0 dans le liquide ionique PyrH4-Na-TFSI. Remarquons également que pour une même concentration en cation, le nombre de coordination des cations  $\text{Na}^+$  est plus élevé que le nombre de coordination des ions  $\text{Li}^+$ , ce qui pourrait s'expliquer par la plus grande taille du cation  $\text{Na}^+$ .

Le confinement abaisse le nombre de coordination des cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  de 30% en présence de cations Pyr14. Pour les liquides ioniques à base de cations PyrH4, aucune variation de la coordination du lithium n'est observée tandis qu'un abaissement de la coordination du sodium, de l'ordre de 15% est

### CHAPITRE III - IMPACT DU CONFINEMENT : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

observable. La coordination des cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  est plus fortement abaissée par le confinement en présence de cations Pyr14. Les parois de la silice hôte perturbent nettement les équilibres de coordination du TFSI via les interactions entre  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  et silice. En revanche, il apparait que la compétition entre les cations  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  et les cations PyrH4 pour interagir par les anions TFSI limite l'abaissement de la coordination des cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  en confinement. Les interactions entre le cation PyrH4 (toujours en interactions avec TFSI) et la surface de silice viendraient limiter les interactions du  $\text{Li}^+$  ou du  $\text{Na}^+$  avec la paroi des pores de silice.

III-5 Références bibliographiques

- [1] Y. Umebayashi, T. Mitsugi, K. Fujii, S. Seki, K. Chiba, H. Yamamoto, J. N. Canongia Lopes, A. A. H. Pádua, M. Takeuchi, R. Kanzaki, S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 4338.
- [2] Y. Koyama, K. Matsuishi, T. Takekiyo, H. Abe, Y. Yoshimura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 11290.
- [3] I. Rey, P. Johansson, J. Lindgren, J. C. Lassègues, J. Grondin, L. Servant, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3249.
- [4] K. Fujii, T. Fujimori, T. Takamuku, R. Kanzaki, Y. Umebayashi, S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8179.
- [5] V. H. Paschoal, L. F. O. Faria, M. C. C. Ribeiro, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 7053.
- [6] H. Yu, X. Bai, G. Qian, H. Wei, X. Gong, J. Jin, Z. Li, *Polymers* **2019**, *11*, 1111.
- [7] T. Fujimori, K. Fujii, R. Kanzaki, K. Chiba, H. Yamamoto, Y. Umebayashi, S. Ishiguro, *Journal of Molecular Liquids* **2007**, *131–132*, 216.
- [8] A. M. Moschovi, S. Ntais, V. Dracopoulos, V. Nikolakis, *Vibrational Spectroscopy* **2012**, *63*, 350.
- [9] A. Martinelli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 1300.
- [10] J.-C. Lassègues, J. Grondin, D. Talaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5629.
- [11] M. Herstedt, M. Smirnov, P. Johansson, M. Chami, J. Grondin, L. Servant, J. C. Lassègues, *Journal of Raman Spectroscopy* **2005**, *36*, 762.
- [12] F. Capitani, F. Trequattrini, O. Palumbo, A. Paolone, P. Postorino, *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 2921.
- [13] J. C. Lassègues, J. Grondin, R. Holomb, P. Johansson, *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 551.
- [14] A. Martinelli, A. Matic, P. Johansson, P. Jacobsson, L. Börjesson, A. Fernicola, S. Panero, B. Scrosati, H. Ohno, *Journal of Raman Spectroscopy* **2011**, *42*, 522.
- [15] J. Pitawala, A. Martinelli, P. Johansson, P. Jacobsson, A. Matic, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2015**, *407*, 318.
- [16] M. Forsyth, T. Chimdi, A. Seeber, D. Gunzelmann, P. C. Howlett, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3993.
- [17] Y. Umebayashi, T. Mitsugi, S. Fukuda, T. Fujimori, K. Fujii, R. Kanzaki, M. Takeuchi, S.-I. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13028.
- [18] G. A. Giffin, A. Moretti, S. Jeong, S. Passerini, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 9966.
- [19] D. Monti, E. Jónsson, M. R. Palacín, P. Johansson, *Journal of Power Sources* **2014**, *245*, 630.
- [20] E. Hosseini-Bab-Anari, A. M. Navarro-Suárez, K. Moth-Poulsen, P. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 18393.
- [21] R. D. Shannon, *Acta Cryst A* **1976**, *32*, 751.
- [22] T. Vogl, S. Menne, R.-S. Kühnel, A. Balducci, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 8258.
- [23] M. Kunze, S. Jeong, E. Paillard, M. Schönhoff, M. Winter, S. Passerini, *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 274.
- [24] M. Castriota, T. Caruso, R. G. Agostino, E. Cazzanelli, W. A. Henderson, S. Passerini, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 92.
- [25] J. Pitawala, M. A. Navarra, B. Scrosati, P. Jacobsson, A. Matic, *Journal of Power Sources* **2014**, *245*, 830.
- [26] L. J. Hardwick, M. Holzapfel, A. Wokaun, P. Novák, *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 110.
- [27] S. Menne, T. Vogl, A. Balducci, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5485.
- [28] M. Kerner, N. Plylahan, J. Scheers, P. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 19569.
- [29] F. Castiglione, A. Famulari, G. Raos, S. V. Meille, A. Mele, G. B. Appetecchi, S. Passerini, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 13679.
- [30] A. Guyomard-Lack, P.-E. Delannoy, N. Dupré, C. V. Cerclier, B. Humbert, J. Le Bideau, *Phys Chem Chem Phys* **2014**, *16*, 23639.
- [31] S. Moussaoui, D. Brie, O. Caspary, A. Mohammad-Djafari, in *2004 IEEE International Conference on Acoustics, Speech, and Signal Processing*, **2004**, vol. 5, p. V-485.
- [32] S. Moussaoui, D. Brie, A. Richard, *Automatica* **2005**, *41*, 197.
- [33] C. Carteret, A. Dandeu, S. Moussaoui, H. Muhr, B. Humbert, E. Plasari, *Crystal Growth & Design* **2009**, *9*, 807.

