

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
ET
UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

ÉLECTROLYTES AQUEUX CONCENTRÉS POUR
APPLICATIONS ÉLECTROCHIMIQUES

THÈSE
PRÉSENTÉE EN COTUTELLE
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN CHIMIE

PAR
MARION MAFFRE

FÉVRIER 2021

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.10-2015). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physicochimie des matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard 459

Unité de recherche Institut Charles Gerhardt de Montpellier
Équipe Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Énergie

En partenariat international avec l'Université du Québec à Montréal, CANADA

Électrolytes aqueux concentrés pour applications électrochimiques

Présentée par Marion MAFFRE

Le 15 décembre 2020

Sous la direction de Frédéric FAVIER, Daniel BÉLANGER
et Olivier FONTAINE

Devant le jury composé de

M. Alexandre PONROUCH, Enseignant Chercheur, Institut de Sciences des Matériaux à Barcelone	Rapporteur
M. François TRAN-VAN, Enseignant Chercheur, Université de Tours	Rapporteur
M. Joshua BYERS, Enseignant Chercheur, Université du Québec à Montréal	Examineur
Mme. Sophie TINGRY, Directrice de recherche, Institut Européen des Membranes de Montpellier	Examineur
M. Steven LE VOT, Maître de conférences, Université de Montpellier	Invité
M. Frédéric FAVIER, Directeur de recherche, Institut Charles Gerhardt de Montpellier	Directeur de these
M. Daniel BÉLANGER, Directeur de thèse, Université du Québec à Montréal	Directeur de thèse
M. Olivier FONTAINE, Maître de conférences, Université de Montpellier	Co-directeur de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein de l'université du Québec à Montréal et de l'équipe Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Énergie (AIME) de l'institut Charles Gerhardt de Montpellier.

Mes premiers sincères remerciements s'adressent à mes directeurs de thèse Olivier Fontaine, Daniel Bélanger et Frédéric Favier. Sans eux la réalisation de cette thèse n'aurait pu se faire. Ainsi merci de m'avoir donné cette opportunité et de m'avoir guidé. Je tiens à apporter une mention particulière à Olivier Fontaine pour sa participation très active, son implication, sa bienveillance et son soutien. Je remercie également Steven Le Vot pour sa disponibilité et ses échanges. Il a été pour moi un réel plaisir de réaliser cette thèse avec votre accompagnement.

Je présente également mes sincères remerciements aux membres du jury. Merci à Alexandre Ponrouch et François Tran-Van d'avoir rapporté ces travaux de thèses ainsi qu'à Sophie Tingry et Joshua Byers de les avoirs examinés.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont apporté une contribution à ce travail. Stefan Freunberger de l'université technique de Graz ainsi que Roza Bouchal et Niklas Lindahl de l'université technologique de Chalmers.

Au cours de cette thèse j'ai eu la chance de rencontrer des personnes formidables aussi bien à Montréal qu'à Montpellier. Bien plus que de simple connaissance de bureau, merci à Sam, Audrey, Soumia, Nicolas, Mathieu, Ismahan, Roza, Charlotte et Léa. Il serait trop long de raconter ce que chacun d'entre vous m'a apporté par conséquent je vais juste mentionner un énorme merci à vous tous pour ces moments d'échange.

Pour finir mes derniers et plus chaleureux remerciements s'adressent à ma famille. Merci à mes parents, mes grands-parents, mes frères, mes belles sœurs, mon filleul et également mon copain Thibault. Merci de me supporter et d'être un soutien sans failles en toute occasion. Vos encouragements sont un réel moteur dans ce que j'entreprends. C'est pourquoi j'aimerais vous dédier ce manuscrit.

Bonne lecture.

Sommaire

Glossaire.....	v
Introduction	1
Chapitre 1 : Etude bibliographique des conséquences de l'hyperconcentration en sel sur les propriétés des électrolytes « water in salt ».....	5
1.1. Introduction	7
1.2. Les propriétés physico-chimiques des électrolytes SIW vs. WIS	9
1.2.1. La modification de la sphère de solvatation des ions en solution	9
1.2.2. Le changement des propriétés de transport	11
1.3. L'augmentation de la stabilité électrochimique de l'eau	13
1.4. Le décalage des potentiels des réactions de l'eau selon l'équation de Nernst	13
1.5. Une interphase électrode/électrolyte WIS particulière	16
1.5.1. L'interface à l'électrode positive : la double couche électrochimique	16
1.5.2. L'interface à l'électrode négative : la formation d'un film de passivation	18
1.5.2.1. La réduction du sel avant la réduction de l'eau	18
1.5.2.2. La décomposition du sel	20
1.5.2.3. La précipitation du sel	22
1.6. Conclusion	25
1.7. Références.....	29

Chapitre 2 : La théorie de Debye-Hückel : un outil pour caractériser les électrolytes concentrés 33

2.1.	Introduction	35
2.2.	La structure de la sphère de solvation du lithium en lien avec la proportion d'eau libre	37
2.2.1.	Détermination de la concentration en sel et en eau	37
2.2.2.	Les deux populations d'eau : l'eau libre et l'eau liées aux ions	38
2.2.3.	La distance entre les ions impacté par la concentration en sel	40
2.3.	L'activité : des concepts à l'application aux électrolytes WIS	42
2.3.1.	Expression de l'activité de l'eau	44
2.3.2.	L'activité de l'eau dépendante de la concentration en sel	45
2.4.	Les conséquences de la variation de l'activité de l'eau	48
2.4.1.	La constante d'équilibre influencée par l'activité de l'eau	48
2.4.2.	Le potentiel d'oxydation et de réduction de l'eau impacté par l'activité de l'eau	50
2.5.	Conclusion	52
2.6.	Annexes.....	53
2.7.	Références.....	60

Chapitre 3 : La théorie de Butler-Volmer limitée pour expliquer le décalage du potentiel d'oxydation de l'eau dans les électrolytes aqueux à base de LiTFSI..... 63

3.1.	Introduction	65
3.2.	Etude expérimentale : le décalage du potentiel d'oxydation de l'eau.....	67

3.2.1.	Augmentation de la stabilité électrochimique de l'eau	67
3.2.2.	Le matériau d'électrode : un paramètre du décalage du potentiel d'oxydation de l'eau.....	75
3.2.2.1.	L'oxydation de l'électrode	75
3.2.2.2.	La cinétique associée à la nature de l'électrode	79
3.3.	Corrélation thermodynamique et expérimentale	80
3.4.	La théorie de Butler-Volmer appliquée aux électrolytes WIS	81
3.4.1.	Variation des paramètres influençant l'équation de Butler-Volmer.....	81
3.4.1.1.	Les paramètres explicites de l'équation de Butler-Volmer.....	81
3.4.1.2.	Le taux de couverture de l'électrode : un paramètre implicite à l'équation de Butler-Volmer	84
3.4.2.	Comparaison entre la théorie de Butler-Volmer et l'expérience	87
3.4.3.	Comparaison entre la théorie de Butler-Volmer ajustée et l'expérience.....	88
3.4.3.1.	Les courbes de Tafel	88
3.4.3.1.	Les courbes de Tafel insuffisantes pour prévoir les paramètres de l'équation de Butler-Volmer dans les électrolytes WIS	91
3.4.4.	Les limites de la théorie de Butler-Volmer.....	93
3.5.	Conclusion	95
3.6.	Annexes.....	97
3.6.	Références.....	122

Chapitre 4 : Les facteurs responsables du décalage du potentiel d'oxydation de l'eau et la difficulté de caractériser les systèmes électrode/électrolyte WIS..... 127

4.1.	Introduction	129
4.2.	Etude électrochimique des processus redox en potentiels positifs	129

4.2.1.	Electrode tournante disque-anneau : une technique limitée mais capable de mettre en évidence la formation d'un film	130
4.2.2.	Spectrométrie de masse couplée à l'électrochimie : un moyen de confirmer que l'oxydation n'est pas la seule réaction en potentiels positifs.....	135
4.3.	La difficulté de confirmer la présence d'un film en potentiels positifs....	139
4.3.1.	La microbalance à cristal de quartz : un outil limité par la viscosité des solution WIS.....	139
4.3.1.1.	La variation de la fréquence de résonance de l'électrode	140
4.3.1.2.	Détermination du profil de viscosité.....	141
4.3.1.3.	La contribution de la viscosité sur le gain de masse.....	143
4.3.2.	Spectroscopie infra-rouge in-situ : une analyse qualitative.....	145
4.4.	La difficulté de caractériser le film formé.....	148
4.4.1.	Caractérisation par spectrométrie XPS	148
4.4.2.	Les processus de formation du film.....	150
4.4.2.1.	La précipitation du sel.....	150
4.4.2.2.	La décomposition du sel par réaction chimique	152
4.4.2.2.	La décomposition du sel par son oxydation.....	153
4.5.	Conclusion	153
4.6.	Annexes.....	156
4.7.	Références.....	169
	Conclusion.....	173
	Résumé	175

Glossaire

Acronymes

A^{y-}	Anion
Au	Or
BV	Butler-Volmer
C^{z+}	Cation
CV	Voltamétrie cyclique
DEMS	Spectrométrie de masse couplée à l'électrochimie
EQCM	Microbalance à cristal de quartz
GC	Carbone vitreux
HER	Réaction d'évolution d'hydrogène
OER	Réaction d'évolution d'oxygène
Pt	Platine
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
RMN	Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire
RRDE	Électrode tournante disque-anneau
SIW	Électrolyte « Salt-in-Water »
WIS	Électrolyte « Water-in-Salt »
XPS	Spectrométrie photoélectronique induit par rayon X
IR	Spectroscopie infra-rouge

Symboles

a_i	Activité de l'espèce i	
A	Surface active du quartz	cm^2
A_{DH}	Paramètre de Debye-Hückel	$\text{kg}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}$
A_r	Surface réelle de l'électrode	cm^2
A_T	Surface totale de l'électrode	cm^2
A_{TFSI}	Surface occupée par les ions TFSI ⁻	cm^2
B_{DH}	Paramètre de Debye-Hückel	$\text{kg}^{1/2}.\text{nm}^{-1}.\text{mol}^{-1/2}$
B	Surface accessible du quartz	cm^2
C_{bulk}	Concentration en solution	$\text{mol}.\text{m}^{-3}$
C_i	Concentration de l'espèce i	$\text{mol}.\text{L}^{-1}$
C_{red}	Concentration en réducteur	$\text{mol}.\text{cm}^{-3}$
d	Densité de la solution électrolytique	$\text{g}.\text{mL}^{-1}$
d_{ion}	Distance minimale entre deux ions	nm
D_i	Coefficient de diffusion de l'espèce i	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
e_0	Charge fondamentale	$1,602177.10^{-19} \text{ C}$
E	Potentiel appliqué	V vs. Ref
E^0	Potentiel d'équilibre	V vs. Ref
$E_{Ox/Red}$	Potentiel redox du couple Ox/Red	V vs. Ref
$E_{Ox/Red}^0$	Potentiel standard du couple Ox/Red	V vs. Ref
E_{OER}	Potentiel d'oxydation de l'eau	V vs. Ref
E_{HER}	Potentiel de réduction de l'eau	V vs. Ref
f	Vitesse angulaire	rpm

f_0	Fréquence fondamentale du quartz dans l'air	8971739 Hz
f'_0	Fréquence fondamentale du quartz en solution	8907680 Hz
Δf_m	Variation de la fréquence issue de la variation de la masse à la surface de l'électrode	Hz
$\Delta f_{\eta d}$	Variation de la fréquence de l'électrode dans un liquide par rapport à celle de l'air	Hz
$\Delta f'_{\eta d}$	Variation de la fréquence de l'électrode dans un liquide issue d'un changement de viscosité	Hz
F	Constante de Faraday	$9,64853.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$
F_{GAZ}	Flux des gaz	mol.min^{-1}
I_{e^-}	Courant faradique	A
I_{ANNEAU}	Densité de courant à l'anneau	A.cm^{-2}
I_{DISQUE}	Densité de courant au disque	A.cm^{-2}
I_{GAZ}	Courant équivalent de gaz	A
J	Densité de courant	A.cm^{-2}
J_{OER}	Densité de courant de l'oxydation de l'eau	A.cm^{-2}
k	Constante de Boltzmann	$1,380658.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
k_{OER}^0	Constante cinétique standard relative à l'OER	m.s^{-1}
K_{eq}	Constante d'équilibre	
m_{H_2O}	Molalité en H ₂ O	mol. kg^{-1}
m_{LiTFSI}	Molalité en LiTFSI	mol. kg^{-1}
m_{TOT}	Masse totale de la solution	g
Δm	Variation de la masse déposé	Kg
n'	Ordre harmonique	1

n	Nombre d'électron	
n_{OER}	Nombre d'électron de la réaction d'OER	
n_{HER}	Nombre d'électron de la réaction d'HER	
n_i	Mole de l'espèce i	mol
N_a	Nombre d'Avogadro	$6.022140910^{23} \text{ mol}^{-1}$
N_0	Efficacité de collecte	
Q	Charge relative nombre de mole consommé	C
Re	Nombre de Reynolds	
R_{ex}	Rayon externe du corp de l'électrode	m
r_i	Rayon non solvaté de l'espèce i	nm
R_i	Rayon solvaté de l'espèce i	nm
s	Nombre de molécules de solvant libre	
s'	Nombre de molécules de solvant qui solvatent les cations	
s''	Nombre de molécules de solvant qui solvatent les anions	
S	Solvant	
S	Surface de l'électrode	m^2
S_{TFSI}	Surface d'un anion TFSI	m^2
T	Température	K
x	Nombre d'anion TFSI à la surface du quartz	
X	Facteur pré-exponentielle de l'équation de Butler-Volmer	
X_i	Fraction molaire de l'espèce i	
Y	Facteur pré-exponentielle de l'équation de Butler-Volmer	
Z	Facteur pré-exponentielle de l'équation de Butler-Volmer	

Symboles grecs

ε_0	Permittivité du vide	$8,854188.10^{-12} \text{ C}^2.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-2}$
ε_s	Permittivité du milieu	$\text{C}^2.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-2}$
ν	Coefficient stoechiométrique	
η	Viscosité dynamique	$\text{Pa}.\text{s}^{-1}$
$\Delta(\eta \cdot d)$	Variation de la viscosité et de la densité en solution	
ν	Viscosité cinématique	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
ρ_{sol}	Masse volumique de la solution	$\text{kg}.\text{m}^{-3}$
ρ_{H_2O}	Masse volumique de l'eau	$998,29 \text{ kg}.\text{m}^{-3}$, à 25°C
ρ_q	Masse volumique du quartz	$2,648.10^3 \text{ kg}.\text{m}^{-3}$
μ_q	Module de cisaillement du quartz	$2,947*10^{10} \text{ kg}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-2}$
γ_i	Coefficient d'activité de l'espèce i	
η	Surtension	V vs. Ref
$\tilde{\nu}$	Mode d'étirement de la liaison	
δ	Mode de déformation angulaire	
φ	Paramètre d'ajustement	
φ'	Paramètre d'ajustement	
ω	Vitesse angulaire de l'électrode	$\text{Rad}.\text{s}^{-1}$
δ	Épaisseur de la couche de diffusion stationnaire	m
α	Coefficient de transfert de charge	
θ	Taux de couverture de l'électrode	
σ_i	Conductivité ionique de l'espèce i	$\text{S}.\text{m}^{-1}$

λ_i	Conductivité molaire ionique de l'espèce i	S. m ² .mol ⁻¹
-------------	--	--------------------------------------

Molécules

H ₂	Dihydrogène
----------------	-------------

LiTFSI	Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide de lithium
--------	--

O ₂	Dioxygène
----------------	-----------

CO	Monoxyde de carbone
----	---------------------

CO ₂	Dioxyde de carbone
-----------------	--------------------

Introduction : problématiques associées aux électrolytes WIS

Les électrolytes correspondent à l'élément central des batteries et des supercondensateurs, leur rôle est de conduire les ions. En 2013, il a été proposé la notation d'électrolyte « salt-in-solvent » et « solvent-in-salt » [1]. Un électrolyte « salt-in-solvent » correspond à un électrolyte classique dilué. Tandis qu'un électrolyte « solvent-in-salt » réfère à un électrolyte concentré dans lequel la quantité de sel devient supérieure à celle du solvant, en masse et en volume [1, 2]. Cette caractéristique leur confère une identité et des propriétés propres.

Lorsque le solvant est l'eau, l'électrolyte est nommé « salt-in-water » (SIW) ou « water-in-salt » (WIS). Les électrolytes WIS suscitent un grand intérêt pour le développement de batteries rechargeables aqueuses et de supercondensateurs aqueux [2-5]. Pour cause, ils permettent d'augmenter la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau, thermodynamiquement limitée à 1,23 V [5-13]. Cette augmentation est rendue possible par le déplacement des potentiels d'évolution de l'hydrogène (HER) et de l'oxygène (OER). Deux phénomènes sont reconnus responsables de ses décalages lorsque la concentration en sel augmente. Le premier correspond à la diminution de la quantité d'eau libre en solution lorsque la concentration en sel augmente [14]. Le second est associé à la modification de l'interface électrode/électrolyte à des potentiels élevés, dans les électrolytes WIS. À l'électrode négative, le décalage du potentiel de la HER est attribué à la formation d'une interphase électrolyte solide « en anglais, solid-electrolyte-interphase » (SEI) [1, 6, 15]. Tandis que le décalage du potentiel d'OER à l'électrode positive est corrélé à la formation d'une double couche électrochimique [9, 16].

De façon à introduire les électrolytes WIS, le Chapitre 1 aborde l'état de l'art associé à ses électrolytes. Il se concentre sur l'effet de la concentration en sel sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des solutions aqueuses. Ce chapitre a pour rôle d'identifier les propriétés particulières des électrolytes concentrés en raison de la forte concentration en sel.

Le Chapitre 2 se focalise sur la contribution de la diminution de la quantité d'eau en solution sur le décalage des potentiels des réactions de l'eau. En raison de la forte concentration en eau des électrolytes SIW, l'activité de l'eau est assimilée à un facteur de dilution infini. Elle est donc considérée égale à un. Ceci n'est plus le cas pour les électrolytes WIS définis par de faibles concentrations en eau. Conformément à l'équation de Nernst l'activité de l'eau influence les potentiels d'OER et d'HER. Ainsi, en déterminant l'activité de l'eau en fonction de la concentration en sel il sera possible de savoir comment elle influence la valeur à laquelle l'eau se réduit ou s'oxyde.

Des études [12, 14] ont reporté un décalage du potentiel d'OER plus important que celui d'HER. Une conséquence de ceci est que les processus en potentiels positifs sont d'autant plus efficaces pour bloquer l'accès des molécules d'eau à la surface de l'électrode que la SEI formée en potentiels négatifs. Ainsi une éventuelle contribution supplémentaire au décalage du potentiel d'OER est investie théoriquement dans le Chapitre 3. Le but est de déterminer si la diminution de l'activité de l'eau et la double couche électrochimique suffisent à expliquer le décalage du potentiel d'OER. De façon à atteindre cet objectif l'équation de Butler-Volmer sera employée.

Les électrolytes WIS sont apparentés à une nouvelle classe d'électrolyte. Ils ont des comportements différents des électrolytes SIW. Il est important de déterminer si l'hyperconcentration en sel engendre des difficultés de caractérisation particulières. Le chapitre 4 se focalise sur la détermination expérimentale des facteurs responsables du décalage du potentiel d'OER tout comme les éventuelles difficultés et limites des méthodes de caractérisation associées à la forte concentration en sel des électrolytes WIS.

Références

1. Suo, L., et al., *“Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries*. Science, 2015. **350**(6263): p. 938-943.
2. Lannelongue, P., et al., *“Water-in-Salt” for Supercapacitors: A Compromise between Voltage, Power Density, Energy Density and Stability*. Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(3): p. A657-A663.
3. Sun, W., et al., *“Water-in-Salt” electrolyte enabled LiMn₂O₄/TiS₂ Lithium-ion batteries*. Electrochemistry Communications, 2017. **82**: p. 71-74.
4. Suo, L., et al., *A new class of Solvent-in-Salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries*. Nature Communications, 2013. **4**: p. 1481.
5. Yamada, Y. and A. Yamada, *Review—Superconcentrated Electrolytes for Lithium Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2015. **162**: p. A2406-A2423.
6. Dubouis, N., et al., *The role of hydrogen evolution reaction on the solid electrolyte interphase formation mechanism for “Water-in-Salt” electrolytes*. Energy & Environmental Science, 2018. **11**.
7. Zheng, J., et al., *Research Progress towards Understanding the Unique Interfaces between Concentrated Electrolytes and Electrodes for Energy Storage Applications*. Advanced Science, 2017. **4**(8): p. 1700032.
8. Suo, L., et al., *How Solid-Electrolyte Interphase Forms in Aqueous Electrolytes*. Journal of the American Chemical Society, 2017. **139**(51): p. 18670-18680.
9. Vatamanu, J. and O. Borodin, *Ramifications of Water-in-Salt Interfacial Structure at Charged Electrodes for Electrolyte Electrochemical Stability*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017. **8**(18): p. 4362-4367.
10. Yang, C., et al., *4.0 V Aqueous Li-Ion Batteries*. Joule, 2017. **1**(1): p. 122-132.
11. Yamada, Y. and A. Yamada, *Superconcentrated Electrolytes to Create New Interfacial Chemistry in Non-aqueous and Aqueous Rechargeable Batteries*. Chemistry Letters, 2017. **46**(8): p. 1056-1064.
12. Coustan, L., G. Shul, and D. Bélanger, *Electrochemical behavior of platinum, gold and glassy carbon electrodes in water-in-salt electrolyte*. 2017. Vol. 77: p. 89-92.
13. Coustan, L., K. Zaghib, and D. Bélanger, *New insight in the electrochemical behaviour of stainless steel electrode in water-in-salt electrolyte*. Journal of Power Sources, 2018. **399**: p. 299-303.

14. Yokoyama, Y., et al., *Origin of the Electrochemical Stability of Aqueous Concentrated Electrolyte Solutions*. Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(14): p. A3299-A3303.
15. Bouchal, R., et al., *Competitive salt precipitation/ dissolution during free-water reduction in water-in-salt electrolyte*. Angewandte Chemie International Edition, 2020. **3** : p. 397–401.
16. McEldrew, M., et al., *Theory of The Double Layer in Water-in-Salt Electrolytes*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018. **9**: p. 5840–5846.