### CHAPITRE III - IMPACT DU CONFINEMENT : ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN

- [34] A. Mohammad-Djafari, in *19th International Workshop on Maximum Entropy and Bayesian Methods (MaxEnt 99)*, Boise, Idaho, USA, **1999**.



## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse est d'approfondir la compréhension de la physico-chimie des liquides ioniques confinés en sondant en particulier les interactions à l'interface avec la matrice confinante.

Deux liquides ioniques ont été étudiés, non-confinés et confinés : le liquide ionique aprotique 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([Pyr14][TFSI]), ainsi que son équivalent protique le 1-butyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([PyrH4][TFSI]). Ces liquides ioniques ont été étudiés purs et en présence de LiTFSI et NaTFSI.

Des études précédentes sur les ionogels ayant montré l'importance de la dimension des pores pour le confinement de liquide ionique,<sup>[1,2]</sup> le choix du matériau confinant s'est porté sur des matrices de silice à porosité hiérarchique macro-et mésoscopique dont la porosité est bien contrôlée.

L'objectif de cette étude est de rationaliser les effets du confinement selon la dimension des mésopores de silice, sur des liquides ioniques protiques et aprotiques, purs ou contenant des cations Li<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup>.

Dans un premier temps, les propriétés macroscopiques (stabilité thermique, changement de phase, conductivité) des liquides ioniques confinés et non confinés ont été étudiées. L'étude de la température de fusion des liquides ioniques confinés a mis en évidence des comportements différents de [Pyr14][TFSI] et de [PyrH4][TFSI] vis-à-vis de la surface de silice. La diminution de la température de fusion en confinement du [PyrH4][TFSI] indique, sur la base du modèle de Gibbs-Thomson, un effet de répulsion entre la silice et le liquide ionique dans son état solide. Inversement, l'augmentation de la température de fusion en confinement pour [Pyr14][TFSI] montre un effet d'attraction entre la paroi de silice et le liquide ionique dans son état solide. La présence d'ions Li<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup> dans ces deux liquides ioniques confinés entraîne une plus faible variation de la température de fusion. Ces cations perturbent donc les équilibres d'interactions entre la paroi des pores de silice et les ions pyrrolidinium et TFSI confinés, à cause d'une forte affinité des ions lithium et sodium avec la silice. Ceci est cohérent avec des études précédentes, montrant que les ions lithium viennent préférentiellement se placer à l'interface entre le liquide ionique et la paroi du pore.<sup>[1]</sup>

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

En confinement, la présence d'ions  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  a également un effet sur la conductivité ionique des liquides ioniques confinés. En effet, en comparaison de la conductivité molaire du  $[\text{Pyr14}][\text{TFSI}]$  confiné qui augmente avec la taille des pores, celle du liquide ionique  $\text{Pyr14-Li-TFSI}$  confiné est très abaissée pour toutes les tailles de pore. A contrario, la conductivité molaire augmente avec la taille des pores en présence de  $\text{Na}^+$ . Ces modifications de la conductivité en confinement sont dues à des interactions entre les ions lithium et sodium avec la surface des pores de silice. De plus, il semble que les interactions des ions  $\text{Na}^+$  avec la silice soient plus faibles par rapport aux interactions entre la silice et les ions  $\text{Li}^+$ . En revanche pour le liquide ionique protique  $[\text{PyrH4}][\text{TFSI}]$  confiné, l'ajout de sel de lithium ou de sodium ne modifie pas aussi fortement sa conductivité. Ceci peut être expliqué par une compétition entre la charge portée par le proton situé sur l'azote du  $\text{PyrH4}$  et les cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  pour interagir avec la paroi de silice.

Dans un second temps, les interactions entre les anions TFSI et son environnement cationique en confinement ont été étudiées par spectrométrie Raman, à température ambiante.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'évolution des conformations cis et trans du TFSI. Pour l'ensemble des échantillons, une tendance générale à l'augmentation de la population d'anions TFSI en conformation cis est observée lorsque la taille des mésopores de la matrice confinante diminue : plus le liquide ionique est confiné et plus la conformation cis est privilégiée. Cet effet est modéré pour les liquides ioniques sans lithium ou sodium ajouté, il s'atténue en présence de lithium et il apparaît renforcé en présence de sodium.