Chapitre 1

Etude bibliographique des conséquences de l'hyperconcentration en sel sur les propriétés des électrolytes « water in salt »

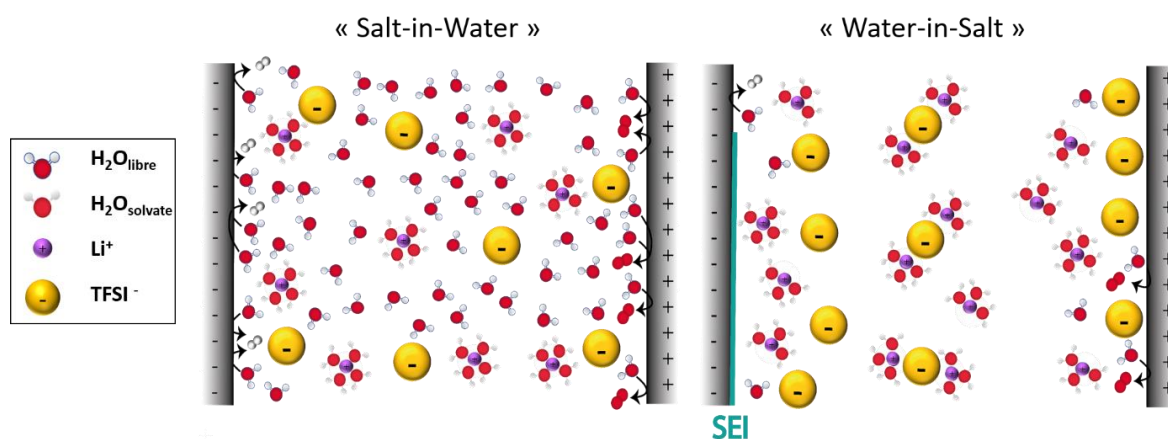


Illustration de la modification de la solution électrolytique et de l'interface électrode/électrolyte lors d'un passage d'une solution diluée « Salt-in-Water » à concentrée « Water-in-Salt ».

Table des matières

1.1. Introduction.....	7
1.2. Les propriétés physico-chimiques des électrolytes SIW vs. WIS	9
1.2.1. La modification de la sphère de solvation des ions.....	9
1.2.2. Le changement des propriétés de transport	11
1.3. L'augmentation de la stabilité électrochimique de l'eau	13
1.4. Le décalage des potentiels des réactions de l'eau selon l'équation de Nernst	15
1.5. Une interface électrode / électrolyte WIS particulière	16
1.5.1. L'interface à l'électrode positive : la double couche électrochimique	16
1.5.2. L'interface à l'électrode négative : la formation d'un film de passivation	18
1.5.2.1. La réduction du sel avant la réduction de l'eau.....	18
1.5.2.2. La décomposition du sel.....	20
1.5.2.3. La précipitation du sel.....	22
1.6. Conclusion	25
1.7. Références.....	29

1.1. Introduction

Les électrolytes « solvent-in-salt » sont des électrolytes concentrés dans lesquels la quantité de sel est supérieure à celle du solvant, en masse et en volume. En conséquence, ils possèdent une identité et des propriétés propres [1, 2]. Le solvant peut être non aqueux [3-6] ou aqueux [1, 7, 8]. Les électrolytes concentrés aqueux nommés électrolytes « water-in-salt » (WIS) sont particulièrement attrayants contrairement à leurs homologues non aqueux. Ceci provient du fait que l'eau n'est ni toxique, ni inflammable [3, 4]. Ainsi ils répondent au besoin de substituer les solvants organiques [1, 9] et ouvrent une nouvelle voie vers le développement de dispositifs de stockage d'énergie aqueux plus sûrs [7, 10]. En effet, les électrolytes WIS suscitent présentement un grand intérêt pour le développement de batteries rechargeables aqueuses (Li-ion [1, 5, 6, 11, 12], K-ion [13], Na-ion [14] et Mg-ion [15]) tout comme pour les supercondensateurs aqueux [2, 16, 17].

La hausse de la concentration en sel permet d'augmenter la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau à environ $\sim 3-4$ V [11] alors qu'elle est thermodynamiquement limitée à 1,23 V [9]. Ceci est rendu possible par le déplacement des potentiels d'évolution de l'hydrogène (HER, Eq. 1) et de l'oxygène (OER, Eq. 2).



Deux phénomènes permettent d'expliquer ce décalage en potentiel dans les électrolytes aqueux concentrés. Le premier correspond à la diminution de la quantité d'eau libre en solution lorsque la concentration en sel augmente [18]. Le second est la modification de l'interface électrode/électrolyte à des potentiels élevés, dans les électrolytes WIS [1, 11, 19-23].

Le sel le plus employé dans les électrolytes WIS est le bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de lithium (LiTFSI) [1, 2, 5, 6, 8, 11, 12, 19-29]. Sa structure est illustrée à la figure 1A. La présence de groupements fluorés lui confère un caractère hydrophobe. Le LiTFSI est caractérisé par une solubilité élevée dans l'eau ainsi qu'une haute stabilité face à l'hydrolyse de l'eau [30]. De plus l'anion TFSI⁻ possède une grande délocalisation de charge [31].

La charge négative portée par cet anion peut être délocalisée sur l'azote et les 4 atomes d'oxygène de l'ion [32]. La figure 1B illustre la délocalisation de la charge négative de l'azote sur les atomes d'oxygène de l'ion. Cette propriété favorise la dissociation du sel [31, 33, 34]. Ceci est dû au fait que la forte délocalisation de l'anion entraîne des interactions coulombiques relativement faibles entre les cations Li^+ et l'anion TFSI^- [35].

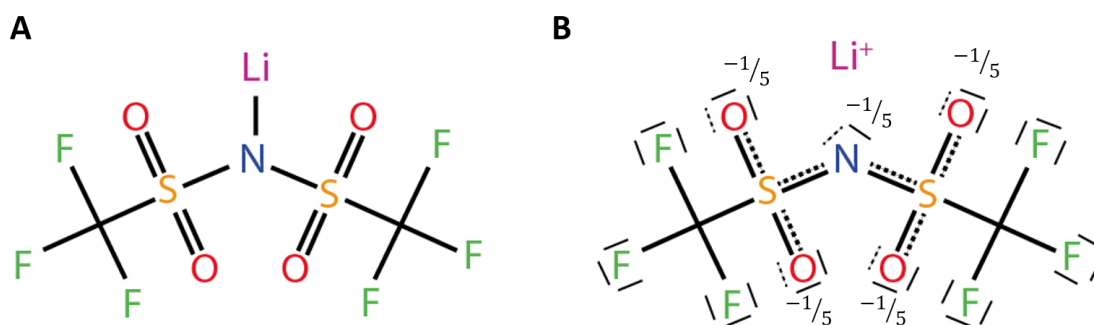


Figure 1: Représentation : (A) du bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de lithium et (B) des possibilités de délocalisation de charge de l'anion TFSI.

Une solution électrolytique à base de LiTFSI est considérée de SIW pour des molalités comprises entre 0 et 5 molale [1, 2]. La molalité, exprimée en molale (noté m), correspond au nombre de moles de sel par kg de solvant. Au-delà de 5 m la solution est assimilée à un électrolyte WIS. De plus la molalité maximum est de 21 molale (donc 21 moles de LiTFSI pour 1 kg d'eau), à température ambiante (25°C) [36].

La hausse de la concentration en sel entraîne une modification considérable de la structure du liquide et de l'interface électrode/électrolyte [1]. Dans ce chapitre ces deux phénomènes seront présentés. Avant d'aborder l'effet de la concentration en sel sur les propriétés électrochimiques des solutions aqueuses, l'effet de la diminution de la concentration en eau sur les propriétés physico-chimiques des électrolytes sera présenté.

1.2. Les propriétés physico-chimiques des électrolytes SIW vs. WIS

Augmenter la concentration en sel engendre une diminution de la quantité relative d'eau en solution. Une conséquence directe de ceci est une modification de la structure de la solution donc de ses propriétés.

1.2.1. La modification de la sphère de solvation des ions

Les électrolytes aqueux sont composés de deux populations d'eau. Des molécules d'eau qui solvatent les ions et des molécules d'eau dites libres. Les molécules d'eau qui solvatent les ions sont des molécules qui ont perdu leur liberté de mouvement et qui se déplacent en solution avec l'ion qu'elles solvatent [37]. À l'inverse, les molécules d'eau libres correspondent aux molécules d'eau non employées à solvater les ions.

Pour les solutions aqueuses diluées à base de LiTFSI (< 5 m LiTFSI, H_2O) les cations lithium ont une sphère de solvation complète c'est-à-dire que le nombre de molécules d'eau en solution est suffisant pour dissocier et solvater les ions, figure 2A [1, 6, 22, 27]. Dans ce cas, la population majoritaire en solution correspond aux molécules d'eau libres et la première sphère de solvation d'un cation lithium est composée de 4 molécules d'eau [1, 25, 38, 39]. Ceci n'est plus le cas pour les électrolytes WIS. Les molécules d'eau libres deviennent la population minoritaire. En conséquence la solvation des ions lithium devient insuffisante [1, 22, 25, 27]. Les ions lithium sont sous hydratés, ils possèdent alors moins de 4 molécules d'eau dans leur première sphère de solvation.

Suo *et al.*, [1] ont mis en évidence, par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire de l'oxygène (RMN ^{17}O), le changement des interactions en solution avec la hausse de la concentration en sel. La figure 2B montre les spectres RMN ^{17}O de l'eau et de différents électrolytes : 1, 5, 10, 21 m LiTFSI.

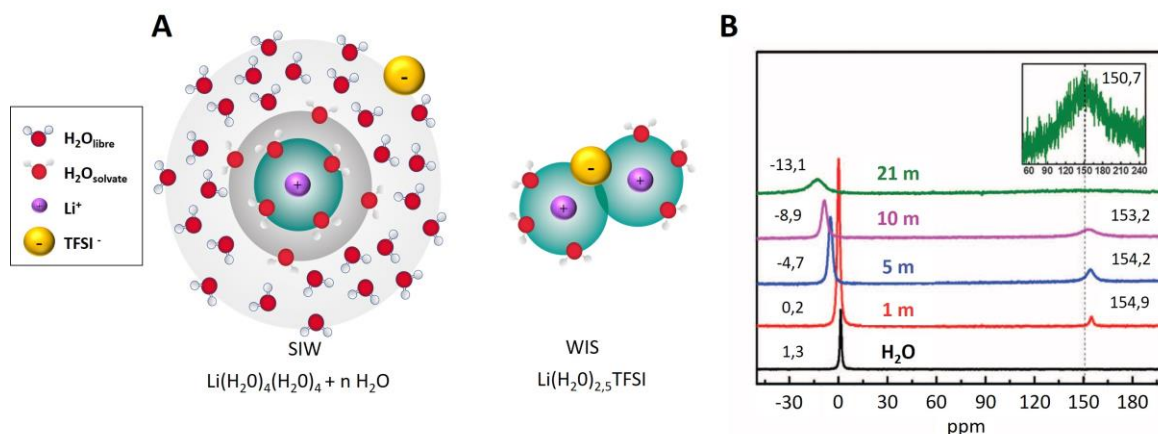


Figure 2 : (A) Effet de la concentration en sel sur la sphère de solvation des ions lithium lors du passage d'une solution SIW à WIS. (B) Spectre de résonance magnétique nucléaire de l'oxygène 17 (RMN ¹⁷O). Reproduction de l'article de Suo *et al.*, [1].

La figure 2B révèle la présence d'une bande à 1,3 ppm sur le spectre RMN ¹⁷O de l'eau. Elle correspond à l'oxygène de l'eau. Cette bande est décalée vers des valeurs plus négatives lorsque la concentration en sel augmente. Ceci indique que le spectre RMN ¹⁷O de l'eau est affecté par la concentration en sel et traduit un renforcement des interactions entre l'eau et les cations. De plus la figure 2B indique une bande à 154,9 ppm pour 1 m LiTFSI. Elle est assimilée à l'oxygène du sel. Cette bande est peu sensible à la concentration en sel pour des molalités inférieures à 10. Ensuite pour 21 m LiTFSI, le signal du spectre à résonance magnétique nucléaire de l'oxygène du TFSI est décalé. Ceci indique que pour des molalités inférieures à 10 la solution est composée de suffisamment de molécules d'eau pour solvater les ions lithium. L'oxygène du TFSI ne se coordonne pas directement avec les cations lithium. Pour des molalités supérieures ce n'est plus le cas. Le nombre de molécules d'eau en solution devient insuffisant pour dissocier efficacement les ions. Il se développe alors des interactions entre les cations lithium et les anions TFSI.

Ainsi dans les électrolytes WIS, les cations lithium sont sous-hydratés. Les molécules d'eau manquantes sont alors remplacées par les atomes d'oxygène des anions TFSI [25]. En raison du caractère hydrophobe des anions TFSI, la probabilité de trouver une molécule d'eau autour de ses anions est faible. Ainsi, plus il y a d'atomes d'oxygène des anions TFSI impliqués dans la première sphère de solvation du lithium, moins il y a des molécules d'eau dans cette sphère de solvation. De ce fait il existe une compétition entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène des anions TFSI pour participer à la première sphère de solvation des cations lithium [1, 5, 25].

Pour conclure, la hausse de la concentration en sel engendre une diminution de la quantité de molécules de solvant libres et conduit à un changement de la solvation des ions lithium. Les interactions entre l'eau et les cations sont renforcées [1, 22] et des interactions entre les cations et les anions se développent [5].

1.2.2. Le changement des propriétés de transport

Les propriétés de transport des espèces en solution pourraient se trouver modifiées dans les électrolytes WIS en raison de l'augmentation de la concentration en sel. La fonction principale d'un électrolyte dans une cellule électrochimique est d'assurer la circulation du courant par le transport des ions en solution. Il est donc essentiel que l'électrolyte possède une bonne conductivité ionique. En lien avec ceci il est important qu'il ait une viscosité relativement faible pour favoriser la mobilité des ions.

Li *et al.*, [25] ont étudié les propriétés de transport d'électrolytes aqueux à base de LiTFSI ainsi que leur évolution avec la concentration en sel, en utilisant la simulation de dynamique moléculaire. En dynamique moléculaire, les molécules sont assimilées à des sphères. Dans une solution électrolytique se trouve alors 3 types de sphères : les cations, les anions et les molécules de solvant. Chaque sphère crée autour d'elle un champ électrostatique. La dynamique moléculaire tente de prévoir quel champ de force permet d'obtenir des valeurs théoriques proches de l'expérimentale. Li *et al.*, [25] ont déterminé que le champ de force le plus adapté à décrire les propriétés structurales et thermodynamiques des électrolytes WIS très concentrés (15 m LiTFSI, H₂O) est le FF4. Ce champ de force correspond à une charge de 0,8 pour les cations Li⁺ et de -0,8 pour les anions TFSI⁻. La figure 3, issue de l'article de Li *et al.*, [25] illustre la variation de la conductivité ionique, de la viscosité et des coefficients de diffusion des espèces en solution obtenues expérimentalement et théoriquement par dynamique moléculaire.

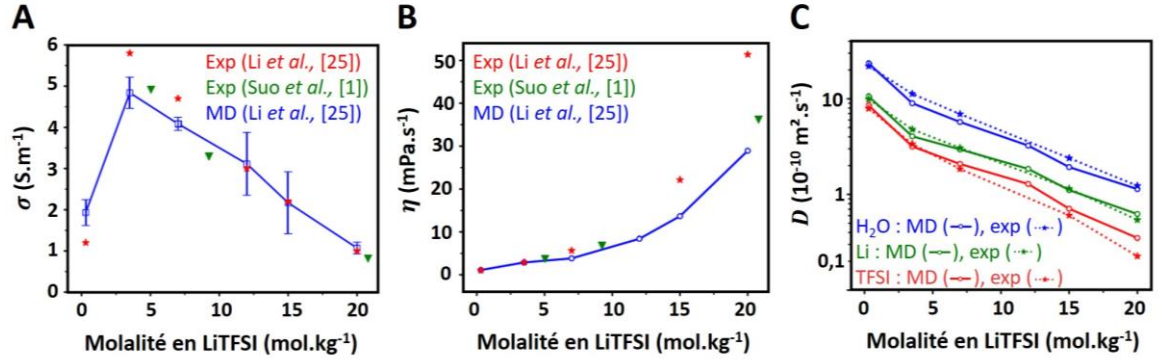


Figure 3 : Variation de (A) la conductivité ionique, (B) la viscosité et (C) des coefficients de diffusion obtenus expérimentalement : (rouge) par Suo *et al.*, [1], (vert) Li *et al.*, [25] et théoriquement (bleu) par dynamique moléculaire [25], à température ambiante. Tiré de l'article de Li *et al.*, [25].

La figure 3A met en évidence deux comportements de la conductivité ionique pour tous les modèles (expérimentale de Suo *et al.*, [1] ainsi qu'expérimentale et théorique de Li *et al.*, [25]). Initialement, le passage de 0 à 4 m LiTFSI entraîne une augmentation de la conductivité ionique. Une valeur théorique maximale d'environ 5 S.m⁻¹ est atteinte à 4 m LiTFSI. Ensuite, pour de plus fortes molalités la conductivité ionique de la solution diminue. Elle chute à 1 S.m⁻¹ pour 20 m LiTFSI. Ainsi pour les électrolytes dilués, une augmentation de la concentration en sel engendre une hausse de la conductivité ionique. À l'inverse pour les électrolytes concentrés, une augmentation de la concentration en sel conduit à une diminution de la conductivité ionique [5]. La figure 3B montre que l'augmentation de la concentration en sel engendre une augmentation de la viscosité de la solution, pour tous les modèles. Elle augmente de 1 à 30 mPa.s⁻¹ lors du passage de 0,3 à 20 m LiTFSI, H₂O (valeurs théoriques). La figure 3C révèle une diminution des coefficients de diffusion des ions et de l'eau lorsque la molalité en LiTFSI augmente, pour le modèle théorique et expérimentale de Li *et al.*, [25].

Initialement pour les solutions SIW, conformément à l'équation de Kohlrausch la hausse de la concentration en sel engendre une augmentation de la conductivité ionique (Eq. 3).

$$\sigma_i = \sum \lambda_i \cdot C_i \quad (\text{Eq. 3})$$

Avec σ_i la conductivité ionique de l'espèce i (S.m⁻¹), λ_i la conductivité molaire ionique de l'espèce i (S. m².mol⁻¹) et C_i la concentration de l'espèce i (mol.m⁻³).

Ceci n'est plus valable pour les électrolytes WIS, la conductivité ionique chute lorsque la concentration augmente. Deux phénomènes peuvent expliquer cette observation. Le premier correspond à la modification de la sphère de solvation des ions et plus précisément la formation de paires d'ions. Il a été mis en évidence, que la hausse de la concentration en sel engendre des interactions entre les ions donc la formation d'agrégats, figure 2A. Cependant une importante conductivité ionique est assurée par une bonne dissociation des ions [40]. Ainsi la conductivité ionique des solutions WIS est limitée en raison de la formation de paires d'ions. Le second phénomène est la hausse importante de la viscosité, figure 3B. Conformément à l'équation de Stokes-Einstein, le coefficient de diffusion d'une espèce est inversement proportionnel à la viscosité de la solution [41, 42], (Eq. 4).

$$D_i = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R_i} \quad (\text{Eq. 4})$$

Avec D_i le coefficient de diffusion de l'espèce i ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), k la constante de Boltzmann ($1,380658 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température (298,15 K), η la viscosité du milieu ($\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$) et R_i rayon solvaté de l'ion (nm). Ainsi une hausse de la viscosité entraîne une mobilité des espèces réduites et donc une diminution du coefficient de diffusion. La mobilité des ions est ralentie, par conséquent la conductivité ionique diminue.

Ainsi l'augmentation de la viscosité conduit à une diminution du coefficient de diffusion des espèces, figure 3C. Il en résulte un transport des ions en solution défavorisé et mène à une chute de la conductivité ionique. L'importante viscosité des électrolytes WIS est un inconvénient pour les applications électrochimiques car elle se traduit par une forte résistance au sein de la solution. Néanmoins une conductivité de $1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pour une viscosité de $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}^{-1}$ (pour 20 m LiTFSI) est relativement haute.

1.3. L'augmentation de la stabilité électrochimique de l'eau

La modification des propriétés physico-chimiques d'une solution pourrait avoir des répercussions sur ses propriétés électrochimiques. La fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau est thermodynamiquement limitée à 1,23 V [9]. Elle est délimitée par le potentiel d'oxydation (OER) et de réduction (HER) de l'eau.

Néanmoins, augmenter la concentration en LiTFSI permet d'accroître la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau [1, 8, 9, 20, 22, 24, 27].

Coustan *et al.*, [20] ont étudié l'effet de la concentration en LiTFSI sur la stabilité électrochimique de l'eau par voltamétrie cyclique. Pour cela ils ont utilisé différents matériaux d'électrode, le platine (Pt), l'or (Au) et le carbone vitreux (GC). La figure 4 illustre les voltamogrammes obtenus avec ces différents matériaux d'électrode dans 1 ; 2,5 et 5 M (molaire) de LiTFSI, H₂O.

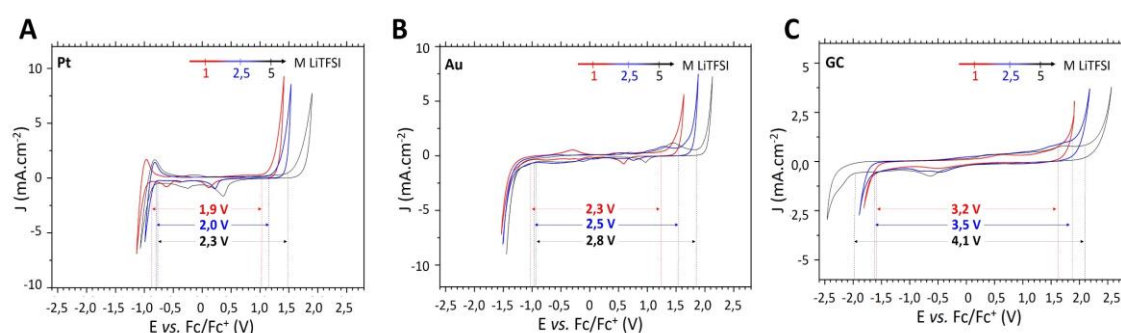


Figure 4 : Voltamétrie cyclique réalisée avec une électrode de (A) Pt, (B) Au et (C) GC dans différentes solutions électrolytiques à base de LiTFSI (1M en rouge, 2,5 M en bleu et 5 M en noir) à une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹. Tiré de l'article de Coustan *et al.*, [20].