Nous nous sommes ensuite intéressés au nombre de coordination des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  par TFSI, c'est-à-dire le nombre d'anion TFSI coordonnant le cation alcalin, ce qui est déterminant pour la diffusion de ces cations. Il peut être calculé par décomposition de bandes de vibration du TFSI dans la gamme  $720 - 760 \text{ cm}^{-1}$ .

La tendance générale observée est que le confinement abaisse le nombre de coordination de l'alcalin, sauf dans le liquide ionique protique  $\text{PyrH4-Li-TFSI}$  où le nombre de coordination ne varie pas. L'abaissement observé est d'environ 30% pour les liquides ioniques à base de cations  $\text{Pyr14}$ , avec alcalin, et de l'ordre de 15% dans le liquide ionique  $\text{PyrH4-Na-TFSI}$ . La coordination des cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  est donc plus fortement abaissée par le confinement en présence de cations  $\text{Pyr14}$ , plutôt qu'en présence de cations  $\text{PyrH4}$ . La méthode de décomposition utilisée pour arriver à ces résultats a pour limite de nécessiter des choix a priori sur les composantes, comme par exemple le nombre de composantes, leur position, ou leur forme.

C'est pourquoi les résultats ont été confrontés avec une approche sans a priori de séparation de source, appelée Bayesian Positive Source Separation (BPSS). Ceci a pu être réalisé sur les spectres des liquides ioniques contenant le lithium. Cette approche aboutit au même résultat, montrant un abaissement de la coordination du  $\text{Li}^+$  dans le liquide ionique  $\text{Pyr14-Li-TFSI}$  et une conservation du nombre de coordination du lithium dans le liquide ionique  $\text{PyrH4-Li-TFSI}$ . Cette méthode est très puissante, mais lourde en terme de calcul. Pour améliorer son efficacité ici, en particulier pour les liquides ioniques à base de sodium, une plus grande variabilité dans les spectres est nécessaire. Même

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

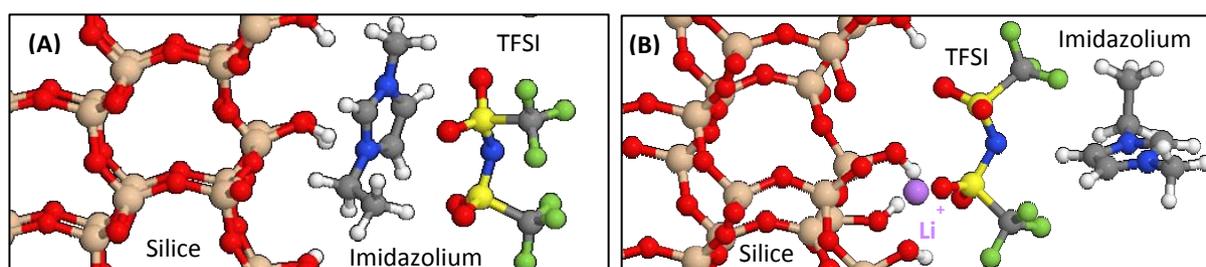
si cette méthode de séparation de source sans a priori est lourde, elle a permis de valider la méthode de décomposition avec a priori utilisée plus couramment dans cette thèse.

En perspective, pour atteindre une plus grande variabilité des spectres, comme par ailleurs pour mieux séparer les contributions des conformations cis et trans, des études en température ou à différentes concentrations en sels seront envisagées.

Il serait aussi intéressant d'élargir cette étude à des matrices de nature chimique différentes ou de modifier les espèces à la surface des pores de la matrice, afin de modifier les interactions à l'interface ; ceci pourrait par exemple être réalisé en recouvrant d'une couche de carbone continue la surface poreuse de matrices de silice, ou en utilisant des répliques des monolithes de silice tout en carbone, ou encore en modifiant la silice par des groupements fonctionnels.

Une autre perspective est d'exploiter des techniques avancées de RMN du solide  $^1\text{H}$  et  $^{29}\text{Si}$ , afin de sonder les interactions entre les espèces en surface de la silice (Si-O-Si, Si-O $^-$ , Si-OH) et les cations Pyr14 aprotique et PyrH4 protique, ainsi que leur compétition avec les cations lithium et sodium.

Enfin, des études de modélisation seraient également très utiles. Des travaux de modélisation de l'interface, entre une surface de silice comportant des fonctions silanol et, pour débiter, un autre liquide ionique 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide sont en cours dans l'équipe. Ici, la cristobalite- $\beta$  a été choisie car elle présente 0,49 nm entre hydroxyles voisins, donc une densité d'hydroxyles de surface similaire à celle de la silice amorphe. De manière très intéressante, les résultats préliminaires, présentés en Figure 1 montrent que lorsque que le liquide ionique ne contient pas de lithium, le cation imidazolium interagit préférentiellement avec la surface de la silice (cristobalite). En revanche, s'ils sont présents dans le milieu, les ions  $\text{Li}^+$  interagissent avec les silanols de surface, ce qui limite les interactions entre les cations imidazolium et la surface.