La figure 4 montre que l'augmentation de la concentration en sel engendre un décalage du potentiel d'OER vers des valeurs plus positives pour toutes les électrodes. En revanche, le potentiel d'HER est beaucoup moins affecté par la concentration en LiTFSI. Pour le GC, un décalage du potentiel d'HER vers des potentiels plus négatifs est observé. À l'inverse, pour le Pt et Au, un décalage vers des valeurs moins négatives est visible. Néanmoins la figure 4 montre une augmentation de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau lorsque la concentration en sel augmente. Une augmentation de 0,4 V pour le Pt ; 0,5 pour Au et de 0,9 V pour le GC est observée lors du passage de 1 (SIW) à 5 M (WIS). D'autres études ont également montré qu'une augmentation de la concentration en LiTFSI permet d'augmenter la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau [1, 8, 9, 20, 22, 24, 27], indépendamment du matériau d'électrode. En effet, ceci a été observé avec différents matériaux d'électrode tels que l'or [20], la platine [20, 22, 27], le carbone vitreux [20, 22], des collecteurs d'aluminium [1, 8, 21, 27] et de zinc [27]. De plus, cette augmentation est majoritairement due au décalage du potentiel d'OER [18, 20, 25], figure 5.

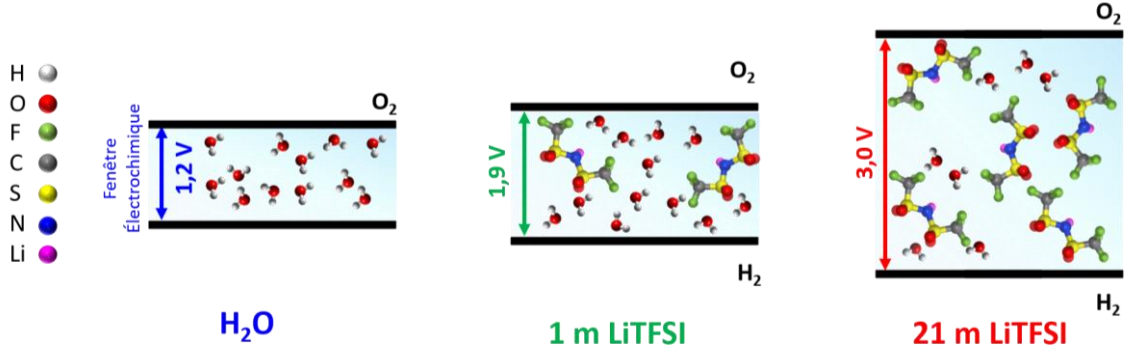


Figure 5 : Illustration de l'extension de la stabilité électrochimique de l'eau lorsque la molalité en LiTFSI augmente.

L'extension de la stabilité électrochimique de l'eau lorsque la concentration en sel augmente est attribuée à la diminution de la quantité d'eau libre en solution [18] ainsi qu'à la modification de l'interface électrode/électrolyte.

1.4. Le décalage des potentiels des réactions de l'eau selon l'équation de Nernst

La diminution de la concentration en eau dans les solution WIS entraîne un décalage du potentiel thermodynamique d'OER et d'HER [43]. Les potentiels de Nernst associés aux réactions d'HER (Eq. 1) et d'OER (Eq. 2) pour un pH de 7 sont présentés (Eq. 5-6, respectivement).

$$E_{HER} = E_{H_2/H_2O}^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left(\frac{(a_{H_2}) \cdot (a_{OH^-})^2}{(a_{H_2O})^2} \right) \quad (\text{Eq. 5})$$

$$E_{OER} = E_{O_2/H_2O}^0 + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \ln \left(\frac{(a_{O_2}) \cdot (a_{H^+})^4}{(a_{H_2O})^2} \right) \quad (\text{Eq. 6})$$

Avec E_{O_2/H_2O}^0 et E_{H_2/H_2O}^0 les potentiels standards des réactions OER et HER (V vs. ESH), R la constante des gaz parfait ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T la température (en K), F la constante de Faraday ($9.648 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$) et a_i l'activité des espèce i .

Les potentiels de Nernst dépendent de l'activité de l'eau (a_{H_2O}) qui elle-même dépend de la fraction molaire en eau (X_{H_2O}) et du coefficient d'activité de l'eau (γ_{H_2O}), [43], (Eq. 7).

$$a_{H_2O} = \gamma_{H_2O} \cdot X_{H_2O} \quad (\text{Eq. 7})$$

Maki *et al.*, [43] ont étudié la dépendance entre l'activité de l'eau et la fraction molaire en sel de solution aqueuse à base de CaCl_2 , MnCl_2 et ZnCl_2 . Ils ont démontré qu'une augmentation de la concentration en sel conduit à une diminution du coefficient d'activité de l'eau. Ainsi plus une solution est concentrée plus l'activité de l'eau diminue. Une conséquence directe est un décalage des potentiels d'OER et d'HER. Plus précisément, une diminution de l'activité de l'eau entraîne une augmentation du potentiel d'OER, (Eq. 6) et un potentiel d'HER plus négatif (Eq. 5).

1.5. Une interface électrode / électrolyte WIS particulière

1.5.1. L'interface à l'électrode positive : la double couche électrochimique

Le décalage du potentiel d'oxydation de l'eau vers des valeurs plus positives lorsque la concentration en sel augmente est attribué à un changement de la structure de la double couche électrochimique [20, 23, 29, 44]. Une double couche électrochimique correspond à une répartition de charge de part et d'autre de l'interface métal/électrolyte lorsque l'électrode est polarisée.

Vatamanu *et al.*, [29] ont étudié les origines du décalage du potentiel d'OER et d'HER lorsque la molalité en LiTFSI augmente par simulation de dynamique moléculaire. Ils ont déterminé le profil de densité des ions et de l'eau en fonction de la polarisation de l'électrode. Ce profil pour une électrode chargée positivement (à 2 V) est illustré à la figure 6A.

La figure 6A met en évidence que la population majoritaire proche de la surface d'une électrode chargée positivement correspond aux anions TFSI⁻. Ils s'accumulent proches de la surface de l'électrode et forment une double couche électrochimique. En raison du caractère hydrophobe et de l'important volume de ces anions [31, 33, 34], l'accès des molécules d'eau à la surface de l'électrode est rendu difficile [29].

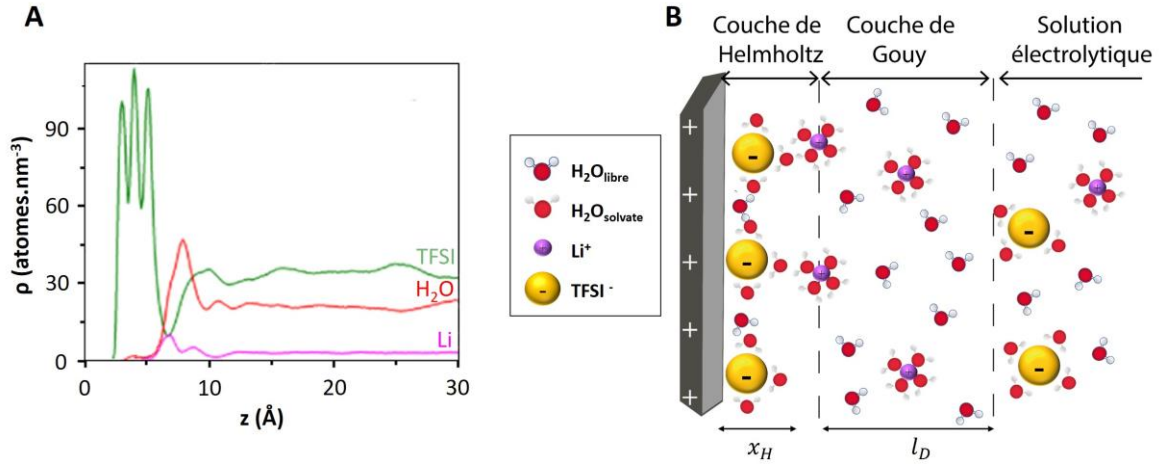


Figure 6 : (A) Profil de densité à 2 V de la somme des atomes composant une solution aqueuse à base de LiTFSI. Tiré de l'article de Vatamanu *et al.*, [29]. (B) Représentation schématique de la double couche électrochimique lorsqu'une électrode est polarisée positivement dans une solution aqueuse à base de LiTFSI, selon le modèle de Stern.

Selon le modèle de Stern, la double couche électrochimique est composée de deux zones, figure 6B. Au plus près de l'électrode se trouve une couche compacte, nommée couche de Helmholtz. Les populations caractéristiques de cette zone sont les ions adsorbés et les molécules de solvant. Au-delà, s'étend une couche diffuse, appelée couche de Gouy-Chapman. Elle est composée d'ions solvatés et de molécules de solvant.

La couche de Helmholtz correspond à une répartition de l'excès de charge dans l'électrolyte homogène et symétrique à celui du matériau d'électrode, à une distance x_H de l'interface. Ce modèle ne prévoit aucun changement de l'interface lorsque la concentration en sel de l'électrolyte est augmentée. À l'inverse, le modèle de Gouy-Chapman prévoit une double couche électrochimique diffuse. L'excès de charge dans l'électrolyte est considéré réparti dans une certaine zone de l'espace, dont l'épaisseur caractéristique est la longueur de Debye (l_D), (Eq. 8).

$$l_D = \frac{1}{z \cdot F} \sqrt{\frac{\epsilon \cdot R \cdot T}{2 \cdot C}} \quad (\text{Eq. 8})$$

Avec l_D la longueur de Debye (cm), z la charge de l'électrolyte, F la constante de Faraday ($9.648 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$), ϵ la permittivité du milieu (F.cm^{-1}), R la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T la température (K) et C la concentration molaire de l'électrolyte (mol.L^{-1}). La longueur l_D dépendant de la concentration de l'électrolyte.

La hausse de la concentration en sel a deux effets sur la double couche électrochimique. Le premier est qu'elle s'enrichit en anions TFSI⁻. Le second est que son épaisseur est modifiée. La longueur de Debye est inversement proportionnelle à la concentration en sel (Eq. 8). Ainsi une augmentation de la concentration en LiTFSI conduit à une double couche plus compacte et dense. Elle bloque plus efficacement l'accès des molécules d'eau à la surface de l'électrode [29, 44]. Ceci est dû au fait qu'un nombre plus important d'anions s'accumule dans une zone plus petite. La conséquence directe de ceci est que le potentiel d'OER est décalé vers des valeurs plus positives [1, 11, 20, 22, 23, 29, 44].

1.5.2. L'interface à l'électrode négative : la formation d'un film de passivation

La formation d'une interphase électrolyte solide « en anglais, solid-electrolyte-interphase » (SEI) dans les électrolytes concentrés est décrite comme un phénomène contribuant au décalage du potentiel de réduction de l'eau [1, 22, 23]. Le mécanisme à l'origine de cette interface est très discuté. Trois grandes hypothèses distinctes sont répertoriées [1, 22, 23].

1.5.2.1. La réduction du sel avant la réduction de l'eau

Suo *et al.*, [1] ont été les premiers à étudier le décalage du potentiel de réduction de l'eau, vers des potentiels plus négatifs lorsque la concentration en LiTFSI augmente par voltamétrie cyclique. La figure 7A illustre les voltamogrammes obtenus par Suo *et al.*, [1] avec une électrode de travail en acier inoxydable dans différents électrolytes aqueux à base de LiTFSI.

La figure 7A permet de faire deux observations. La première est que le potentiel d'HER est décalé vers des potentiels plus négatifs lorsque la concentration en sel augmente. Un décalage de 0,73 V est observé lors du passage de 1 à 21 m LiTFSI, H₂O. La seconde est l'observation d'un plateau, avant la réaction d'HER (2,63 V *vs.* Li/Li⁺), entre 2,5 et 2,0 V *vs.* Li/Li⁺. Ce plateau a été attribué à la réduction d'agrégats de LiTFSI pour deux raisons. D'une part le potentiel de réduction des anions TFSI⁻ est estimé à 1,4 V *vs.* Li/Li⁺ par la théorie fonctionnelle de la densité, figure 7A. D'autre part, la hausse de la concentration en sel engendre des interactions entre ions, figure 2A.

Pour les solutions aqueuses diluées à base de LiTFSI (< 5 m LiTFSI, H_2O) les cations lithium ont une sphère de solvation complète. Le nombre de molécules d'eau en solution est suffisant pour dissocier et solvater les ions. Ceci n'est plus le cas pour les électrolytes WIS. L'augmentation de la concentration en LiTFSI conduit à une solvation des ions lithium insuffisante. Il en résulte le développement d'interactions entre ions.

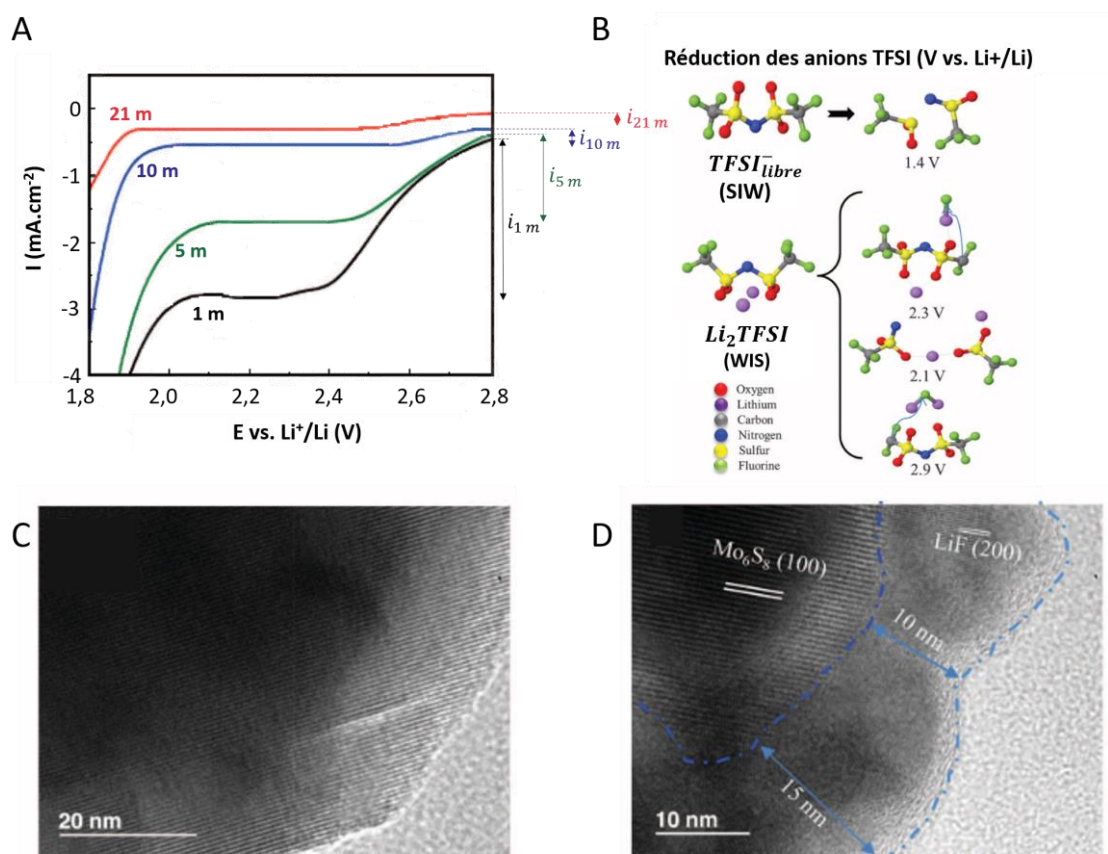


Figure 7 : (A) Voltamogramme obtenus en potentiel négatifs avec une électrode de travail en acier inoxydable, à 10 mV.s^{-1} dans différents électrolytes aqueux à base de LiTFSI (1m en noir, 5 m en vert, 10 m en bleu et 21 m en rouge). (B) Prédiction des potentiels de réduction des anions TFSI et des agrégats de Li_2TFSI , obtenus par calcul de chimie quantique (G4MP2). Image MET d'une électrode de Mo_6S_8 (C) avant et (D) après un cycle de lithiation. Tiré de l'article de Suo *et. al.*, [1].

Plus précisément, ils ont attribué le plateau, figure 7A, à la réduction des agrégats de Li_2TFSI , H_2O en LiF. Cette conclusion a été établie pour deux raisons. La première est que des calculs par la théorie fonctionnelle de la densité ont révélé que ces agrégats se réduisent en LiF entre 2,9 et 2,7 V *vs.* Li/Li^+ , figure 7B. La seconde est l'observation de LiF à la surface d'une anode (Mo_6S_8), après un cycle complet de lithiation par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), figures 7 C et D.

Pour conclure, Suo *et al.*, [1] ont été les premiers à suggérer une origine au décalage du potentiel d'HER lorsque la concentration en LiTFSI augmente. Ils ont proposé que la réduction directe des agrégats de Li₂TFSI, avant la réaction de réduction de l'eau, conduit à la formation d'une SEI, composé de LiF, capable de prévenir la réduction de l'eau.

Néanmoins, la variation du courant de passivation, figure 7A, semble contradictoire avec cette conclusion. Une hausse de la concentration en sel engendre une diminution de la quantité d'eau en solution et favorise la formation d'agrégats. En conséquence, le courant de la passivation associé à la réduction des agrégats de Li₂TFSI devrait augmenter lorsque la concentration en sel augmente. Cependant l'inverse est observé dans les travaux de Suo *et al.*, [1], figure 7A.

1.5.2.2. La décomposition du sel

Dubouis *et al.*, [22] ont également étudié les phénomènes à l'origine le décalage du potentiel d'HER, lorsque la concentration en sel est augmentée. Ils ont démontré la présence d'un processus de réduction en potentiel négatif avant la réaction d'HER, avec une électrode de Pt et de GC, conformément à Suo *et al.*, [1] avec une électrode d'acier inoxydable. Néanmoins, ils ont observé que l'intensité de cette vague ne suit aucune tendance. De façon à confirmer la formation d'un film à l'électrode en potentiels négatifs, ils ont utilisé la microbalance de cristal de quartz électrochimique (EQCM). Cette technique permet de mesurer la variation de la fréquence d'une électrode immergée dans une solution électrolytique, lorsqu'un potentiel est appliqué. Selon l'équation de Sauerbrey, une diminution de fréquence est associée à un gain de masse à la surface de l'électrode [18], (Eq.9).

$$\Delta f_m = - \frac{2 \cdot f_0^2 \cdot \Delta m}{n' \cdot A \cdot \sqrt{\mu_q \cdot \rho_q}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Avec Δf_m la variation de fréquence issue de la variation de la masse à la surface de l'électrode (Hz), f_0 la fréquence fondamentale du quartz dans l'air (Hz), Δm la variation de la masse déposée (kg), n' l'ordre harmonique (1), A la surface active du quartz (m²), μ_q le module de cisaillement du quartz (2,947 x 10¹⁰ kg.m⁻¹.s⁻², à 25°C), ρ_q la masse volumique du quartz (2,648 x 10³ kg.m⁻³).

La figure 8A illustre la variation de la densité de courant et de la masse à la surface de l'électrode associée à la polarisation linéaire en potentiels négatifs d'une électrode de cristal de quartz recouverte de GC, dans 20 m LiTFSI, H₂O à 5 mV.s⁻¹.

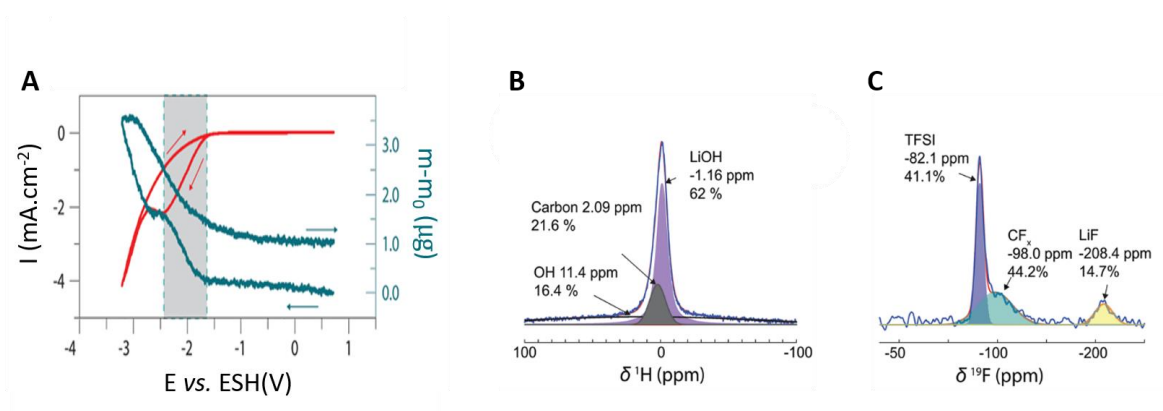


Figure 8 : (A) Variation de la densité de courant (rouge) et de la masse déposée sur l'électrode (bleu) d'une électrode de cristal de quartz recouverte de GC dans 20 m LiTFSI, H₂O, à 5 mV.s⁻¹ lors d'un balayage en potentiel négatifs. Spectre de résonance magnétique nucléaire (B) ¹H et (C) ¹⁹F, de la surface d'une électrode de carbone vitreux maintenu à -1,8 V vs. ESH dans 21 m LiTFSI, H₂O durant 30 min. Tiré de l'article de Dubouis *et al.*, [22].

La figure 8A montre la variation de la masse de l'électrode lors d'un balayage allé (de 0,8 à -3,2 V vs. ESH) puis retour (de -3,2 à 0,8 V vs. ESH). Lors du balayage allé entre 0,8 et -1,7 V vs. ESH la masse à la surface de l'électrode est nulle tout comme la densité de courant. Ceci révèle qu'aucune espèce ne s'adsorbe, ne se dépose ou se réduit à la surface de l'électrode. Ensuite, à des potentiels plus négatifs que -1,7 V, deux variations de masse sont observées. Une première augmentation de masse est observée lorsque la densité de courant varie, entre -1,7 et -2,4 V vs. ESH. Une seconde à des potentiels plus négatifs ($E < -2,5$ V vs. ESH), lors de la réaction de réduction de l'eau. Des espèces sont déposées ou adsorbées à la surface de l'électrode entre -1,7 et -2,4 V et entre -2,5 et -3,2 V. Le balayage retour permet de mettre en évidence une diminution continue de la masse de l'électrode. Ceci indique que les ions adsorbés ou déposés à l'interface sous la polarisation négative se désorbent ou se décomposent lors du balayage retour. Néanmoins, un gain de masse stable de 5mg.cm⁻² est observé dans la gamme de potentiels auquel aucun courant n'est mesuré (entre 0,8 et -1,7 V vs. ESH). Cela révèle la présence d'un film de passivation à la surface de l'électrode.

Ils ont caractérisé ce film dans le but de déterminer sa composition. Les figures 8B et C illustrent les spectres de l'hydrogène et du fluor d'une électrode de carbone vitreux maintenu à -1,8 V vs. ESH dans 21 m LiTFSI, H₂O durant 30 min. Les spectres de l'hydrogène et du fluor révèlent la présence de LiOH, CF_x et LiF à la surface de l'électrode. Dubouis *et al.*, [22] ont proposé que présence des cations lithium et la génération des hydroxyles à l'interface conduit à la formation de LiOH qui précipite à la surface de l'électrode. De plus, ils ont attribué la présence de groupement CF_x et LiF à la décomposition du LiTFSI. Plus précisément, ils ont suggéré que les hydroxyles formés en potentiels négatifs attaquent chimiquement le sel, par réaction nucléophile, et conduisent à la décomposition du sel à la surface de l'électrode.

En conclusion, Dubouis *et al.*, [22] ont également corrélé le décalage du potentiel d'HER à de la formation d'une SEI. Cependant, ils ont proposé un mécanisme de formation du film différent de celui exposé par Suo *et al.*, [1]. Ils l'ont attribué à la décomposition du sel suite à une attaque nucléophile des hydroxyles formés en potentiels négatifs.

Selon cette étude, les radicaux hydroxyles sont à l'origine de la décomposition du sel à la surface de l'électrode. Ceci revient à dire que la réaction de réduction de l'eau est responsable de la formation de la SEI. En conséquence, la décomposition du sel devrait se produire pour toutes les solutions.

1.5.2.3. La précipitation du sel

Bouchal *et al.*, [23] ont également investi les origines du décalage du potentiel d'HER lorsque la concentration en sel augmente. Ils ont mis en évidence que l'augmentation de la concentration en sel engendre une complexification des processus redox en potentiels négatifs. La figure 9A illustre la polarisation linéaire avec une électrode tournante de GC à 1 mV.s⁻¹, à 25°C, à 1000 rpm dans différents électrolytes aqueux.

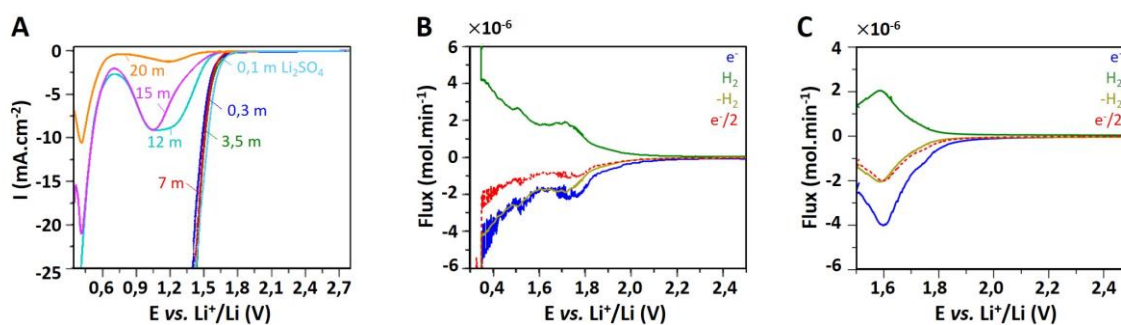


Figure 9 : (A) Polarisation linéaire avec une électrode tournante de GC à 1 mV.s⁻¹, à 25°C, à 1000 rpm dans différents électrolytes aqueux à base de LiTFSI et Li₂O₄. Variation du courant et du flux de gaz produit durant une polarisation linéaire avec une électrode poreuse de carbone à 0,1 mV.s⁻¹ dans (B) 0, 3 m et (C) 20 m de LiTFSI, H₂O. Résultats obtenus par Bouchal *et al.*, [23].

La figure 9A met en évidence que le potentiel de réduction de l'eau est indépendant de la concentration et de la nature du sel. Avec une électrode de GC le potentiel d'HER obtenu est similaire pour des molalités en LiTFSI inférieures à 12 et pour 0,1 m de Li₂SO₄. De plus, la figure 9A montre l'apparition de deux vagues de réduction aux alentours de 1,2 et 0,55 V vs. Li⁺/Li pour des molalités en LiTFSI supérieure ou égale à 12.

Dans le but d'attribuer ces vagues à des processus redox, ils ont employé la spectrométrie de masse couplée à l'électrochimie. Les figures 9B et C représentent la variation du courant et du flux de gaz produit durant une polarisation linéaire en potentiels négatifs avec une électrode poreuse de carbone, à 0,1 mV.s⁻¹, dans 0,3 et 20 m de LiTFSI, H₂O, respectivement. Les figures 9B et C montrent que l'unique gaz produit entre 2,5 et 1,4 V dans 0,3 et 21 m LiTFSI correspond au dihydrogène. De plus le flux d'électrons divisé par deux est équivalent au flux de dihydrogène. Cette information combinée au fait que la production de dihydrogène par réduction de l'eau nécessite deux électrons (Eq. 1) permet de conclure que l'unique réaction redox entre 2,5 et 1,4 V correspond à la réduction de l'eau. En conséquence, Bouchal *et al.*, [23] ont proposé que les deux vagues de réduction observées à la figure 9A correspondent à la réduction des deux populations d'eau. C'est à dire aux molécules d'eau libres et aux molécules d'eau qui solvatent les ions. Ils ont proposé que ces deux populations se réduisent à des potentiels différents en raison de la modification de leur environnement chimique lorsque la concentration en sel augmente, figure 2A. Leur coordination change tout comme leur potentiel de réduction.

La première vague de réduction a été attribuée à la réduction des molécules d'eau libre pour deux raisons. Premièrement, elle apparaît au même potentiel que le potentiel d'HER des solutions de plus faibles concentrations, figure 9A. Deuxièmement, dans cette gamme de potentiel la réduction de l'eau est l'unique contributeur au courant, figures 9B et C. La seconde vague de réduction a été reliée à la réduction des molécules d'eau qui solvatent les ions, figure 9A.

En démontrant la réduction des deux populations d'eau, Bouchal *et al.*, [23] ont réfuté l'hypothèse d'une réduction directe des agrégats de Li_xTFSI . De plus, ils ont souligné que la consommation de molécules d'eau en potentiels négatifs pourrait engendrer la précipitation du sel à l'électrode. Dans le but de vérifier cette hypothèse, ils ont déterminé les profils de concentration du sel. La figure 10 représente le profil de concentration en sel à la surface d'une électrode de GC lors d'une polarisation en potentiels négatifs dans 7, 15 et 20 m LiTFSI.

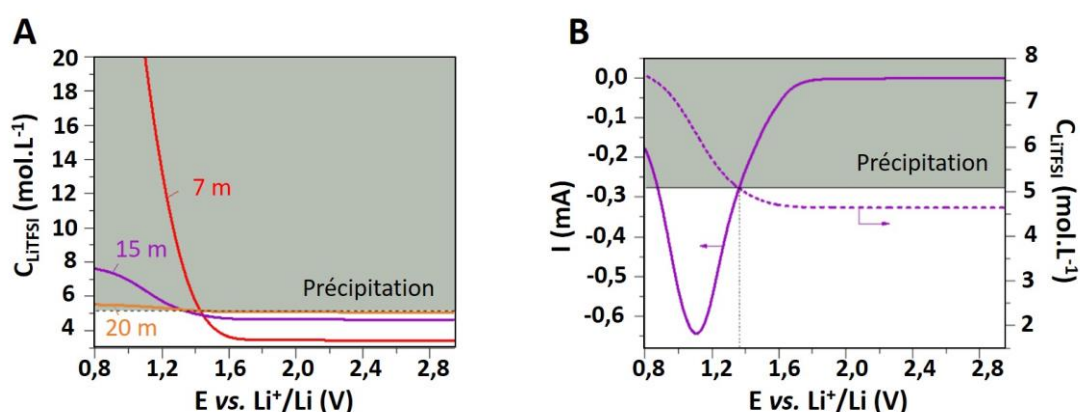


Figure 10 : (A) Profil de concentration en LiTFSI à l'interface lors d'une polarisation linéaire dans 7 (rouge), 15 (violet) et 20 m LiTFSI (orange) et (B) Polarisation linéaire et profil de concentration en sel dans 15 m LiTFSI, H_2O , issu des travaux de Bouchal *et al.*, [23].

La figure 10A montre une augmentation de la concentration au-delà de la concentration de saturation du sel (5 M) lors d'un balayage en potentiels positifs pour toutes les molalités. Cela est observé aux alentours de 1,5 V pour 7 m LiTFSI et aux alentours de 1,2 V pour 15 et 20 m LiTFSI. De plus pour 7 m LiTFSI, au-delà de 1,5 V la concentration en LiTFSI augmente continuellement. À l'inverse, pour 15 et 20 m LiTFSI la concentration en LiTFSI n'augmente pas de façon continue.

Elle augmente au-delà du seuil de saturation pour atteindre une concentration maximale en sel de 5,5 et 7,8 m pour 15 et 20 m, respectivement. Ceci est expliqué par Bouchal *et al.*, [23] par une compétition de précipitation/dissolution du sel. Dans 7 m LiTFSI l'eau libre est encore suffisamment abondante et la solution n'est pas excessivement visqueuse. Ainsi les molécules d'eau provenant de la solution électrolytique sont en mesure de dissoudre le sel précipité à la surface de l'électrode. Ceci n'est plus le cas pour 15 et 20 m LiTFSI, figure 10B. Le sel précipite aux alentours de 1,2 V vs. Li^+/Li et n'est pas dissout car la quantité d'eau libre en solution n'est pas suffisante. Il en résulte la formation d'une couche de LiTFSI solide à la surface de l'électrode.

Pour déterminer si la SEI provient de la décomposition du sel [22] et/ou de la précipitation du LiTFSI, Bouchal *et al.*, ont analysé la surface d'électrode de nanofibres de carbone et d'une électrode de Mo_6S_8 polarisée à 1,2 V et 0,4 V vs. Li^+/Li dans 12 m LiTFSI. Ces potentiels correspondent à la réduction de l'eau libre et non libre, respectivement. Les spectres XPS ont révélé la présence de groupements CF_3 , CF_2 et SO_2 . Ils indiquent la présence d'un dépôt du sel mais ne permettent pas de déterminer si le sel est décomposé ou précipité.

Pour conclure, Bouchal *et al.*, [23] ont observé l'absence de réduction directe des agrégats de Li_xTFSI . Ils ont mis en évidence la réduction de l'eau libre et non libre, à des potentiels différents en raison de la modification de leur environnement lorsque la concentration en sel augmente. De plus ils ont proposé que deux phénomènes participent à la formation de la SEI. D'une part, la décomposition du sel, conformément aux travaux de Dubouis *et al.*, [22]. D'autre part, la formation d'une SEI dynamique issue de la compétition entre la précipitation et la dissolution du sel à l'interface.

1.6. Conclusion

L'augmentation de la concentration en sel engendre des modifications des propriétés physico-chimiques et électrochimiques des solutions aqueuses à base de LiTFSI. La structure des solutions tout comme l'interface électrode/électrolyte se trouvent modifiées.

La hausse de la concentration en sel entraîne un changement considérable de la structure du liquide. Pour les électrolytes SIW, la solution est composée majoritairement de molécules d'eau libres et la sphère de solvation des ions lithium est complète. À l'inverse, dans les solutions WIS la population majoritaire correspond au sel, le nombre de molécules d'eau libre tend vers zéro. Il en résulte une solvation des ion lithium incomplète et le développement d'interactions entre cation et anion du sel. Ainsi augmenter la concentration en sel engendre une modification de la solvation des ions en solution. De plus cette augmentation entraîne une diminution de la conductivité ionique des solutions, pour les électrolytes WIS. Les deux origines de cette diminution sont la hausse de la viscosité et la formation de paires d'ions, engendré par la hausse de la concentration en sel.

De plus, la stabilité électrochimique de l'eau est augmentée grâce à l'augmentation de la concentration en sel. Ceci est rendu possible par le décalage des potentiels d'OER et d'HER. Il a été démontré que la diminution de l'activité de l'eau et la modification de l'interface électrode /électrolyte contribue à cette augmentation. Lorsque la concentration en sel augmente, la formation d'une double couche électrochimique plus compacte et plus abondante en anions TFSI⁻ conduit au décalage du potentiel d'OER. Tandis que le décalage du potentiel d'HER est attribué à la formation d'une SEI dont le mécanisme fait débat. Les trois hypothèses formulées sur la passivation de l'électrode en potentiels négatifs sont illustrées à la figure 11. Initialement, Suo *et al.*, [1], ont proposé la réduction directe des agrégats de Li₂TFSI, figure 11A. Ensuite, Dubouis *et al.*, [22] ont supposé la décomposition du sel par attaque chimique des hydroxyles formés lors de la réduction de l'eau, figure 11B. Finalement, Bouchal *et al.*, [23] ont démontré la décomposition du sel ainsi que la formation d'une SEI dynamique issue de la compétition entre la précipitation et la dissolution du sel à l'interface, figure 11C.

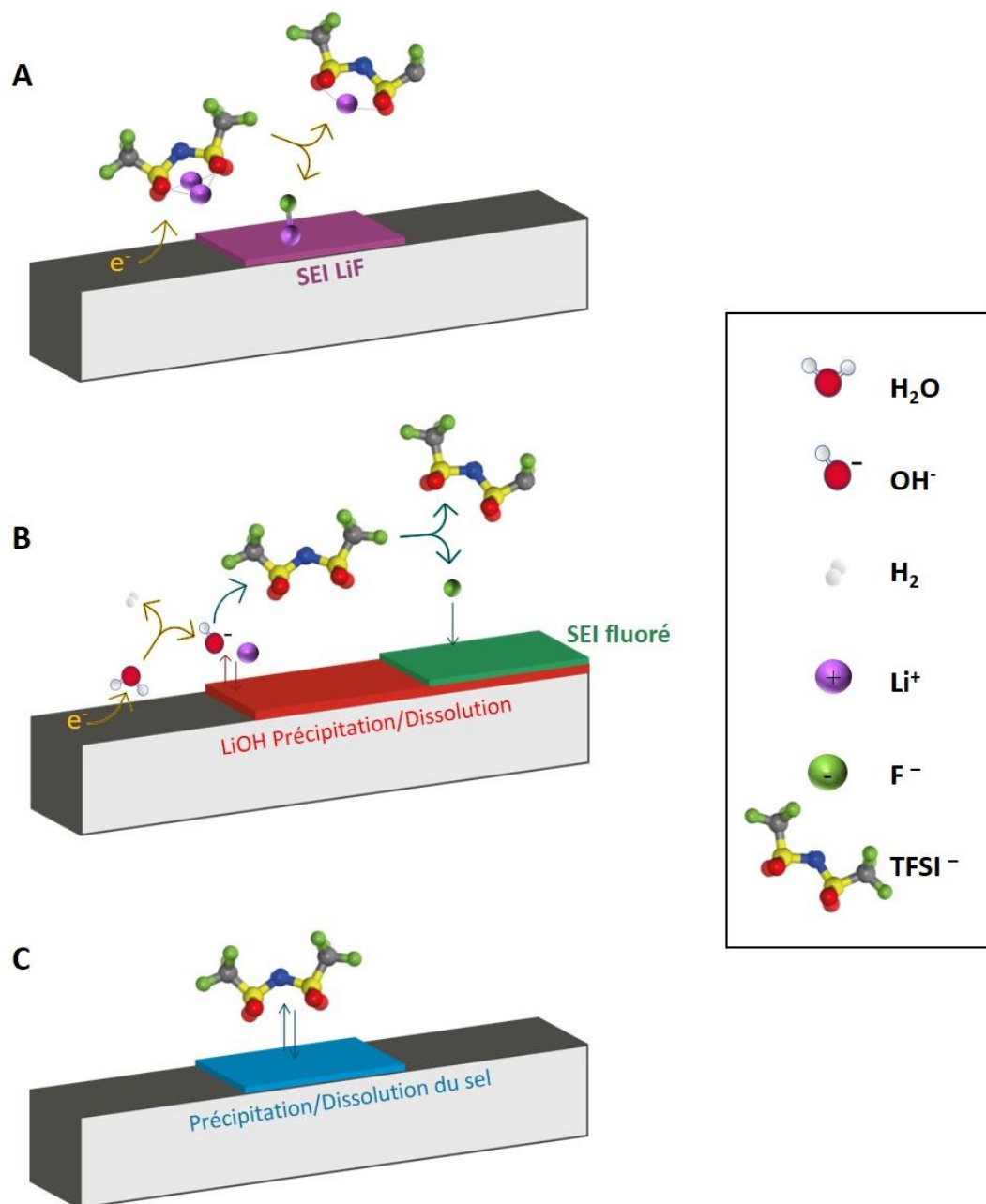


Figure 11 : Illustration des différents mécanismes proposés pour expliquer la formation d'une SEI en potentiel négatif dans les électrolytes WIS (A) Suo *et al.*, [1], (B) Dubouis *et al.*, [22] et (C) Bouchal *et al.*, [23].

L'ensemble de l'étude bibliographique présentée dans ce chapitre soulève un certain nombre d'interrogations. Il a été démontré que la diminution de l'activité de l'eau engendre un décalage du potentiel de Nernst des réactions d'OER et d'HER. Il serait intéressant de déterminer dans quelle proportion cette diminution de l'activité de l'eau impacte le décalage du potentiel d'OER et d'HER. Ceci permettrait de déterminer la contribution de la diminution de la quantité d'eau libre sur l'extension de la stabilité électrochimique de l'eau.

De plus, toujours dans cette thématique il serait intéressant de déterminer s'il est possible de quantifier théoriquement la diminution de l'activité de l'eau avec la hausse de la concentration en sel. Ceci permettrait de savoir si les concepts connus pour décrire les électrolytes dilués sont applicables aux électrolytes concentrés.

Il a été mis en évidence que l'extension de la stabilité électrochimique de l'eau lorsque la concentration en sel augmente est essentiellement due à un décalage du potentiel d'OER. En effet, ce dernier est plus important que celui associé à la réaction d'HER. Ainsi, il semblerait que les processus en potentiels positifs sont plus efficaces pour bloquer l'accès des molécules d'eau à la surface de l'électrode. Ceci est surprenant car la formation d'une passivation en potentiel négatif a été démontrée. Ainsi, il serait intéressant de déterminer si les uniques contributions en potentiel positif sont la diminution de l'activité de l'eau et une modification de la structure de la double couche électrochimique.

1.7. Références

1. Suo, L., et al., *“Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries*. Science, 2015. **350**(6263): p. 938-943.
2. Lannelongue, P., et al., *“Water-in-Salt” for Supercapacitors: A Compromise between Voltage, Power Density, Energy Density and Stability*. Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(3): p. A657-A663.
3. Marcinek, M., et al., *Electrolytes for Li-ion transport – Review*. Solid State Ionics, 2015. **276**: p. 107-126.
4. Xu, K., *Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4303-4418.
5. Yamada, Y. and A. Yamada, *Review—Superconcentrated Electrolytes for Lithium Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2015. **162**: p. A2406-A2423.
6. Suo, L., et al., *A new class of Solvent-in-Salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries*. Nature Communications, 2013. **4**: p. 1481.
7. Suo, L., et al., *“Water-in-Salt” electrolyte enables green and safe Li-ion batteries for large scale electric energy storage applications*. Vol. 4. 2016.
8. Sun, W., et al., *“Water-in-Salt” electrolyte enabled LiMn₂O₄/TiS₂ Lithium-ion batteries*. Electrochemistry Communications, 2017. **82**: p. 71-74.
9. Smith, L. and B. Dunn, *Opening the window for aqueous electrolytes*. Science, 2015. **350**(6263): p. 918-918.
10. Eftekhari, A., *High-Energy Aqueous Lithium Batteries*. Advanceds Energy Materials, 2018: p. 1801156-1801171.
11. Yang, C., et al., *4.0 V Aqueous Li-Ion Batteries*. Joule, 2017. **1**(1): p. 122-132.
12. Wang, J., et al., *Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery*. Nature Communications, 2016. **7**: p. 12032.
13. Leonard, D.P., et al., *Water-in-Salt Electrolyte for Potassium-Ion Batteries*. ACS Energy Letters, 2018. **3**(2): p. 373-374.
14. Suo, L., et al., *“Water-in-Salt” Electrolyte Makes Aqueous Sodium-Ion Battery Safe, Green, and Long-Lasting*. Advanced Energy Materials, 2017. **7**(21): p. 1701189.
15. Wang, F., et al., *High-Voltage Aqueous Magnesium Ion Batteries*. ACS Central Science, 2017. **3**(10): p. 1121-1128.