**Figure 1** : Configurations les plus stables des ions du liquide ionique  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{TFSI}]$  au voisinage de la surface de cristobalite- $\beta$ , (A) en l'absence et (B) en présence de cations  $\text{Li}^+$ . L'imidazolium est au voisinage immédiat de la surface de la silice en l'absence de  $\text{Li}^+$ . En présence de  $\text{Li}^+$ , ce dernier interagit préférentiellement avec la surface et tout en étant coordonné à un anion TFSI. Dans ce cas l'imidazolium n'est plus en contact avec la surface. C. Ewels (2020)

L'ensemble de ces travaux constituent un pas de plus vers la compréhension fine de la physique de ces liquides confinés, et donc apportent des éléments intéressants pour développer des ionogels à dessein, suivant l'application visée.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

### Références bibliographiques

- [1] A. Guyomard-Lack, P.-E. Delannoy, N. Dupré, C. V. Cerclier, B. Humbert, J. Le Bideau, *Phys Chem Chem Phys* **2014**, *16*, 23639.
- [2] A. Guyomard-Lack, B. Said, N. Dupré, A. Galarneau, J. Le Bideau, *New Journal of Chemistry* **2016**, *40*, 4269.





## ANNEXES

(A)	Calorimétrie différentielle à balayage .....	128
(B)	Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	131
(C)	Spectroscopie Raman .....	133

### (A) Calorimétrie différentielle à balayage

La technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est utilisée pour étudier les transitions de phase intervenant dans les liquides ioniques et les ionogels lorsqu'ils subissent des changements de température.

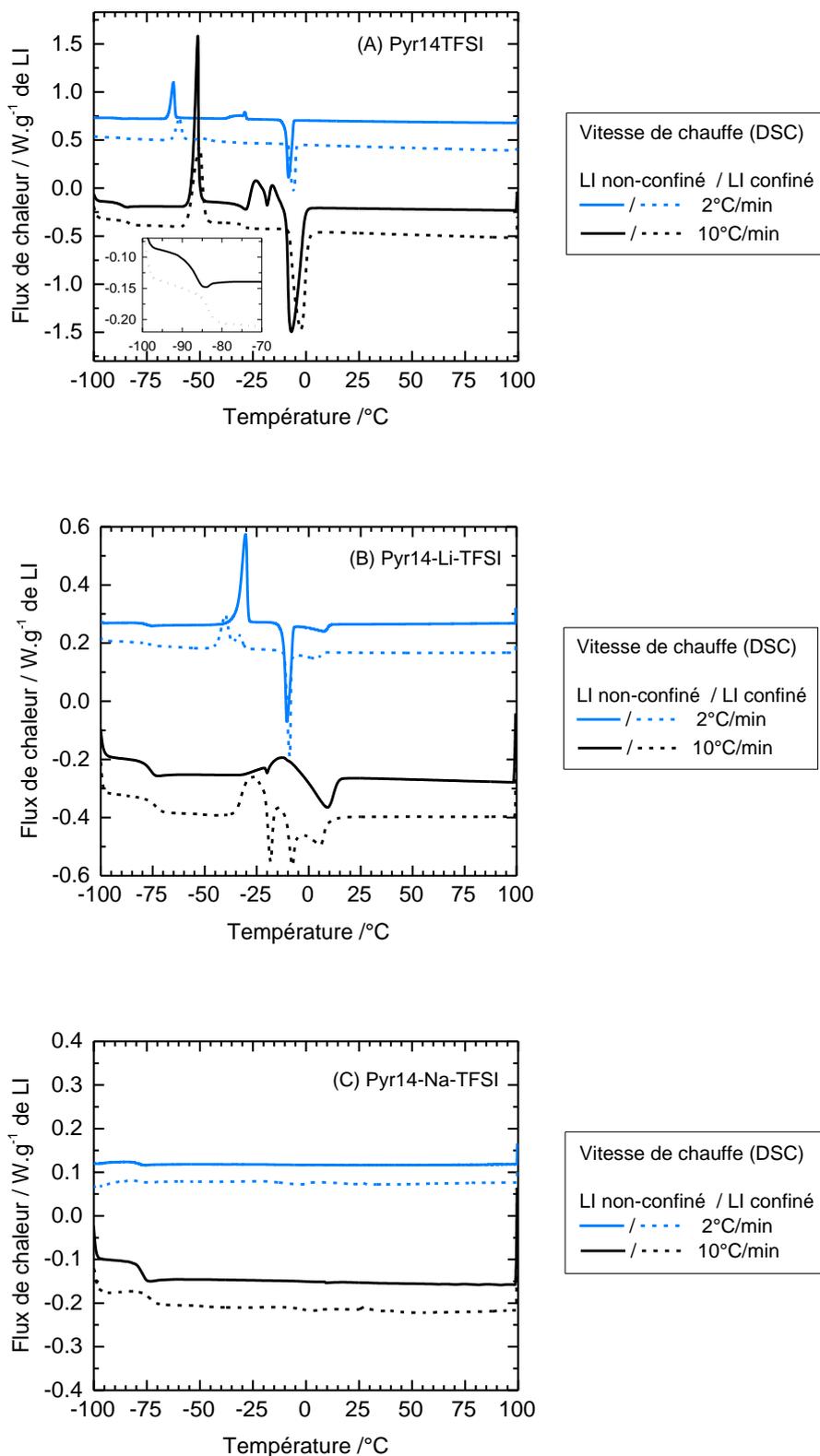
Cette technique consiste à imposer des variations de températures simultanément à un échantillon et à une référence, puis à mesurer la différence de flux de chaleur entre les deux. Elle permet ainsi d'identifier des phénomènes de fusion (transitions endothermiques), de cristallisation (transitions exothermiques) et de transitions vitreuses (variation de la capacité calorifique sans variation de l'enthalpie).