16. Gambou-Bosca, A. and D. Bélanger, *Electrochemical characterization of MnO₂-based composite in the presence of salt-in-water and water-in-salt electrolytes as electrode for electrochemical capacitors*. Journal of Power Sources, 2016. **326**: p. 595-603.
17. Hasegawa, G., et al., *Hierarchically Porous Carbon Monoliths Comprising Ordered Mesoporous Nanorod Assemblies for High-Voltage Aqueous Supercapacitors*. Chemistry of Materials, 2016. **28**(11): p. 3944-3950.
18. Yokoyama, Y., et al., *Origin of the Electrochemical Stability of Aqueous Concentrated Electrolyte Solutions*. Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(14): p. A3299-A3303.
19. Zheng, J., et al., *Research Progress towards Understanding the Unique Interfaces between Concentrated Electrolytes and Electrodes for Energy Storage Applications*. Advanced Science, 2017. **4**(8): p. 1700032.
20. Coustan, L., G. Shul, and D. Bélanger, *Electrochemical behavior of platinum, gold and glassy carbon electrodes in water-in-salt electrolyte*. 2017. Vol. 77: p. 89-92.
21. Coustan, L., K. Zaghib, and D. Bélanger, *New insight in the electrochemical behaviour of stainless steel electrode in water-in-salt electrolyte*. Journal of Power Sources, 2018. **399**: p. 299-303.
22. Dubouis, N., et al., *The role of hydrogen evolution reaction on the solid electrolyte interphase formation mechanism for "Water-in-Salt" electrolytes*. Energy & Environmental Science, 2018. **11**: p. 3491-3499.
23. Bouchal, R., et al., *Competitive salt precipitation/ dissolution during free-water reduction in water-in-salt electrolyte*. Angewandte Chemie International Edition, 2020. **59** : p.15913–15917.
24. Yu, J., et al., *Development of High-Voltage Aqueous Electrochemical Energy Storage Devices*. Advanced Materials Interfaces, 2017. **4**(16): p. 1700279-1700289.
25. Li, Z., et al., *Transport Properties of Li-TFSI Water-in-Salt Electrolytes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2019. **123**(49): p. 10514-10521.
26. Bouchal, R., A. Boulaoued, and P. Johansson, *Monitoring Polysulfide Solubility and Diffusion in Fluorinated Ether-Based Electrolytes by Operando Raman Spectroscopy*. Batteries & Supercaps, 2020. **3** : p. 397–401.
27. Yamada, Y. and A. Yamada, *Superconcentrated Electrolytes to Create New Interfacial Chemistry in Non-aqueous and Aqueous Rechargeable Batteries*. Chemistry Letters, 2017. **46**(8): p. 1056-1064.

28. Suo, L., et al., *How Solid-Electrolyte Interphase Forms in Aqueous Electrolytes*. Journal of the American Chemical Society, 2017. **139**(51): p. 18670-18680.
29. Vatamanu, J. and O. Borodin, *Ramifications of Water-in-Salt Interfacial Structure at Charged Electrodes for Electrolyte Electrochemical Stability*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017. **8**(18): p. 4362-4367.
30. Perron, G., D. Brouillette, and J. Desnoyers, *Comparison of the thermodynamic and transport properties of lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (LiTFSI) with LiClO₄ and Bu₄NBr in water at 25 °C*. Canadian Journal of Chemistry, 2011. **75**: p. 1608-1614.
31. Dai, H. and T.A. Zawodzinski, *The dependence of lithium transference numbers on temperature, salt concentration and anion type in poly (vinylidene fluoride)–hexafluoropropylene copolymer-based gel electrolytes* Presented at the Electrochemical Society Symposium: Processes in Polymers and Polymer/Metal Interfaces, Montreal, 4–9 May 1997.1. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998. **459**(1): p. 111-119.
32. Johansson, P., et al., *The imide ion: potential energy surface and geometries*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(10): p. 1375-1379.
33. I.Reya, et al., *Infrared and Raman study of the PEO-LiTFSI polymer electrolyte*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(10-11): p. 1505-1510.
34. Borodin, O., et al., *Li⁺ Transport in Lithium Sulfonylimide–Oligo(ethylene oxide) Ionic Liquids and Oligo(ethylene oxide) Doped with LiTFSI*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(47): p. 24266-24274.
35. Salomon, M., *Conductance of Solutions of Lithium Bis(trifluoromethanesulfone)imide in Water, Propylene Carbonate, Acetonitrile and Methyl Formate at 25°C*. Journal of Solution Chemistry, 1993. **22**(8): p. 715-725.
36. Suo, L., et al., *Advanced High-Voltage Aqueous Lithium-Ion Battery Enabled by “Water-in-Bisalt” Electrolyte*. Angewandte Chemie International Edition, 2016. **55**(25): p. 7136-7141.
37. Orädd, G., L. Edman, and A. Ferry, *Diffusion: a comparison between liquid and solid polymer LiTFSI electrolytes*. Solid State Ionics, 2002. **152-153**: p. 131-136.
38. Rempe, S.B., et al., *The Hydration Number of Li⁺ in Liquid Water*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(5): p. 966-967.
39. Zeng, Y., et al., *Solvation structure and dynamics of Li⁺ ion in liquid water, methanol and ethanol: A comparison study*. Chemical Physics, 2014. **433**: p. 89-97.

40. Hartnig, C. and M. Schmidt, *Electrolytes and conducting salts*.
41. G.G. Stokes, *Trans. Camb. Philos. Soc.* 9 (1856) 5.
42. Einstein, A., , *Ann. Phys.* 17 (1905) 549.
43. Maki, H., et al., *Quantitative Analysis of Water Activity Related to Hydration Structure in Highly Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions*. The Electrochemical Society of Japan, 2019. **87**(3): p. 139–141.
44. McEldrew, M., et al., *Theory of The Double Layer in Water-in-Salt Electrolytes*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018. **9**: p. 5840–5846.

Chapitre 2

La théorie de Debye-Hückel : un outil pour caractériser les électrolytes concentrés

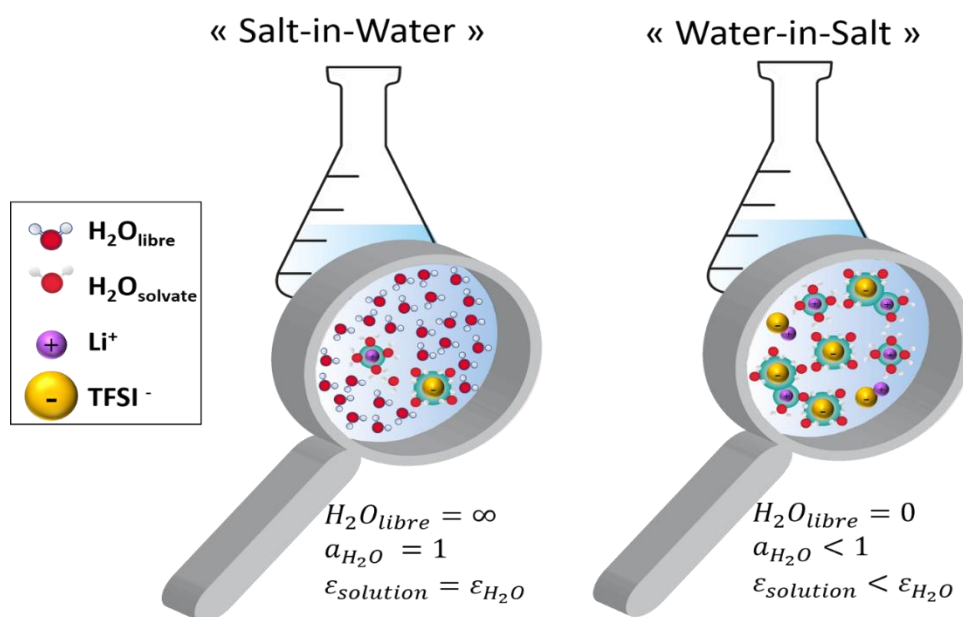


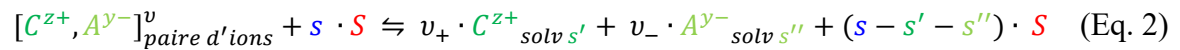
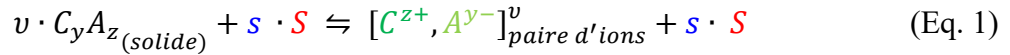
Illustration de l'effet du passage d'une solution « Salt-in-Water » à « Water-in-Salt » sur le nombre de molécule d'eau libre, l'activité de l'eau et la permittivité de la solution électrolytique.

Table des matières

2.1. Introduction.....	35
2.2. La structure de la sphère de solvation du lithium en lien avec la proportion d'eau libre	37
2.2.1. Détermination de la concentration en sel et en eau	37
2.2.2. Les deux populations d'eau : l'eau libre et l'eau liée aux ions	38
2.2.3. La distance entre les ions impacté par la concentration en sel	40
2.3. L'activité : des concepts à l'application aux électrolytes WIS.....	42
2.3.1. Expression de l'activité de l'eau.....	44
2.3.2. L'activité de l'eau dépendante de la concentration en sel	45
2.4. Les conséquences de la variation de l'activité de l'eau.....	48
2.4.1. La constante d'équilibre influencée par l'activité de l'eau	48
2.4.2. Le potentiel d'oxydation et de réduction de l'eau impacté par l'activité de l'eau.....	50
2.5. Conclusion	52
2.6. Annexe.....	53
2.7. Références.....	60

2.1. Introduction

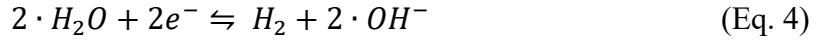
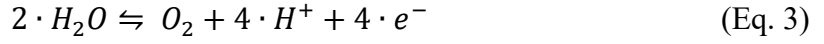
Une solution électrolytique est obtenue lorsqu'un sel se dissocie en ions, en présence d'un solvant [1]. Le processus de dissociation d'un sel C_yA_z en cation C^{z+} et en anion A^{y-} dans un solvant S se déroule en deux étapes. Il est représenté par les deux équations suivantes (Eq. 1-2) :



La première étape correspond à la formation de paires d'ions à partir du sel (Eq. 1), alors que la seconde décrit la dissociation des paires d'ions puis la solvation des ions par les molécules de solvant (Eq. 2). L'ensemble de ces réactions conduit à la formation d'une solution électrolytique, composée d'ions et de molécules de solvant. Elles peuvent être équilibrées ou totales. Si la seconde étape est totale, alors l'électrolyte est qualifié d'électrolyte fort, tous les ions en solution sont dissociés. Dans le cas contraire, si la réaction n'est pas totale, alors l'électrolyte est faible [2].

Selon les équations 1 et 2, une information importante est qu'une solution électrolytique est composée d'ions en présence d'une quantité plus ou moins importante de solvant (coefficient s) (Eq. 1-2). L'autre information qui ressort est qu'il existe deux populations distinctes de molécules de solvant. La première population est employée à solvater les cations (c'est le coefficient s' , en nombre de molécules) et les anions (coefficient s''). L'autre population représente le solvant libre (coefficient $s - s' - s''$) (Eq. 2). Cette population correspond aux molécules d'eau non employées à solvater les ions. Classiquement, dans un électrolyte, le coefficient s est en présence infinie. Dans ce cas, le nombre de molécules qui solvatent les ions est négligeable par rapport au nombre de molécules de solvants libres ($(s - s' - s'') \rightarrow +\infty$). Si ce coefficient diminue et que sa valeur s'approche de la stœchiométrie de A^{y-} et C^{z+} alors on obtient un électrolyte concentré. Les molécules de solvants vont alors avoir des propriétés bien particulières, dépendent de leurs interactions avec les ions.

L'équation de Nernst de la réaction d'oxydation (OER, Eq. 3) et de réduction (HER, Eq. 4) pour un pH de 7, dépendent de l'activité de l'eau [3] (Eq. 5-6, respectivement).



$$E_{OER} = E_{O_2/H_2O}^0 + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \ln \left(\frac{(a_{O_2}) \cdot (a_{H^+})^4}{(a_{H_2O})^2} \right) \quad (\text{Eq. 5})$$

$$E_{HER} = E_{H_2/H_2O}^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left(\frac{(a_{H_2}) \cdot (a_{OH^-})^2}{(a_{H_2O})^2} \right) \quad (\text{Eq. 6})$$

Avec E_{O_2/H_2O}^0 et E_{H_2/H_2O}^0 les potentiels standards des réactions OER et HER (V vs. ESH), R la constante des gaz parfait ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T la température (en K), F la constante de Faraday ($9.648 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$) et a_i l'activité des espèce i .

Pour les électrolytes dilués, l'activité du solvant est assimilée à un facteur de dilution infini et l'activité est égale à un [4-6]. La conséquence est que le potentiel de Nernst est indépendant de l'activité de l'eau donc de la concentration en sel. En revanche, il n'est plus possible de considérer l'activité de l'eau égale à 1 pour les électrolytes concentrés, le solvant n'étant plus abondamment présent. Donc, alors que dans un électrolyte dilué, le potentiel de Nernst est indépendant de la concentration et de l'activité de l'eau (en stœchiométrie infinie), dans une solution de WIS, l'expression du potentiel des réactions d'HER et d'OER va alors être dépendant de cette concentration en eau. C'est la problématique étudiée dans ce chapitre, comment formaliser le potentiel de Nernst en incluant l'activité de l'eau. À partir de là, il sera possible de savoir comment cette activité de l'eau influence la valeur à laquelle l'eau se réduit ou s'oxyde. Un tel résultat serait majeur dans la compréhension des électrolytes « water-in-salt ».

Dans ce chapitre par l'équation de Nernst, le décalage des potentiels des réactions de l'eau avec l'augmentation de la concentration en sel sera prédit. Des solutions électrolytiques aqueuses à base de bis (trifluorométhylsulfonyle) imide de lithium (LiTFSI) seront étudié. D'une façon plus surprenante, il sera montré que ces potentiels deviennent dépendants de la concentration en LiTFSI. Dans un premier temps l'effet de la concentration en LiTFSI sur la proportion d'eau libre par rapport à l'eau participant à la solvation des ions sera étudié.

Ces proportions vont permettre de déterminer l'activité de l'eau, en employant la théorie de Debye-Hückel. Cette théorie étant formulée pour les électrolytes dilués il sera déterminé s'il est possible de l'appliquer ou de l'étendre aux électrolytes concentrés. Enfin, via les équations de Nernst le déplacement des potentiels d'OER et d'HER sera prédit.

2.2. La structure de la sphère de solvation du lithium en lien avec la proportion d'eau libre

Pour aborder les modifications en solution engendrées par l'augmentation de la concentration en sel, la stœchiométrie des électrolytes aqueux à base de LiTFSI est quantifiée. Une solution électrolytique à base de LiTFSI est considérée de SIW pour des molalités comprises entre 0 et 5 molale [7, 8]. La molalité, exprimée en molale (noté m), correspond au nombre de moles de sel par kg de solvant. Pour des molalités en LiTFSI supérieure à 5 m, le nombre de molécules de solvant diminue fortement et devient inférieur au nombre de moles de sel. La solution est alors assimilée à un électrolyte WIS. La molalité maximum est de 21 molales (donc 21 moles de LiTFSI pour 1 kg d'eau), à température ambiante (25°C) [9].

2.2.1. Détermination de la concentration en sel et en eau

La transposition de la molalité en molarité, c'est-à-dire en moles de sel par litre de solvant, est possible si la densité des solutions est connue. Les concentrations en LiTFSI et en H₂O ont été calculées grâce à l'équation qui fait appel à la densité des solutions électrolytiques (Eq. 7).

$$C_i = \frac{n_i \cdot d}{m_{TOT}} \quad (\text{Eq. 7})$$

Avec C_i la concentration de l'espèce i (mol.L⁻¹), n_i le nombre de mole de l'espèce i (mol), m_{TOT} la masse totale de la solution électrolytique (g) et d la densité de la solution (g.mL⁻¹). Les densités employées sont issues du travail de Li *et al.*, [10].

Les effets de la molalité en LiTFSI sur la densité ainsi que sur la concentration en eau et en sel sont présentés à la figure 1. Le détail des valeurs est donné en annexe, section 2.6.1, tableau A1.

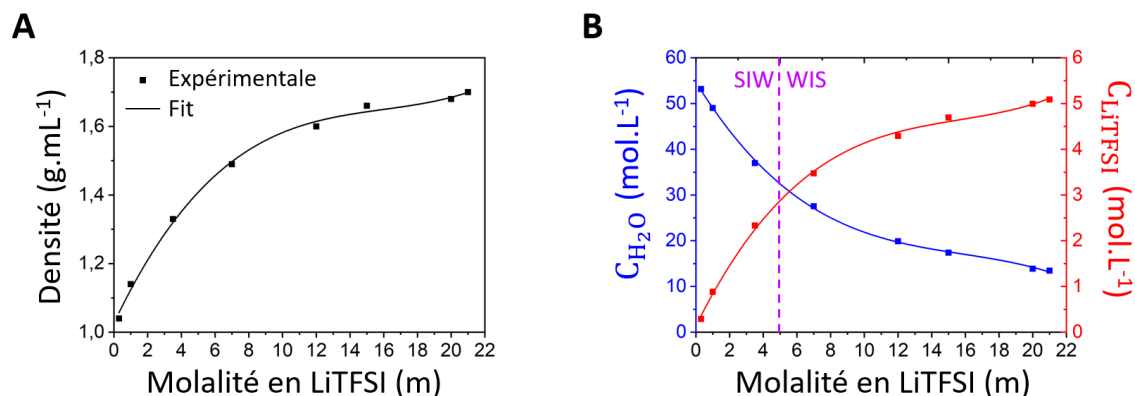


Figure 1 : Effet de la molalité en LiTFSI de différentes solutions électrolytiques aqueuses sur : (A) la densité, issues du travail de Li et al., [10] et (B) les concentrations en eau (bleu) et en LiTFSI (rouge), calculé à partir des densités (Eq. 7).

La figure 1A met en évidence que l'ajout de sel conduit à une augmentation de la densité de la solution. Sachant que la densité d'une solution est proportionnelle à sa molalité, ce résultat est cohérent. La figure 1B montre, comme attendu, que l'augmentation de la molalité en LiTFSI engendre une augmentation de la concentration molaire en LiTFSI et une diminution de la concentration molaire en eau. La proportion des deux populations d'eau va alors être modifiée. Ainsi, l'effet de la concentration en sel sur chacune de ces populations d'eau est quantifiable.

2.2.2. Les deux populations d'eau : l'eau libre et l'eau liée aux ions

Pour évaluer l'effet de l'augmentation de la concentration en sel sur les deux populations d'eau, il est possible de quantifier le nombre de moles d'eau libre et non libre dans les électrolytes SIW et WIS. La notion d'eau libre représente les molécules d'eau non employées à solvater les ions, ce sont des molécules d'eau qui ne sont donc pas en interaction avec les ions en solution. À l'inverse les molécules d'eau non libres, ce sont des molécules employées à solvater les ions en solution (Eq. 2).

Seules les molécules d'eau formant la première sphère de solvation des ions sont prises en compte dans la population d'eau non libre. Une représentation de ces deux populations d'eau est illustrée à la figure 2A.

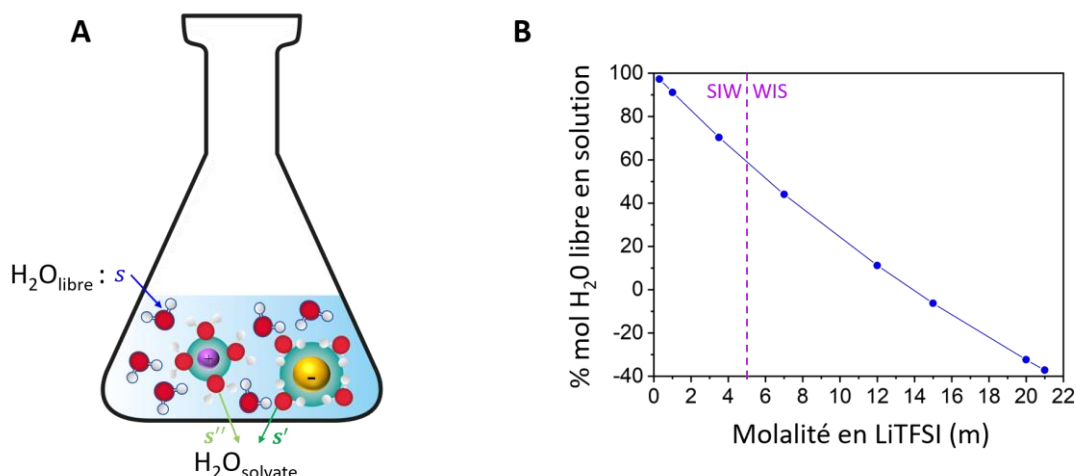


Figure 2 : (A) Représentation schématique des deux populations d'eau. (B) Effet de l'augmentation de la molalité en LiTFSI sur le pourcentage molaire d'eau libre en solution.

En raison du fait que les anions TFSI⁻ sont volumineux et possèdent une charge délocalisée, leur solvation est négligée [11-14]. De cette façon, il est établi que les cations sont préférentiellement solvatés par les molécules d'eau [15, 16]. De plus, des études de dynamique moléculaire et de diffraction des rayons X prévoient que les ions Li⁺ sont solvatés par 4 molécules d'eau [8, 17, 18]. En s'appuyant sur ces informations, il est estimé que 4 molécules d'eau solvatent chaque molécule de LiTFSI. La figure 2B illustre l'effet de la molalité en LiTFSI sur le pourcentage molaire d'eau libre en solution. Le détail de l'obtention des valeurs est présenté à la section 2.6.2, tableau A2.

La figure 2B montre que le pourcentage de mole d'eau libre diminue lorsque la molalité en LiTFSI augmente. Si les solutions SIW sont majoritairement composées de molécules d'eau libre (% > 50), ce n'est pas le cas pour les électrolytes WIS. Le pourcentage d'eau libre devient négatif lorsque la molalité en LiTFSI est supérieure ou égale à 15 m LiTFSI. Cette observation mène à deux conclusions. La première est que la solution ne contient pas de molécules d'eau libres. La seconde est que la quantité d'eau est à tel point diminuée que les ions ne sont plus totalement solvatés.

Le nombre de molécules d'eau par ions lithium devient inférieur à 4. Ceci conduit à une modification importante de la sphère de solvation des ions Li^+ , figure 3.

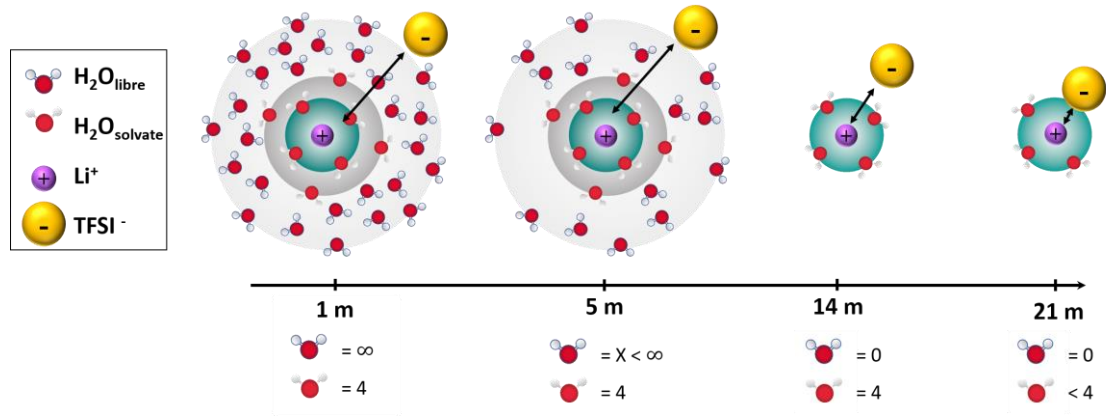


Figure 3 : Illustration de l'effet de la concentration en sel sur la sphère de solvation des cations lithium.

Le nombre de molécules d'eau en solution n'est pas suffisant pour neutraliser efficacement le champ électrostatique créé par la charge formelle des ions lithium. Par conséquent, la distance entre les ions diminue et les anions TFSI^- entrent dans la sphère de solvation des ions lithium [8]. Ils pourraient alors se développer entre les ions des interactions.

2.2.3. La distance entre les ions impacté par la concentration en sel

La solvation incomplète des ions dans les électrolytes WIS impacte la distance entre les ions, figure 3. La distance minimale entre deux ions de charge opposée, d_{ion} , correspond à la distance entre le rayon du cation et de l'anion. Bien que la solvation des anions TFSI^- ait été négligée à la section 2.2.2, le rayon solvate des ions Li^+ et TFSI^- sont déterminés afin de vérifier si cette hypothèse est pertinente. Les rayons solvatés des ions sont déterminés grâce à l'équation de Stokes-Einstein [19, 20], (Eq. 8).

$$R_i = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_i} \quad (\text{Eq. 8})$$

Avec R_i rayon solvate de l'ion (nm), k la constante de Boltzmann ($1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T la température (298,15 K), η la viscosité du milieu (Pa.s^{-1}) et D_i le coefficient de diffusion de l'espèce i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$). Les valeurs des coefficients de diffusion des ions lithium et la viscosité des solutions sont présentées au tableau A3, section 2.6.3.

L'effet de la concentration en LiTFSI sur les rayons solvatés R_{Li^+} et R_{TFSI^-} est présenté à la figure 4A.

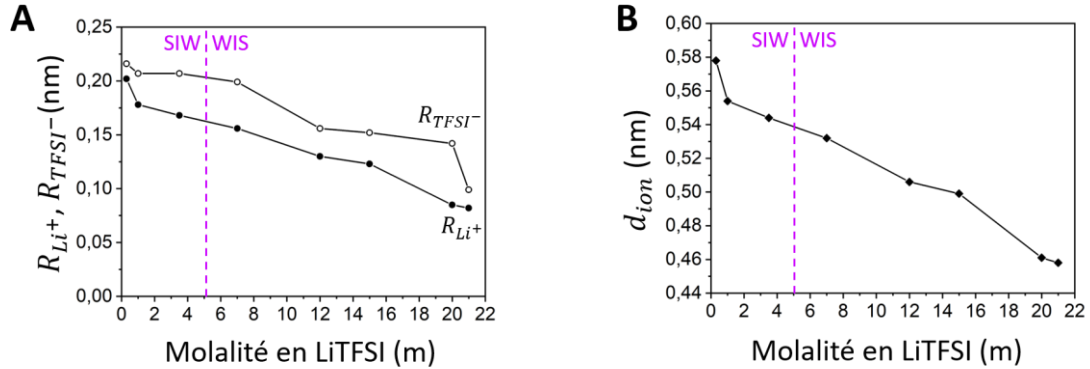


Figure 4 : Effet de l'augmentation de la molalité en LiTFSI sur : (A) le rayon solvaté des ions Li^+ (rond plein) et $TFSI^-$ (rond vide) et (B) les distances minimales entre deux ions.

La figure 4A met en évidence que l'augmentation de la molalité en LiTFSI entraîne une diminution de rayon solvaté des ions Li^+ et $TFSI^-$. Le rayon solvaté des ions lithium passe de 0,202 à 0,082 nm lorsque la molalité passe de 0,3 m à 21 m LiTFSI, H_2O . Le rayon non solvaté des cations Li^+ r_{Li^+} est assimilé à $0,077 \pm 0,01$ nm, selon Nguyen *et al.*, [16] et Salomon *et al.*, [21]. Ainsi, si à de faibles concentrations il existe une différence de taille notable entre le rayon solvaté et non solvaté des ions lithium, cette différence devient négligeable à très forte concentration et confirme la solvation incomplète des ions lithium. Cette observation est cohérente avec les résultats obtenus à la section 2.2.2, figure 3. Pour les électrolytes SIW, le rayon solvaté diminue peu. L'augmentation de la concentration en sel conduit une diminution de la quantité d'eau libre. Néanmoins, la solution dispose de suffisamment de molécules d'eau pour solvater les ions en solution. Ensuite, pour les électrolytes WIS, le rayon solvaté diminue plus fortement. L'augmentation de la concentration en sel engendre la disparition des molécules d'eau libres et la solvation des ions devient alors incomplète.

De plus la figure 4A met en évidence que le rayon solvaté des ions $TFSI^-$ possède des dimensions similaires au rayon solvaté des ions lithium, indépendamment de la concentration en sel. Ce résultat est surprenant sachant que le rayon non solvaté des anions $TFSI^-$ est de 0,450 nm selon Salomon *et al.*, [21] et de 0,326 nm selon Nguyen *et al.*, [16, 22].

Ainsi au-delà du fait que R_{Li^+} et R_{TFSI^-} sont du même ordre de grandeur, R_{TFSI^-} est inférieur au rayon non solvato des anions TFSI⁻. Ces observations ont conduit à la conservation de l'approximation que seul les ions lithium sont solvatés en solution. Le rayon des ions TFSI⁻ est assimilé à une valeur constante de 0,376 nm. Cette valeur correspond à la moyenne des rayons non solvatés suggérée dans la littérature par Salomon *et al.*, [21] et Nguyen *et al.*, [16, 22].

Afin de se rendre compte de l'effet de la diminution du rayon solvato des ions lithium sur la distance minimale entre deux ions de charge opposée, les distances entre deux ions ont été calculées. La figure 4B rend compte de l'effet de la molalité en LiTFSI sur les distances entre deux ions de charge opposée. La figure 4B montre, comme attendu que d_{ion} diminue lorsque la molalité en LiTFSI augmente. Ceci est dû au fait que R_{Li^+} diminue et confirme que pour les électrolytes WIS très concentrés la quantité de molécules d'eau présente n'est pas suffisante pour totalement solvater les ions en solution [8].

La diminution des distances entre espèces avec l'augmentation de la concentration en sel pourrait induire des modifications des interactions en solution. Ceci pourrait impacter les propriétés électrochimiques des solutions électrolytiques [23].

2.3. L'activité : des concepts à l'application aux électrolytes WIS

Pour aborder la complexité des électrolytes, leur non-idéalité en particulier, il est possible d'introduire une notion d'activité. Cette notion est connue depuis 1907 et fut introduite par Lewis [24].

Dans une solution liquide, la notion d'idéalité est déterminée par la nature des forces intermoléculaires entre les molécules de la solution [15]. Une solution électrolytique, composée d'ions C^{z+} , A^{y-} et de molécules de solvant, est idéale si les interactions ion-solvant, ion-ion et solvant-solvant sont équivalentes [15]. En d'autres termes, elle est dite idéale si l'interaction entre C^{z+} et A^{y-} est équivalente à celle entre A^{y-} et A^{y-} , C^{z+} et C^{z+} , A^{y-} et S ou C^{z+} et S . Ceci n'est pas le cas dans les solutions électrolytiques [15].

Une observation intuitive permet de le mettre en évidence. Il s'agit du fait que les interactions entre ions dépendent de la distance entre ions, or la distance entre deux ions de charge opposée diffère de celle entre deux ions de même charge qui tendent à se repousser. L'étude de la sphère de solvation des ions lithium, par dynamique moléculaire, réalisée par Li *et al.*, [10] met en évidence que les solutions WIS ne sont pas des solutions idéales. Conformément aux résultats présentés dans la section 2.2.2, ils ont mis en évidence que le nombre de coordination de ions Li^+ est de 4 dans un électrolyte infiniment dilué puis devient inférieur dans un électrolyte concentré. Ceci implique que certains Li^+ deviennent sous-hydratés et a deux conséquences majeures. La première est que les molécules d'eau manquantes sont remplacées par les atomes d'oxygène des anions TFSI^- . Les anions TFSI^- possédant un caractère hydrophobe, la probabilité de trouver une molécule d'eau autour de ses anions est faible. Ainsi, plus il y a d'atomes d'oxygène des anions TFSI^- impliqués dans la première sphère de solvation du lithium, moins il y a de molécules d'eau dans cette sphère de solvation. De ce fait il existe une compétition entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène des anions TFSI^- pour participer à la première sphère de solvation de Li^+ . La deuxième correspond à la formation de dimères lithium-lithium à courte distance. Généralement, cette interactions cation-cation est très improbable en raison de la forte répulsion entre des ions de même charge. Néanmoins elle est rendue possible par la déshydratation de la première sphère de solvation des cations [8]. La figure 5 représente le changement des interactions en solution aqueuse lorsque la molalité en LiTFSI augmente de 1 à 21 m.

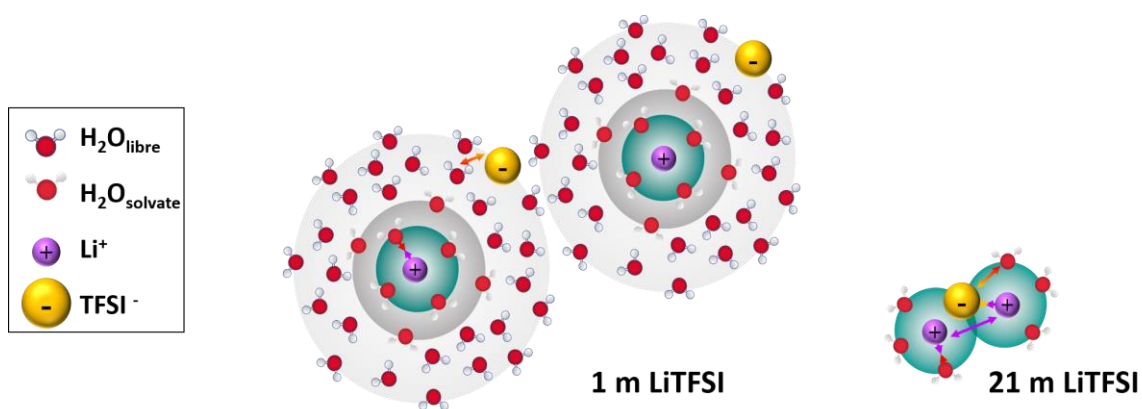


Figure 5 : Effet de l'augmentation de la molalité en LiTFSI sur les interactions entre espèces dans une solution électrolytique aqueuse à base de LiTFSI .

2.3.1. Expression de l'activité de l'eau

Dans les électrolytes dilués, l'activité du solvant est assimilée à un facteur de dilution infinie et est égale à un [4-6]. Cependant dans les électrolytes WIS, son activité est inférieure à un. Ceci a été démontré par Yamada *et al.*, [25]. Ils ont déterminé expérimentalement que l'activité de l'eau dans une solution aqueuse à base de 1,2 m LiTFSI est égale à 0,96 en calculant le rapport entre la pression de vapeur de la solution et celle de l'eau pure à 30°C (4,25 kPa) [26].

Dans notre travail, l'activité de l'eau a été déterminée, théoriquement, en employant la relation de Gibbs-Duhem. Cette équation relie l'activité du solvant à celle du sel [15, 27], (Eq. 9).

$$v \cdot m_e \cdot \varphi = -m_s \cdot \ln(a_s) \quad (\text{Eq. 9})$$

Avec v le coefficient stoechiométrique, m_e la molalité de l'électrolyte, m_s la molalité du solvant et φ un paramètre dépendant de l'électrolyte.

Le paramètre φ est exprimé par les équations suivantes (Eq. 10-11).

$$\varphi = 1 + \frac{1}{m_e} \int_0^{m_e} m_e \cdot d\ln(\gamma_+ \cdot \gamma_-) \quad (\text{Eq. 10})$$

$$\varphi = 1 + \frac{1}{m_e} \cdot \left(\frac{m_e}{\gamma_+ \cdot \gamma_-} \right) = 1 + \frac{1}{\gamma_+ \cdot \gamma_-} \quad (\text{Eq. 11})$$

Développée, la relation de Gibbs-Duhem permet de relier l'activité du solvant aux coefficients d'activités des ions en solution. L'équation, appliquée aux électrolytes aqueux à base de LiTFSI, est présentée (Eq. 12).

$$a_{H_2O} = \exp \left(- \frac{2 \cdot m_{LiTFSI}}{m_{H_2O}} \cdot \left(1 + \frac{1}{\gamma_{Li^+} \cdot \gamma_{TFSI^-}} \right) \right) \quad (\text{Eq. 12})$$

Avec a_{H_2O} l'activité de l'eau, m_{LiTFSI} la molalité de l'électrolyte LiTFSI ($mol.kg^{-1}$), m_{H_2O} la molalité de l'eau ($mol.kg^{-1}$) et γ_{Li^+} et γ_{TFSI^-} les coefficients d'activité de Li^+ et TFSI $^-$.

Les coefficients d'activité de Li^+ et TFSI^- peuvent être calculés grâce à la théorie de Debye-Hückel [15, 28, 29], (Eq. 10). L'obtention de cette équation est illustrée en annexe, section 2.6.4.

$$\ln(\gamma_{\text{Li}^+} = \gamma_{\text{TFSI}^-}) = - \frac{A_{DH} \cdot C_{\text{LiTFSI}}^{1/2}}{1 + B_{DH} \cdot d_{ion} \cdot C_{\text{LiTFSI}}^{1/2}} \quad (\text{Eq. 13})$$

Avec A_{DH} et B_{DH} des paramètres de la théorie de Debye-Hückel ($\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$, Eq. 14 et $\text{kg}^{1/2} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1/2}$, Eq. 15, respectivement), C_{LiTFSI} la concentration en LiTFSI ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et d_{ion} la distance minimale entre deux ions (nm).

$$A_{DH} = \frac{N_a \cdot e_0^2 \cdot F}{8 \cdot \pi} \left[\frac{2000}{(\epsilon_s \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot T)^3} \right]^{1/2} \quad (\text{Eq. 14})$$

$$B_{DH} = F \left[\frac{2000}{\epsilon_s \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot T} \right]^{1/2} \quad (\text{Eq. 15})$$

Avec N_a le nombre d'Avogadro ($6.0221409 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), e_0 la charge fondamentale ($1,602177 \times 10^{-19} \text{ C}$), F la constante de Faraday ($9,64853 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), ϵ_0 la permittivité du vide ($8,854188 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), ϵ_s la permittivité du milieu, R la constante des gaz parfait ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) et T la température (K).

2.3.2. L'activité de l'eau dépendante de la concentration en sel

La théorie de Debye-Hückel fut développée en considérant le solvant comme un milieu continu de permittivité uniforme et égale à celui du solvant pur. La permittivité des solutions est alors considérée indépendante de la concentration en sel. Dans notre cas, ceci revient à dire que la permittivité des solutions aqueuses à base de LiTFSI est équivalente à celle de l'eau pure (ϵ_{eau}), c'est-à-dire à $78,46 \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ à 25°C [21, 30, 31]. Néanmoins ayant mis en évidence la diminution drastique de la quantité d'eau avec l'augmentation de la concentration en sel, cette approximation n'est pas raisonnable. Hasted *et al.*, [32] ont démontré que la permittivité des solutions électrolytes est inférieure à celle du solvant pur, pour deux raisons. La première est que la structure du solvant à proximité immédiate des ions est perturbée. La seconde est que les ions de taille finie n'ont pas de contribution orientationnelle à la permittivité de la solution.

Une extension de la théorie de Debye-Hückel est proposée. Une solution composée uniquement d'eau possède une permittivité de $78,46 \text{ C}^2.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à 25°C [21, 30, 31]. En tenant compte des interactions électrostatiques seulement, cette solution d'eau pure peut être assimilée à une solution contenant 100% de molécules d'eau libre. En assumant que la permittivité des solutions électrolytiques aqueuses est fonction de la concentration en eau libre dans le WIS, (Eq. 16), la permittivité des solutions peut être déterminée, figure 6A. Pour les solutions très concentrées dont le pourcentage d'eau libre est nul (molalité en LiTFSI supérieure ou égale à 15), la permittivité est assimilée, en se basant sur la littérature, à $10,1 \text{ C}^2.\text{N}^{-1}.\text{m}^{-2}$, à 25°C [33].

$$\epsilon_s = \epsilon_{eau} \cdot \% n_{H_2O_{libre}} \quad (\text{Eq. 16})$$

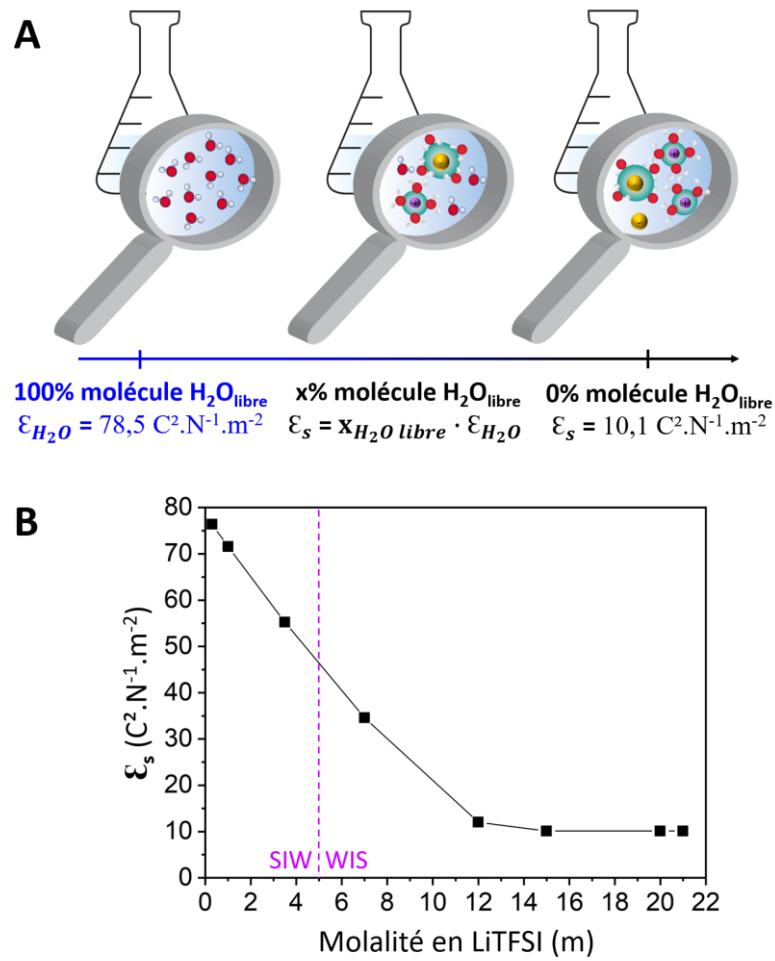


Figure 6 : Effet de l'augmentation de la molalité en LiTFSI sur la permittivité de la solution : (A) Schéma et (B) Variation de la permittivité en fonction de la molalité en LiTFSI.

La figure 6B illustre l'effet de la molalité sur la permittivité des solutions électrolytiques. La permittivité des solution électrolytiques est inférieure à celle de l'eau pure et diminue lorsque la molalité en sel augmente. Une explication est que les molécules de solvant employées à solvater les ions ne participent plus au moment dipolaire de la solution. L'interaction entre un ion et une molécule de solvant entraîne un changement de la structure de ce dernier, au voisinage immédiat des ions. L'ensemble ion-solvant formé correspond alors à un ensemble qui ne possède pas de contribution d'orientation à la permittivité [30]. Cela entraîne une diminution de la constante diélectrique de la solution électrolytique [34]. Ce phénomène est d'autant plus marqué pour les électrolytes très concentrés dans lesquels il n'y a plus de molécules d'eau libre en solution.

L'expression et les valeurs des coefficients d'activité de Li^+ et TFSI^- (Eq. 13 et figure A2, respectivement) ainsi que l'expression et les valeurs des paramètres de la théorie de Debye-Hückel (Eq. 14-15 et figure A1, respectivement), nécessaires à la détermination de l'activité ont été calculés et présentés en annexe, section 2.6.5. Dans le but de déterminer si l'extension de la théorie de Debye-Hückel proposée (ϵ_s proportionnel au pourcentage d'eau libre en solution) s'éloigne ou non du modèle initial (ϵ_s équivalent à la permittivité du solvant pur), l'activité du solvant a été calculée pour les deux modèles. La figure 7 montre la variation des activités de l'eau en fonction de la molalité en LiTFSI.