Les mesures sont réalisées avec un calorimètre Q20 de TA Instruments, dans des creusets en alumine. Les creusets sont scellés à l'air dans le cas des ionogels et en boîte à gant pour les liquides ioniques. La masse d'échantillon utilisée est de quelques milligrammes. Pour toutes les mesures, les refroidissements sont réalisés à une vitesse de 57°C/min, qui est la vitesse de refroidissement maximale permise par l'appareil, dans la gamme de température étudiée (-100 – 100°C). Une fois placés dans le calorimètre, les échantillons sont dans un premier temps chauffés à 100°C à 10°C/min. Les mesures commencent après une trempe jusqu'à -100°C (57°C/min), lors d'une chauffe jusqu'à 100°C à 10°C/min afin de bien observer les transitions vitreuses, mieux mises en évidence à vitesse de chauffe relativement élevée. Enfin, pour affiner l'étude des transitions du premier ordre et en particulier la fusion, une montée en température plus lente à 2°C/min, jusqu'à 100°C est réalisée, après une nouvelle trempe.

---

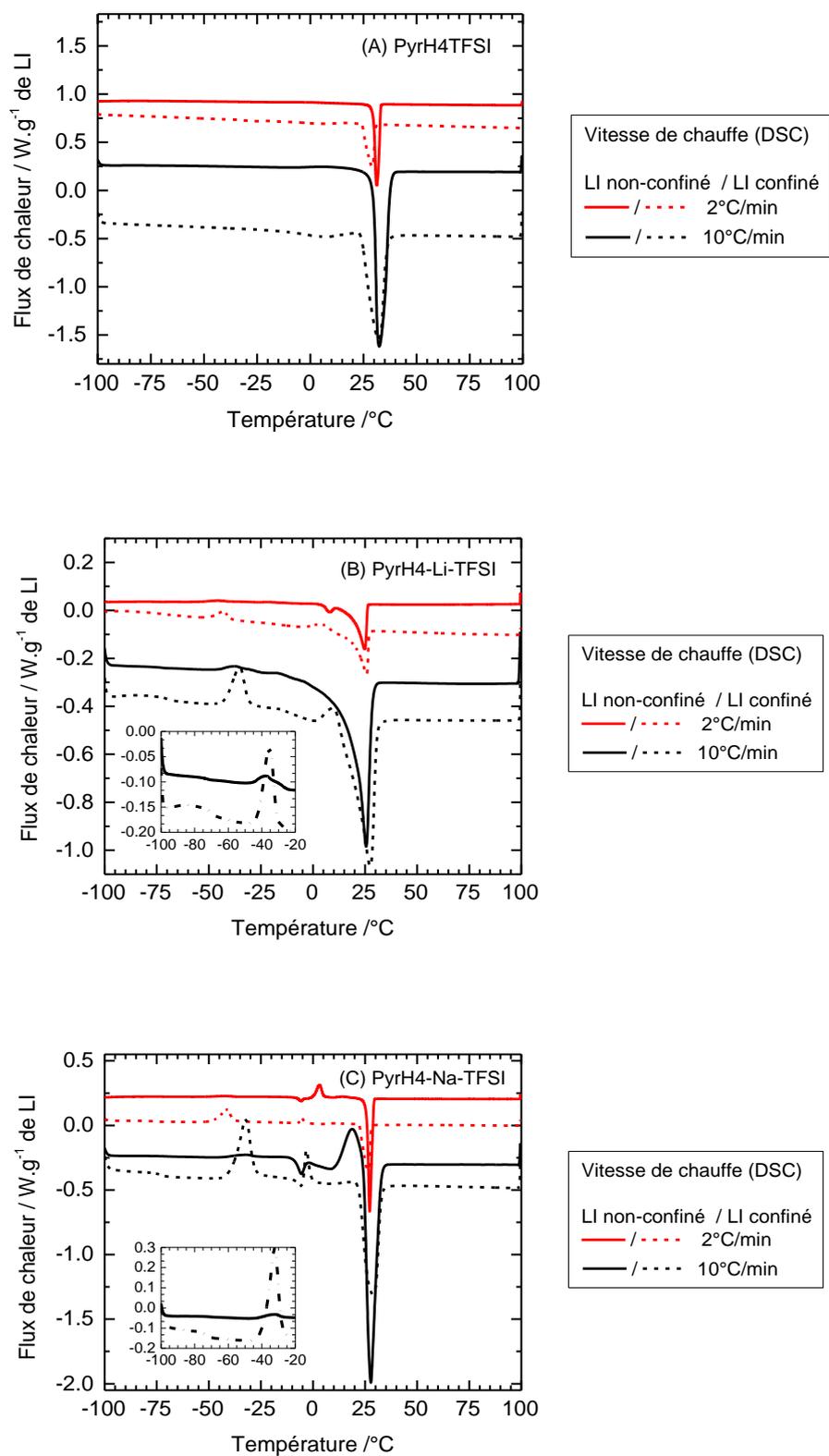
Les figures suivantes présentent les thermogrammes de différents liquides ioniques, non-confinés et confinés dans une matrice mésoporeuse dont les mésopores ont un diamètre de 11,2 nm.

## ANNEXES



**Figure A-1 :** Thermogramme de DSC pour les liquides ioniques (A) [Pyr14][TFSI] et (B) Pyr14-Li-TFSI non-confinés (trait plein) et confinés (trait en pointillé) dans une matrice de silice  $D_{meso} = 11,2$  nm.

## ANNEXES



**Figure A-2 :** Thermogramme de DSC pour les liquides ioniques (A) [PyrH4][TFSI] et (B) PyrH4-Li-TFSI, non-confinés (trait plein) et confinés (trait en pointillé) dans une matrice de silice  $D_{meso} = 11,2$  nm.

**(B) Spectroscopie d'impédance électrochimique**

La conductivité ionique des liquides ioniques et des ionogels est étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode qui permet d'étudier le transport des charges dans matériau diélectrique conducteur ionique. Elle permet d'identifier des processus électrochimiques (transport de matière, de charge, réaction chimique...) et pour notre étude, de déterminer en particulier la conductivité des espèces ioniques.

Une tension sinusoïdale de faible amplitude est appliquée aux bornes d'électrodes déposées sur le matériau et la réponse en courant est mesurée. Cette mesure est répétée sur toute une gamme de fréquences. Pour une fréquence donnée  $f$ , la tension imposée  $U(f)$  et le courant mesuré  $I(f)$  s'écrivent, sous forme complexe :

$$U(f) = U_0 e^{-i2\pi ft}$$

$$I(f) = I_0 e^{-i(2\pi ft + \varphi)}$$

Avec  $U_0$  et  $I_0$  l'amplitude de la tension et du courant et  $\varphi$  leur déphasage.

L'impédance complexe  $Z(f)$  s'obtient alors par la loi d'Ohm :

$$Z(f) = \frac{U(f)}{I(f)} = \frac{U_0}{I_0} e^{-i\varphi}$$

L'impédance complexe calculée pour chaque fréquence est tracée dans un diagramme de Nyquist, avec comme ordonnée la partie réelle de l'impédance et en abscisse l'opposé de la partie imaginaire. La Figure B-1 présente de manière schématique le circuit équivalent d'un liquide ionique ou d'un ionogel entre deux électrodes en acier inoxydable, ainsi que son impédance théorique en représentation de Nyquist. Le comportement de l'impédance du système varie avec la fréquence. A haute fréquence, un demi-cercle peut être observé. Il provient de la résistance de transfert de charge de l'échantillon ( $R_b$  sur le schéma) et d'une capacité géométrique ( $C_g$ ). En pratique, le demi-cercle n'est pas toujours observé, si la capacité est faible. A plus basse fréquence, une capacité de double couche, formée par l'accumulation des charges en surface des électrodes, se traduit par une ligne droite. Si la capacité de double couche ( $C_{dl}$ ) est purement capacitive, la droite est perpendiculaire à l'axe des réels. En pratique, cette capacité de double couche n'est pas parfaite et la droite possède une pente.<sup>[1]</sup>

La résistance du matériau (liquide ionique, ou ionogel) étudié est obtenue pour les plus hautes fréquences, au point d'intersection entre la droite tracée et l'axe des réels.

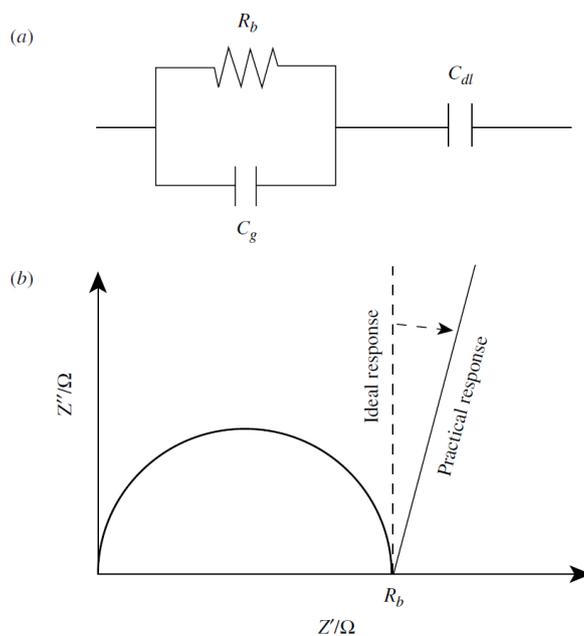
La conductivité ionique  $\sigma$  (en  $S \cdot cm^{-1}$ ) de l'échantillon peut alors être calculée, comme :

$$\sigma = \frac{1}{R_b} \frac{L}{S}$$

Avec  $R_b$  la résistance de transfert de charge (en  $\Omega$ ),  $L$  la longueur de l'échantillon (en cm) et  $S$  sa surface (en  $cm^2$ ).