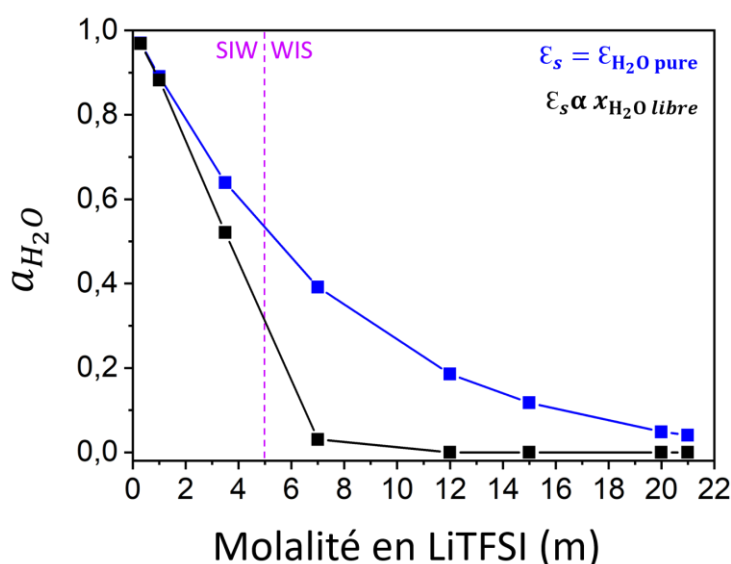


Figure 7 : Effet de l'augmentation de la molalité en LiTFSI, sur l'activité de l'eau pour ϵ_s équivalente (bleu) ou proportionnel (noir) à $\epsilon_{\text{H}_2\text{O pure}}$.

La figure 7 donne accès à différentes informations. La première est que, pour les deux modèles, la théorie de Debye-Hückel classique ($\epsilon_s = \epsilon_{H_2O \text{ pure}}$) et étendue ($\epsilon_s \propto \epsilon_{H_2O \text{ pure}}$), la même tendance est observée. L'activité de l'eau diminue lorsque la molalité en sel augmente. Ce résultat est conforme à la prévision faite. Lorsque la quantité de sel augmente, la quantité d'eau diminue ce qui engendre une diminution de l'activité de l'eau. Pour 0,3 m LiTFSI, H₂O l'activité de l'eau est proche de 1, ce qui révèle que cet électrolyte est un électrolyte fortement dilué. Yamada *et al.*, [25] ont déterminé l'activité de l'eau, expérimentalement, dans 1,2 m LiTFSI, H₂O. Ils ont évalué l'activité à 0,96 en réalisant le rapport entre la pression de vapeur de la solution et celle de l'eau pure à 30°C (4,25 kPa) [26]. En se reportant à la figure 7, l'activité de l'eau obtenue théoriquement pour 1,2 m LiTFSI, H₂O est de 0,87 (pour les deux modèles). L'activité théorique, bien que du même ordre de grandeur, est inférieure à la valeur expérimentale. Une explication est que l'activité théorique est obtenue à partir de données expérimentales à 25°C.

La figure 7 montre également que même si le comportement général des deux modèles est similaire, il existe une divergence. Sur une certaine plage de molalité, les valeurs obtenues diffèrent d'un modèle à l'autre. Pour de faibles molalités (≤ 1), les deux modèles conduisent à des activités similaires. Une explication est la présence abondante de molécules d'eau. Ainsi pour ces molalités, approximer la permittivité de la solution à celle de l'eau pure est cohérent et justifié. Ce qui n'est plus le cas pour des molalités supérieures. Les activités de l'eau selon le modèle classique de la théorie de Debye-Hückel sont alors supérieures à celles calculées avec la version étendue du modèle. Ceci peut être attribué à la diminution importante de la quantité d'eau libre. Néanmoins, à très forte molalité (≥ 20) les valeurs des deux modèles sont de nouveau équivalentes. Cette information semble indiquer que la théorie de Debye-Hückel classique est adaptée aux électrolytes très dilués et très concentrés.

2.4. Les conséquences de la variation de l'activité de l'eau

2.4.1. La constante d'équilibre influencée par l'activité de l'eau

La première conséquence de cette activité de l'eau différente de 1, se retrouve dans son influence sur la constante d'équilibre. Il est commun de ne pas considérer l'activité du solvant dans l'expression de la constante d'équilibre pour les électrolytes dilués.

La constante d'équilibre, relative à l'équation 2, dans ce cas est présenté (Eq. 17).

$$K_{eq} = \frac{(a_{C^{z+} solv s'})^{v_+} \cdot (a_{A^{y-} solv s''})^{v_-}}{(a_{[C^{z+}, A^{y-}]})^v} \quad (\text{Eq. 17})$$

Lorsque la concentration en sel augmente, l'activité s'éloigne de l'unité et diminue. Les solutions ne sont alors plus totalement diluées. Ceci est d'autant plus vrai pour les électrolytes WIS très concentrés dont l'activité de l'eau s'approche de 0. L'équilibre de la formation des paires d'ions est alors impacté par l'activité de l'eau (Eq. 1). La constante d'équilibre, relative à l'équation 2, n'est alors plus indépendante de l'activité de l'eau (Eq. 18).

$$K_{eq} = \frac{(a_{C^{z+} solv s'})^{v_+} \cdot (a_{A^{y-} solv s''})^{v_-} \cdot (a_s)^{(s-s'-s'')}}{(a_{[C^{z+}, A^{y-}]})^v \cdot (a_s)^s} \quad (\text{Eq. 18})$$

2.4.2. Le potentiel d'oxydation et de réduction de l'eau impacté par l'activité de l'eau

Le potentiel d'oxydation (OER) et de réduction (HER) de l'eau dépend de l'activité de l'eau. Ainsi la diminution de l'activité de l'eau avec l'augmentation de la concentration en LiTFSI pourrait également induire des variations des potentiels d'oxydation et de réduction de l'eau. L'effet de la concentration en sel sur le potentiel d'oxydation et de réduction de l'eau peut être quantifié grâce aux équations de Nernst correspondantes. Il est possible d'exprimer le potentiel d'OER et d'HER en fonction de la concentration en sel, (Eq. 19-20). La démonstration est illustrée en annexe, section 2.6.6.

$$E_{OER} = E_{O_2/H_2O}^{0'} + \frac{R \cdot T \cdot C_{LiTFSI}}{F \cdot C_{H_2O}} \cdot \left(1 + \frac{1}{\gamma_{Li^+} \cdot \gamma_{TFSI^-}} \right) \quad (\text{Eq. 19})$$

$$E_{HER} = E_{H_2/H_2O}^{0'} - \frac{2 \cdot R \cdot T \cdot C_{LiTFSI}}{F \cdot C_{H_2O}} \cdot \left(1 + \frac{1}{\gamma_{Li^+} \cdot \gamma_{TFSI^-}} \right) \quad (\text{Eq. 20})$$

Avec E_{OER} et E_{HER} les potentiels redox à l'équilibre relative à l'oxydation et la réduction de l'eau (V vs. ESH), $E_{Ox/Red}^{0'}$ le potentiel standard relatif correspondant (V vs. ESH), R la constante des gaz parfait ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T la température (en K), F la constante de Faraday ($9.648 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$), C_{LiTFSI} la concentration en LiTFSI de l'électrolyte (mol.L^{-1}), C_{H_2O} la concentration en eau de l'électrolyte (mol.L^{-1}) et γ_{Li^+} et γ_{TFSI^-} les coefficients d'activité de Li^+ et TFSI^- .

La figure 8 montre l'effet de la concentration en LiTFSI, sur le potentiel d'oxydation (OER) et de réduction (HER) de l'eau à pH 0, à 25°C. Les potentiels standard des couples O_2/H_2O et H_2/H_2O sont assimilés, conformément à la littérature, à 1,23 et 0 V vs. ESH à 25°C, respectivement [35].

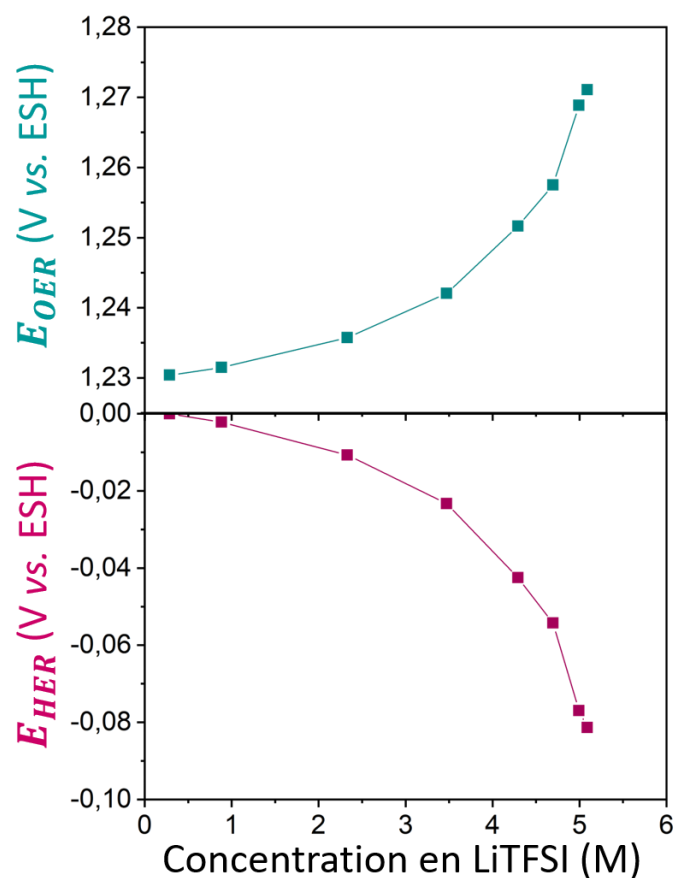


Figure 8 : Effet de l'augmentation de la concentration en LiTFSI, sur le potentiel d'oxydation (OER) et de réduction (HER) de l'eau, à pH 0.

La figure 8 met en évidence que l'augmentation de la concentration en sel engendre un déplacement des potentiels d'oxydation et de réduction de l'eau vers des valeurs plus positives et négatives, respectivement.

Ces décalages entraînent une augmentation de la stabilité électrochimique de l'eau, délimitée par les potentiels d'OER et d'HER. Le passage de 1 à 21 m LiTFSI, H₂O conduit à une augmentation de 0,12 V.

2.5. Conclusion

Dans ce chapitre il a été mis en évidence par l'équation de Nernst, le décalage des potentiels des réactions de l'eau avec l'augmentation de la concentration en sel. Ceci fut rendu possible grâce à la détermination de l'effet de la concentration en sel sur certains paramètres. Notamment, il a été démontré que dans les électrolytes SIW, la population d'eau majoritaire correspond aux molécules d'eau libres. À l'inverse, pour les électrolytes WIS, la quantité d'eau est drastiquement diminuée. Il en résulte, pour les électrolytes très concentrés (> 14 m de LiTFSI) une absence de molécules d'eau libres et une solvation incomplète des ions. Cette observation a conduit à déterminer l'activité de l'eau, grâce à la relation de Gibbs-Duhem qui relie cette activité aux coefficients d'activités des ions en solution [15, 27]. Les coefficients d'activité des ions ont été calculés à partir de la théorie de Debye-Hückel classique, c'est-à-dire considérant que la permittivité de l'électrolyte est équivalente à celle du solvant pur. Tout comme avec une extension de cette théorie qui prévoit que la permittivité de l'électrolyte est fonction de la quantité de solvant en solution. Pour les deux modèles, il a été mis en évidence que si dans les électrolytes dilués, l'activité du solvant est égale à un [4-6], ceci n'est plus le cas dans les électrolytes WIS où l'activité de l'eau tends vers zéro. La conséquence directe de cette observation est que si dans un électrolyte dilué, le potentiel de Nernst de HER et de OER est indépendant de la concentration et de l'activité de l'eau (en stœchiométrie infinie) dans les solutions diluées, ceci n'est plus le cas dans une solution de WIS. Ceci a été confirmé par la mise en évidence du déplacement des potentiels d'oxydation et de réduction de l'eau vers des potentiels plus positifs et négatifs, respectivement, lorsque la concentration en sel augmente. De plus, à notre connaissance, nous sommes les premiers à avoir mis en évidence que ces potentiels peuvent être reliés à la concentration en sel, en solution.

Finalement bien qu'ayant prouvé que la stabilité électrochimique de l'eau augmente lorsque la concentration en sel augmente cette augmentation est significativement inférieure aux valeurs obtenues expérimentalement. Elle est estimée, lors du passage de 1 à 21 m LiTFSI, H_2O , à 0,12 V théoriquement avec l'équation de Nernst contre 0,4 V expérimentalement avec une électrode de platine [36]. Il en résulte que la diminution de l'activité de l'eau n'est pas la seule contribution responsable du déplacement des potentiels d'OER et d'HER.

2.6. Annexe

2.6.1. Transposition de la molalité en molarité

Les densités employées sont issues de la littérature et ont été obtenues avec un densimètre Anton Paar DSA 5000 M [10]. Le détail des valeurs utilisées pour obtenir la figure 2 est présenté au tableau A1.

Tableau A1 : Paramètres utilisés pour la détermination de la concentration en sel et en eau de différentes solutions électrolytiques à base de LiTFSI, à 25°C.

<i>molalité</i>	<i>$m_{LiTFSI}(g)$</i>	<i>$m_{H_2O}(g)$</i>	<i>$d(g/mL)$</i>	<i>$V_{TOT}(L)$</i>	<i>$C_{LiTFSI}(M)$</i>	<i>$C_{H_2O}(M)$</i>
0,3	86,13	1000	1,04	1,04	0,29	53,16
1	287,10	1000	1,14	1,13	0,88	49,03
3,5	1004,85	1000	1,33	1,50	2,33	36,99
7	2009,70	1000	1,49	2,02	3,37	27,55
12	3445,20	1000	1,60	2,80	4,30	19,87
15	4306,50	1000	1,66	3,19	4,70	17,39
20	5742,50	1000	1,68	4,00	4,99	13,87
21	6029,10	1000	1,70	4,13	5,09	13,46

2.6.2. Détermination du pourcentage d'eau libre en solution

Il est possible de quantifier le nombre de moles d'eau libres dans les électrolytes SIW et WIS, $n(H_2O_{libre})$ (Eq. A1).

$$n(H_2O_{libre}) = n(H_2O_{TOT}) - n(H_2O_{solvate\ les\ ions}) \quad (Eq. A1)$$

Avec $n(H_2O_{TOT})$ le nombre total de moles d'eau en solution, $n(H_2O_{solvate\ les\ ions})$ le nombre de moles d'eau qui solvatent les ions en solution.

Le nombre total de moles d'eau en solution est de 55,55 pour toutes les solutions. Cette valeur est calculée en considérant que les solutions électrolytiques sont préparées à partir de 1000 g d'eau ($M=18\ g.mol^{-1}$). Ensuite le nombre de moles d'eau qui solvatent les ions en solution est assimilé à 4 en se basant sur la littérature [15, 16].

La détermination du pourcentage de moles d'eau libres dans chaque solution est calculée (Eq. A2).

$$\% n_{H_2O_{libre}} = \frac{n(H_2O_{libre})}{n(H_2O_{TOT}) + n(LiTFSI)} \quad (\text{Eq. A2})$$

Le détail des valeurs déterminées pour obtenir la figure 2B est présenté au tableau A2.

Tableau A2 : Fraction d'eau libre dans différentes solutions aqueuses à base de LiTFSI en considérant que 4 molécules d'eau sont requises pour solvater les ions lithium.

<i>molalité</i>	$\frac{n(H_2O_{TOT})}{n(LiTFSI)}$	$\frac{n(H_2O_{libre})}{n(LiTFSI)}$	$\% n_{H_2O_{libre}}$
0,3	185,17	181,17	97,31
1	55,55	51,55	91,16
3,5	15,87	11,87	70,36
7	7,94	3,94	44,04
12	4,63	0,63	11,18
15	3,70	-0,30	- 6,31
20	2,78	-1,22	- 32,36
21	2,65	-1,35	-37,17

2.6.3. Détermination du rayon solvaté des ions en solution

Les coefficients de diffusion des ions lithium et la viscosité des solutions sont issus des travaux de Li *et al.*, [10]. Les coefficients de diffusion ont été mesurés par RMN à gradient de champ pulsé (PFG) sur les noyaux ^7Li pour les cations Li^+ . La viscosité des solutions a été déterminée par un microviscosimètre automatisé AMVn Anton Paar. Le détail des valeurs employées pour obtenir la figure 4A est présenté au tableau A3.

Tableau A3 : Paramètres utilisés pour la détermination du rayon solvaté des cations Li⁺ et des anions TFSI⁻ dans différentes solutions aqueuses à base de LiTFSI.

<i>molalité</i>	η (10 ⁻³ Pa.s ⁻¹)	D_{Li^+} (10 ⁻¹⁰ m ² /s)	D_{TFSI^-} (10 ⁻¹⁰ m ² /s)	R_{Li^+} (10 ⁻¹⁰ m)	R_{TFSI^-} (10 ⁻¹⁰ m)
0,3	1,03	10,5	9,8	2,02	2,16
1	1,32	9,3	8,0	1,78	2,07
3,5	3,10	4,2	3,4	1,68	2,07
7	4,99	2,8	2,2	1,56	1,99
12	14,01	1,2	1,0	1,30	1,56
15	22,14	0,8	0,7	1,23	1,52
20	51,37	0,5	0,3	0,85	1,42
21	88,52	0,4	0,2	0,82	0,99

2.6.4. Expression du coefficient d'activité des ions en solution

Le coefficient d'activité des ions présents en solution est déterminé par la théorie Debye-Hückel, en considérant que les interactions entre ions sont d'ordre électrostatique [15, 28], (Eq. A3).

$$\ln(\gamma_i) = -\frac{A_{DH} \cdot I^{1/2}}{1 + B_{DH} \cdot d_{ion} \cdot I^{1/2}} \quad (\text{Eq. A3})$$

Avec A_{DH} et B_{DH} des paramètres de la théorie de Debye-Hückel (kg^{1/2}.mol^{-1/2} et kg^{1/2}.nm⁻¹.mol^{-1/2} [15]), d_{ion} la distance minimale entre deux ions (nm) et I la force ionique de la solution (mol.m⁻³). La force ionique est déterminée grâce à la concentration de l'électrolyte [4, 37], (Eq. A4).

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 \cdot C_i \quad (\text{Eq. A4})$$

Avec z_i la charge et C_i la concentration de l'ion i (mol.L⁻¹).

Appliqué à une solution électrolytique aqueuse à base de LiTFSI, ceci donne l'équation (Eq. A5).

$$I = \frac{1}{2} (C_{Li^+} \cdot C_{TFSI^-}) \quad (\text{Eq. A5})$$

La concentration en cations Li^+ étant équivalente à celle en anions $TFSI^-$, cette équation devient (Eq. A6).

$$I = C_{LiTFSI} \quad (\text{Eq. A6})$$

La combinaison de ces équations (Eq. A3 et A6) mène à l'expression des coefficients d'activité des ions Li^+ et $TFSI^-$ en fonction de la concentration en sel (Eq. 13).

2.6.5. Détermination des paramètres nécessaires à la détermination de l'activité de l'eau

La figure A1 illustre l'effet de la molalité en LiTFSI sur les paramètres de la théorie étendue de Debye-Hückel : A_{DH} et B_{DH} .

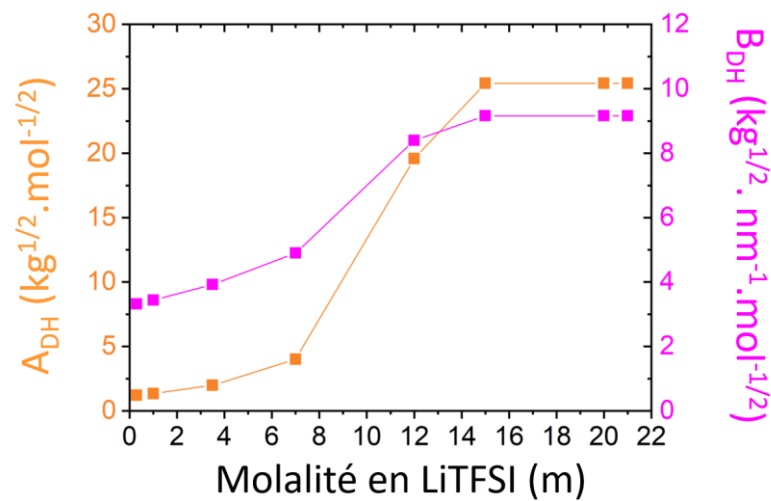


Figure A1 : Effet de la molalité en LiTFSI sur les paramètres de la théorie de Debye-Hückel : A_{DH} et B_{DH} .

La figure A1 met en évidence que les paramètres A_{DH} et B_{DH} augmentent avec la molalité en LiTFSI. Dans le cas classique de la théorie de Debye-Hückel, les paramètres A_{DH} et B_{DH} sont indépendants de la molalité en LiTFSI et sont de $1,17 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ et $3,29 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1/2}$, respectivement (Eq. A12-A13). Ces valeurs sont similaires à celles obtenues pour les électrolytes SIW. Ceci est dû au fait que le pourcentage d'eau libre dans ces solutions est élevé. À l'inverse, pour les électrolytes WIS, le pourcentage d'eau libre est drastiquement diminué. Il en résulte une augmentation importante des paramètres A_{DH} et B_{DH} .

Dans le but de déterminer si l'extension de la théorie de Debye-Hückel proposée (ϵ_s proportionnel au pourcentage d'eau libre en solution) s'éloigne fortement ou non du modèle initial (ϵ_s équivalent à la permittivité du solvant pur), les coefficients d'activité des ions ont été calculés pour les deux modèles. La figure A2 illustre l'effet de la molalité en LiTFSI sur les coefficients d'activité des ions pour ϵ_s équivalente ou proportionnelle à $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ libre.

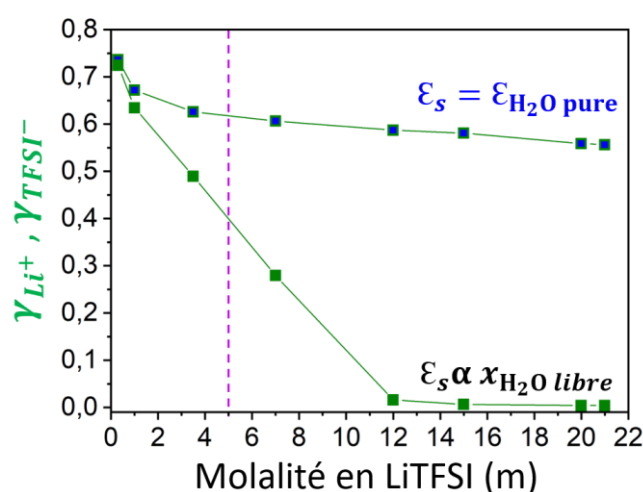


Figure A2 : Effet de la molalité en LiTFSI sur les coefficients d'activité des ions pour ϵ_s équivalente (bleu) ou proportionnelle (vert) à $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ libre.