## ANNEXES

Pour la mesure, les échantillons sont placés entre les deux électrodes d'une cellule électrochimique de type Swagelok. Le montage est réalisé à l'air pour les ionogels et en boîte à gant pour les liquides ioniques. Un cylindre en Téflon placé entre les électrodes est utilisé à la fois comme espaceur isolant et comme contenant pour les liquides ioniques. Une tension sinusoïdale de 7 mV est appliquée aux bornes de la cellule par un potentiostat VMP3 de BioLogic, pour des fréquences variant de 184 kHz à 100 mHz. Les mesures sont réalisées entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $90^{\circ}\text{C}$ , après une stabilisation de la température d'au moins 1h30.



**Figure B-1** : (a) Circuit équivalent pour un liquide ionique placé entre deux électrodes en acier inoxydable et (b) l'impédance correspondante en représentation de Nyquist. <sup>[1]</sup>

[1] H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, 2011.

### (C) Spectroscopie Raman

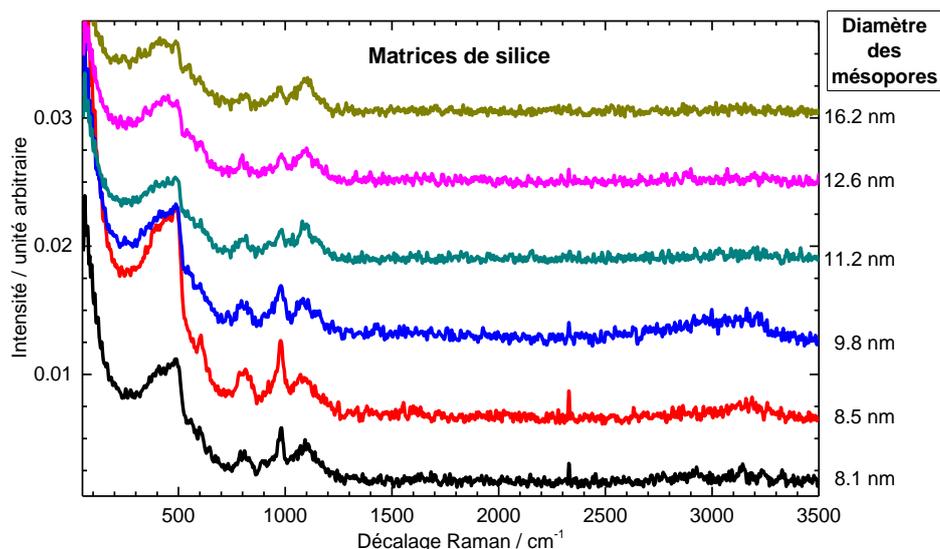
Lorsqu'un faisceau de lumière rencontre de la matière, les photons incidents peuvent être transmis, absorbés ou diffusés. Dans le cas de la diffusion, la grande majorité des photons subit une diffusion élastique, c'est-à-dire sans variation d'énergie. Il s'agit de la diffusion de Rayleigh, pour laquelle le photon diffusé conserve la même fréquence que le photon incident. S'il y a un échange d'énergie entre les photons et la matière lors de la diffusion, alors la diffusion est inélastique et on parle de diffusion Raman. Dans ce cas, la fréquence du photon diffusé diffère légèrement de celle du photon incident. Lorsque des photons interagissent de manière inélastique avec une molécule, l'écart en fréquence observé correspond à la fréquence d'un des modes de vibration actif en Raman de cette molécule. Si le photon gagne en énergie, sa longueur d'onde est décalée vers le bleu, dans ce cas on parle de Raman anti-Stokes. Si le photon perd de l'énergie, sa longueur d'onde est décalée vers le rouge et on parle de Raman Stokes. Le phénomène de diffusion Raman est mille fois moins probable que celui de la diffusion Rayleigh.

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse chimique permettant d'étudier ou d'identifier des composés à travers les modes de vibrations propres aux molécules qui les composent, en exploitant le phénomène de diffusion Raman. Cette méthode d'analyse consiste à focaliser un laser sur un échantillon, puis de filtrer et collecter la lumière diffusée de manière inélastique afin de sonder les modes de vibrations actifs en Raman, qui sont caractéristiques des molécules présentes dans l'échantillon.

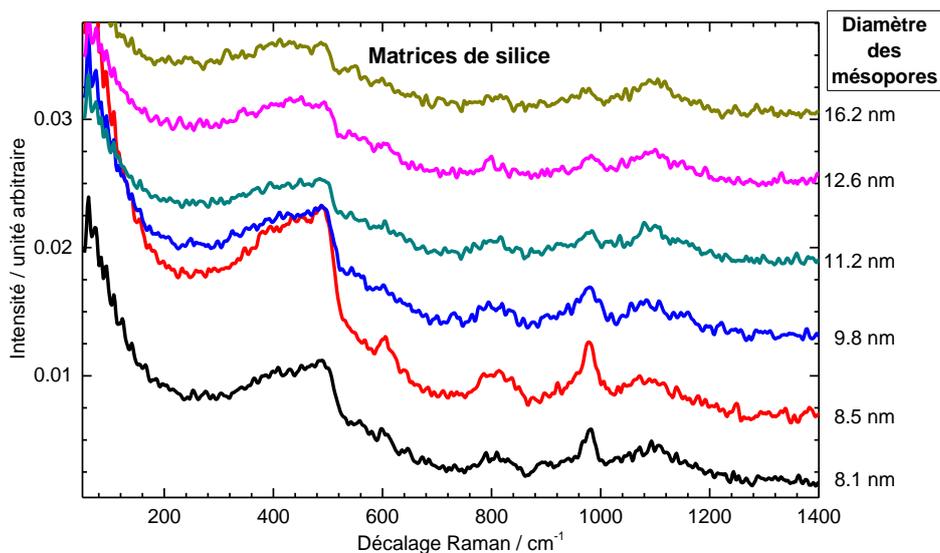
---

Les Figures C-1 et C-2 suivantes présentent les spectres Raman des différentes matrices de silice utilisées pour confiner les liquides ioniques. Le Tableau C-1 fait l'attribution des différentes bandes de vibration Raman propres à la silice.

## ANNEXES



**Figure C-1 :** Spectres Raman des différentes matrices de silice (50-3500  $\text{cm}^{-1}$ ). La bande à 2330  $\text{cm}^{-1}$  correspond à du  $\text{N}_2(\text{g})$  piégé à l'intérieur de la porosité. Les signaux de faible intensité entre 3000-3300  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à des résidus carbonés provenant du polymère (PEO) utilisé pour la synthèse des silices, qui n'a pas été dégradé en totalité lors de l'étape de calcination.



**Figure C-2 :** Spectres Raman des différentes matrices de silice, centrés sur les modes de vibrations de la silice, dans la gamme 50-1400  $\text{cm}^{-1}$

**Tableau C-1 :** Attribution des bandes de vibration Raman de la silice.

Décalage Raman / $\text{cm}^{-1}$	Mode de vibration
400-430	Déformation d'angle Si-O-Si (Q4)
490	Déformation d'angle Si-O-Si (Q3)
~800	Elongation symétrique Si-O-Si
920	Elongation Si-(OH) <sub>2</sub>
~980	Elongation Si-OH
1000-1200	Elongation asymétrique Si-O-Si







**Titre :** Liquides ioniques aprotiques et protiques : effets d'interface dans les ionogels à base de silice

**Mots clés :** Liquide ionique, ionogel, interface, lithium, Raman, BPSS

**Résumé :** L'objectif de ce travail de thèse est d'approfondir la compréhension de la physico-chimie des liquides ioniques (LIs) confinés en sondant en particulier les interactions à l'interface avec la matrice confinante. Des ionogels ont été préparés à partir de matrices de silice à porosité hiérarchique macro et mésoscopique et de deux LIs, le Pyr14 TFSI (aprotique) et le PyrH4 TFSI (protique), purs ou en présence de  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$ . Dans un premier temps, les effets macroscopiques du confinement sur les transitions de phase et la conductivité des LIs ont été étudiés. En confinement la température de fusion du Pyr14 TFSI augmente tandis que celle du PyrH4 TFSI diminue : les deux LIs ont donc des interactions différentes avec la surface de silice.

Une plus faible variation de la température de fusion en confinement en présence de  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  indique des perturbations dans les interactions avec la surface. La présence de  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  modifie également l'évolution de la conductivité des LIs en fonction de la taille des pores. Dans un second temps, les interactions entre les anions TFSI et son environnement cationique ont été étudiées par spectrométrie Raman. Après décomposition des spectres, deux tendances sont observées : (i) la coordination de  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  est abaissée par le confinement et ce plus fortement en présence de cations Pyr14 qu'en présence de cations PyrH4 et (ii) la population de TFSI en conformation cis augmente lorsque la taille des mésopores de la matrice confinante diminue.

**Title :** Aprotic and protic ionic liquids : interface effects in silica-based ionogels

**Keywords :** Ionic liquid, ionogel, interface, lithium, Raman, BPSS

**Abstract :** The aim of this thesis work is to deepen understanding of the physico-chemistry of confined ionic liquids (ILs) by probing in particular the interactions at the interface with the confining matrix. Ionogels were prepared from silica matrices with macro and mesoscopic hierarchical porosity and two ILs, Pyr14 TFSI (aprotic) and PyrH4 TFSI (protic), pure or with  $\text{Li}^+$  or  $\text{Na}^+$ . First, the macroscopic effects of confinement on phase transitions and the conductivity of ILs were analyzed. The melting temperature of Pyr14 TFSI increases by confinement, while that of PyrH4 TFSI decreases : the two ILs have therefore different interactions with the silica surface.

A smaller variation in the melting temperature in confinement in the presence of  $\text{Li}^+$  and  $\text{Na}^+$  indicates disturbances in interactions with the surface. The presence of  $\text{Li}^+$  and  $\text{Na}^+$  also modifies the evolution of the conductivity of ILs depending on mesopore size. In a second step, the interactions between the TFSI anions and its cationic environment were studied by Raman spectrometry. After decomposition of the spectra, two trends are observed: (i) the coordination of  $\text{Li}^+$  and  $\text{Na}^+$  is lowered by confinement and this more strongly in the presence of Pyr14 cations than in the presence of PyrH4 cations and (ii) the TFSI population in cis conformation increases when the mesopore size of the confining matrix decreases.