La figure A2 met en évidence que les coefficients d'activité des ions diminuent lorsque la molalité en LiTFSI augmente, pour les deux modèles. Pour les électrolytes très dilués, de molalités inférieures ou égale à 1 les hypothèses formulées sur la permittivité impactent peu les valeurs des coefficients d'activité.

À l'inverse, à de plus fortes molalités, les coefficients d'activité obtenus selon le modèle initial sont plus importants. Ceci est attribué, comme pour les paramètres A_{DH} et B_{DH} , au pourcentage d'eau libre qui est drastiquement diminué lorsque la concentration en sel augmente.

2.6.6. Effet de l'activité de l'eau sur l'équation de Nernst

Les équations de Nernst pour la réaction d'OER et d'HER dépendent de l'activité des espèces en solution (Eq. 5-6, respectivement). L'activité de H_2 et O_2 est équivalente à la pression de H_2 et O_2 , (Eq. A7-A8).

$$E_{OER} = E_{O_2/H_2O}^0 + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \ln \left(\frac{\frac{P_{O_2}}{P^0} \cdot (a_{H^+})^4}{(a_{H_2O})^2} \right) \quad (\text{Eq. A7})$$

$$E_{HER} = E_{H_2/H_2O}^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left(\frac{\frac{P_{H_2}}{P^0} \cdot (a_{OH^-})^2}{(a_{H_2O})^2} \right) \quad (\text{Eq. A8})$$

Avec E_{O_2/H_2O}^0 et E_{H_2/H_2O}^0 les potentiels standards des réactions OER et HER (V vs. ESH), R la constante des gaz parfait ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T la température (en K), n le nombre d'électrons impliqués dans la réaction, F la constante de Faraday ($9.648 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$), P_i la pression partielle du gaz i (bar), P^0 la pression de référence (1 bar) et a_{H_2O} l'activité de l'eau.

En assimilant la fugacité de H_2 et O_2 équivalente à l'unité et en transposant l'activité de H^+ et OH^- en pH, alors ces équations de Nernst deviennent les suivantes (Eq. A9-A10).

$$E_{OER} = E_{O_2/H_2O}^0 - \frac{2,302 \cdot R \cdot T}{F} pH - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln(a_{H_2O}) \quad (\text{Eq. A9})$$

$$E_{HER} = E_{H_2/H_2O}^0 + \frac{2,302 \cdot R \cdot T}{F} (14 - pH) + \frac{R \cdot T}{F} \ln(a_{H_2O}) \quad (\text{Eq. A10})$$

Il est possible de simplifier ces équations en introduisant un potentiel standard relatif, $E_{Ox/Red}^{0'}$ (Eq. A11-A12).

$$E_{O_2/H_2O}^{0'} = E_{O_2/H_2O}^0 - \frac{2,302 \cdot R \cdot T}{F} \cdot pH \quad (\text{Eq. A11})$$

$$E_{H_2/H_2O}^{0'} = E_{H_2/H_2O}^0 + \frac{2,302 \cdot R \cdot T}{F} \cdot (14 - pH) \quad (\text{Eq. A12})$$

En utilisant l'expression de l'activité de l'eau, conformément à l'équation de Gibbs-Duhem (Eq. 12) ces équations conduisent aux équations (Eq. A13-A14).

$$E_{OER} = E_{O_2/H_2O}^{0'} - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left(\exp \left(-\frac{2 \cdot m_{LiTFSI}}{m_{H_2O}} \cdot \left(1 + \frac{1}{\gamma_{Li^+} \cdot \gamma_{TFSI^-}} \right) \right) \right) \quad (\text{Eq. A13})$$

$$E_{HER} = E_{H_2/H_2O}^{0'} + \frac{R \cdot T}{F} \ln \left(\exp \left(-\frac{2 \cdot m_{LiTFSI}}{m_{H_2O}} \cdot \left(1 + \frac{1}{\gamma_{Li^+} \cdot \gamma_{TFSI^-}} \right) \right) \right) \quad (\text{Eq. A14})$$

La simplification de ces équations est la suivante (Eq. A15-A16).

$$E_{OER} = E_{O_2/H_2O}^{0'} - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \frac{m_{LiTFSI}}{m_{H_2O}} \cdot \left(1 + \frac{1}{\gamma_{Li^+} \cdot \gamma_{TFSI^-}} \right) \quad (\text{Eq. A15})$$

$$E_{HER} = E_{H_2/H_2O}^{0'} - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \frac{2 \cdot m_{LiTFSI}}{m_{H_2O}} \cdot \left(1 + \frac{1}{\gamma_{Li^+} \cdot \gamma_{TFSI^-}} \right) \quad (\text{Eq. A16})$$

Le rapport de molalité en LiTFSI et en eau peut être transposé en rapport de concentration (Eq. A17).

$$\frac{m_{LiTFSI}}{m_{H_2O}} = \frac{\frac{n_{LiTFSI}}{kg_{H_2O}}}{\frac{n_{H_2O}}{kg_{H_2O}}} = \frac{n_{LiTFSI}}{n_{H_2O}} = \frac{C_{LiTFSI} \cdot V_{TOT}}{C_{H_2O} \cdot V_{TOT}} = \frac{C_{LiTFSI}}{C_{H_2O}} \quad (\text{Eq. A17})$$

Avec m_i la molalité de l'espèce i (mol.kg⁻¹), n_i le nombre de mole de l'espèce i (mol), kg_{H_2O} la masse d'eau (kg), C_i la concentration de l'espèce i (mol.L⁻¹) et V_{TOT} le volume totale de la solution (L). Ceci conduit à une expression du potentiel d'OER et d'HER en fonction de la concentration en sel, (Eq. 19-20).

2.7. Références

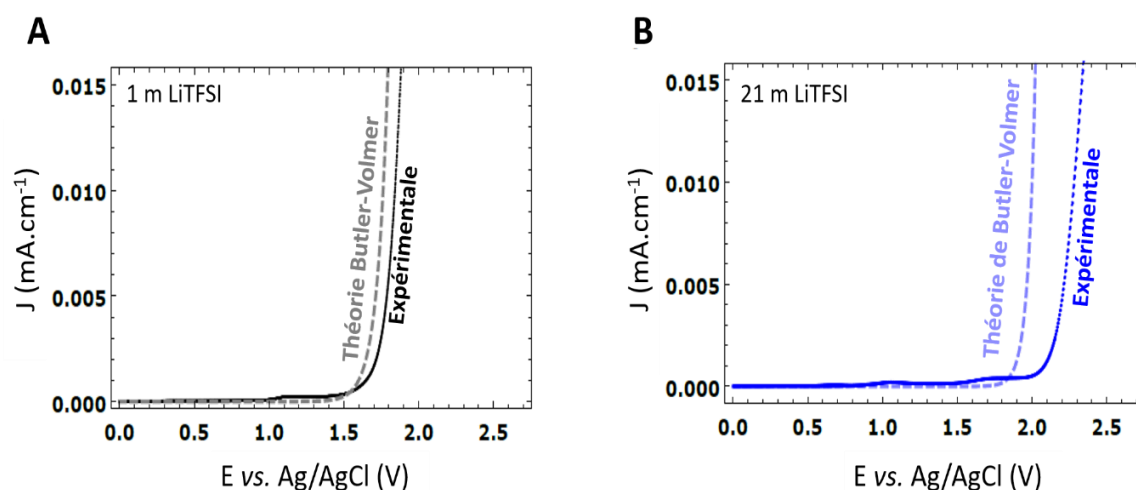
1. Miomandre, F., et al., *Électrochimie : Des concepts aux applications - Cours et exercices corrigés*. 3^{ème} ed. 2014.
2. *Nobel Lectures, Chemistry 1901-1921*, E.P. Company, Editor. Amsterdam, 196.
3. Yokoyama, Y., et al., *Origin of the Electrochemical Stability of Aqueous Concentrated Electrolyte Solutions*. Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(14): p. A3299-A3303.
4. Hamer, W.J. and Y.C. Wu, *Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uni-univalent Electrolytes in Water at 25°C*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1972. **1**(4): p. 1047-1100.
5. Glueckauf, E., *The influence of ionic hydration on activity coefficients in concentrated electrolyte solutions*. Transactions of the Faraday Society, 1957. **53**(0): p. 305-305.
6. Krummen, M., D. Gruber, and J. Gmehling, *Measurement of Activity Coefficients at Infinite Dilution in Solvent Mixtures Using the Dilutor Technique*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000. **39**(6): p. 2114-2123.
7. Lannelongue, P., et al., *“Water-in-Salt” for Supercapacitors: A Compromise between Voltage, Power Density, Energy Density and Stability*. Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(3): p. A657-A663.
8. Suo, L., et al., *“Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries*. Science, 2015. **350**(6263): p. 938-943.
9. Suo, L., et al., *Advanced High-Voltage Aqueous Lithium-Ion Battery Enabled by “Water-in-Bisalt” Electrolyte*. Angewandte Chemie International Edition, 2016. **55**(25): p. 7136-7141.
10. Li, Z., et al., *Transport Properties of Li-TFSI Water-in-Salt Electrolytes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2019. **123**(49): p. 10514-10521.
11. Orädd, G., L. Edman, and A. Ferry, *Diffusion: a comparison between liquid and solid polymer LiTFSI electrolytes*. Solid State Ionics, 2002. **152-153**: p. 131-136.
12. Wang, L., et al., *Anion effects on the solvation structure and properties of imide lithium salt-based electrolytes*. RSC Advances, 2019. **9**(71): p. 41837-41846.
13. Von Wald Cresce, A., et al., *Anion Solvation in Carbonate-Based Electrolytes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(49): p. 27255-27264.

14. Zhang, Y., et al., *Investigation of Ion–Solvent Interactions in Nonaqueous Electrolytes Using in Situ Liquid SIMS*. Analytical Chemistry, 2018. **90**(5): p. 3341-3348.
15. Fawcett, W.R., *Liquids, Solutions, and Interfaces : From Classical Macroscopic Descriptions to Modern Microscopic Details*. 2004. 621.
16. Nguyen, Q., et al., *Comparative Analysis of Fluorinated Anions for Polypyrrole Linear Actuator Electrolytes*. Polymers, 2019. **849**: p. 1-13.
17. Rempe, S.B., et al., *The Hydration Number of Li⁺ in Liquid Water*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(5): p. 966-967.
18. Zeng, Y., et al., *Solvation structure and dynamics of Li⁺ ion in liquid water, methanol and ethanol: A comparison study*. Chemical Physics, 2014. **433**: p. 89-97.
19. G.G. Stokes, *Trans. Camb. Philos. Soc.* 9 (1856) 5.
20. Einstein, A., , *Ann. Phys.* 17 (1905) 549.
21. Salomon, M., *Conductance of Solutions of Lithium Bis(trifluoromethanesulfone)imide in Water, Propylene Carbonate, Acetonitrile and Methyl Formate at 25°C*. Journal of Solution Chemistry,, 1993. **22**(8): p. 715-725.
22. Ue, M., *Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and γ -Butyrolactone*. Journal of The Electrochemical Society, 1994. **141**(12): p. 3336.
23. Moon, H., et al., *Solvent Activity in Electrolyte Solutions Controls Electrochemical Reactions in Li-Ion and Li-Sulfur Batteries*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(8): p. 3957-3970.
24. Lewis, G.N., *Outlines of a New System of Thermodynamic Chemistry*. Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences, 1907. **43**(7): p. 259-293.
25. Yamada, Y., et al., *Hydrate-melt electrolytes for high-energy-density aqueous batteries*. Nature Energy, 2016. **1**: p. 16129.
26. Blandamer, M.J., et al., *Activity of water in aqueous systems; A frequently neglected property*. Chemical Society Reviews, 2005. **34**(5): p. 440-458.
27. Moucka, F., I. Nezbeda, and W.R. Smith, *Molecular simulation of aqueous electrolytes: Water chemical potential results and Gibbs-Duhem equation consistency tests*. The Journal of Chemical Physics, 2013. **139**(12): p. 124505.
28. Stokes, R.H. and R.A. Robinson, *Ionic Hydration and Activity in Electrolyte Solutions*. Journal of the American Chemical Society, 1948. **70**(5): p. 1870-1878.

29. Schlumpberger, S. and M. Bazant, *Simple Theory of Ionic Activity in Concentrated Electrolytes*. 2017.
30. Fawcett, W.R. and A.C. Tikanen, *Role of Solvent Permittivity in Estimation of Electrolyte Activity Coefficients on the Basis of the Mean Spherical Approximation*. The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(10): p. 4251-4255.
31. Buchner, R., G.T. Hefter, and P.M. May, *Dielectric Relaxation of Aqueous NaCl Solutions*. The Journal of Physical Chemistry A, 1999. **103**(1): p. 1-9.
32. Hasted, J.B., D.M. Ritson, and C.H. Collie, *Dielectric Properties of Aqueous Ionic Solutions. Parts I and II*. The Journal of Chemical Physics, 1948. **16**(1): p. 1-21.
33. McEldrew, M., et al., *Theory of The Double Layer in Water-in-Salt Electrolytes*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018. **9**: p. 5840–5846.
34. Wang, P. and A. Anderko, *Computation of dielectric constants of solvent mixtures and electrolyte solutions*. Fluid Phase Equilibria, 2001. **186**(1): p. 103-122.
35. William M. Haynes and P.a.s.e.o.N.I.o.S.a. Technology, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 97 ed.
36. Coustan, L., G. Shul, and D. Bélanger, *Electrochemical behavior of platinum, gold and glassy carbon electrodes in water-in-salt electrolyte*. 2017. Vol. 77: p. 89-92.
37. Chen, C.-C. and L.B. Evans, *A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems*. AIChE Journal, 1986. **32**(3): p. 444-454.

Chapitre 3

La théorie de Butler-Volmer limitée pour expliquer le décalage du potentiel d'oxydation de l'eau dans les électrolytes aqueux à base de LiTFSI



Comparaison des prévisions théorique (de l'équation de Butler-Volmer) et expérimentale du décalage du potentiel d'oxydation de l'eau pour une électrode d'or dans 1 m (noir) et 21 m LiTFSI (bleu).

Table des matières

3.1. Introduction	65
3.2. Etude expérimentale : le décalage du potentiel d'oxydation de l'eau	67
3.2.1. Augmentation de la stabilité électrochimique de l'eau.....	67
3.2.2. Le matériau d'électrode : un paramètre du décalage du potentiel d'oxydation de l'eau.....	75
3.2.2.1. L'oxydation de l'électrode.....	75
3.2.2.2. La cinétique associée à la nature du matériau d'électrode.....	79
3.3. Corrélation thermodynamique et expérimentale	80
3.4. La théorie de Butler-Volmer appliquée aux électrolytes WIS	81
3.4.1. Variation des paramètres influant l'équation de Butler-Volmer.....	81
3.4.1.1. Les paramètres explicites de l'équation de Butler-Volmer.....	81
3.4.1.2. Le taux de couverture de l'électrode : un paramètre implicite à l'équation de Butler-Volmer.....	84
3.4.2. Comparaison entre la théorie de Butler-Volmer et l'expérience.....	87
3.4.3. Comparaison entre la théorie de Butler-Volmer ajustée et l'expérience.....	88
3.4.3.1. Les courbes de Tafel.....	88
3.4.3.2. Les courbes de Tafel insuffisantes pour prévoir efficacement des paramètres de l'équation de Butler-Volmer dans les électrolytes WIS.....	91
3.4.4. Les limites de l'équation de Butler-Volmer.....	93
3.5. Conclusion.....	95
3.6. Annexe	97
3.7. Référence.....	123

3.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré que l'augmentation de la concentration en sel conduit à une diminution de l'activité de l'eau. Ceci a pour conséquence directe un décalage des potentiels des réactions de l'eau, conformément à l'équation de Nernst. Plus précisément, nous avons mis en évidence théoriquement, une augmentation de la stabilité électrochimique de l'eau de 0,12 V lors du passage de 1 à 21 m LiTFSI. Néanmoins, il a été remarqué que cette augmentation est moins significative que celle observée expérimentalement, 0,4 V avec une électrode de Pt [1]. Ainsi, nous avons proposé que l'équation de Nernst, tenant compte de l'activité de l'eau, ne permet pas de prévoir efficacement le décalage des potentiels des réactions de l'eau.

Il est clairement établi que l'augmentation de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau est rendue possible par la combinaison de deux facteurs. Le premier est la diminution de la quantité d'eau libre en solution [2] et de la réactivité des molécules d'eau [35]. La hausse de la concentration en sel engendre des modifications des interactions en solution. Dans les électrolytes WIS les interactions ion-ion sont majoritaires et les interactions eau-eau minoritaires. Il a été démontré par simulation de dynamique moléculaire que la structure de l'eau dépend fortement du type d'anion [3]. Plus précisément, les réseaux de liaison d'hydrogène entre les molécules d'eau sont complètement rompus dans les solutions concentrées à base de LiTFSI [3]. Ceci entraîne un renforcement des liaisons OH des molécules d'eau qui réduit la réactivité de l'eau [35]. Le second facteur correspond à la modification de l'interface électrode/électrolyte à des potentiels élevés, dans les électrolytes WIS [4-6]. Comme présenté au chapitre 1, la littérature explique que le décalage du potentiel de la HER à l'électrode négative provient de la formation d'une interphase électrolyte solide « en anglais, solid-electrolyte-interphase » (SEI) [5, 7, 8]. Le décalage du potentiel d'oxydation de l'eau vers des potentiels plus positifs est lui corrélé à la formation d'une double couche électrochimique composée d'anions TFSI [9, 10]. Vatamanu *et al.*, [9] ont déterminé le profil de densité des ions et de l'eau pour une électrode chargée positivement (à 2 V). Ils ont mis en évidence que la population majoritaire proche de la surface d'une électrode chargée positivement correspond aux anions TFSI. Les anions s'accumulent près de la surface de l'électrode et forment une double couche électrochimique. En raison du caractère hydrophobe et de l'important volume de ces anions [11-13], l'accès des molécules d'eau à la surface de l'électrode est rendu difficile [9].

Des études [1, 2, 5] ont démontré que le décalage du potentiel d'OER est plus important que celui d'HER. Cela révèle que les processus en potentiels positifs sont d'autant plus efficaces pour bloquer l'accès des molécules d'eau à la surface de l'électrode que la SEI formée en potentiels négatifs. Ceci soulève une interrogation. La diminution de l'activité de l'eau et la double couche électrochimique sont-elles suffisantes pour expliquer le décalage du potentiel d'OER ? C'est la problématique étudiée dans ce chapitre.

L'équation de Nernst ne semble pas pouvoir prédire efficacement le décalage des potentiels des réactions de l'eau. Une possibilité est que l'équation de Butler-Volmer pourrait être plus efficace. L'équation de Butler-Volmer associée à un phénomène d'oxydation est présentée, (Eq. 1).

$$J_a = n \cdot C_{red} \cdot F \cdot k_a^0 \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E^0)\right) \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec J_a la densité de courant anodique ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), n le nombre d'électrons échangés durant la réaction, C_{red} la concentration en réducteur ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), F la constante de Faraday ($96485,33 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), k_a^0 la constante cinétique standard du transfert électronique relative à la réaction anodique ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), α le coefficient de transfert de charge, R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T la température (K), E le potentiel appliqué (V) et E^0 le potentiel d'équilibre (V).

Cette équation (Eq. 1) permet de tenir compte de la cinétique de la réaction d'OER. Ainsi elle pourrait être plus adaptée que l'équation de Nernst pour prédire le décalage du potentiel d'OER lorsque la concentration en sel augmente. Le but de ce chapitre est de déterminer comment formaliser l'équation de Butler-Volmer de façon à prévoir efficacement le décalage du potentiel d'OER.

Dans ce chapitre, dans un premier temps deux études expérimentales seront menées. D'une part, l'effet de la concentration en sel sur la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau est analysé. D'autre part, le décalage du potentiel d'OER et les contributions au courant anodique sont étudiés. Pour cela des mesures électrochimiques telles que la voltamétrie cyclique et la polarisation linéaire sont employées. Dans un second temps, l'équation de Butler-Volmer est utilisée pour prévoir le décalage du potentiel d'OER. Avant d'évaluer les paramètres influençant son expression, elle est transposée à la réaction d'OER.

Ensuite, elle est utilisée de façon à comparer les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux du décalage du potentiel d'OER. Il sera démontré que la réaction d'oxydation de l'eau dans les électrolytes aqueux à base de LiTFSI n'est pas l'unique contribution au courant anodique.

3.2. Etude expérimentale : le décalage du potentiel d'oxydation de l'eau

L'objectif de cette section expérimentale est de quantifier l'effet de la concentration en sel sur la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau, plus précisément sur le décalage du potentiel d'OER.

3.2.1. Augmentation de la stabilité électrochimique de l'eau

Dans cette étude, pour déterminer l'effet de la concentration en sel sur les potentiels d'OER et d'HER, la voltamétrie cyclique est employée. Les détails expérimentaux sont présentés en annexe, section 3.6.1.

Les voltamogrammes obtenus à la suite d'un balayage en potentiels positifs puis négatifs avec une électrode d'or (Au), platine (Pt) et carbone vitreux (GC) dans 1, 12 et 21 m LiTFSI, H₂O, à 100 mV.s⁻¹, sous diazote, à 25°C sont illustrés aux figures 1-3, respectivement.

Les matériaux d'électrodes choisis (Au, Pt et GC) sont couramment employés en électrochimie [1, 14, 15]. Ils possèdent une structure sans porosité et un comportement connu (électrode couramment employée en électroanalyse et électrocatalyse) [1, 14, 16]. Plus particulièrement, pour cette étude, ces électrodes sont sélectionnées en raison de leur faible (GC [17] et Au [18]) et forte (Pt [1]) activité électrocatalytique pour les réactions d'évolution de l'hydrogène et de l'oxygène.

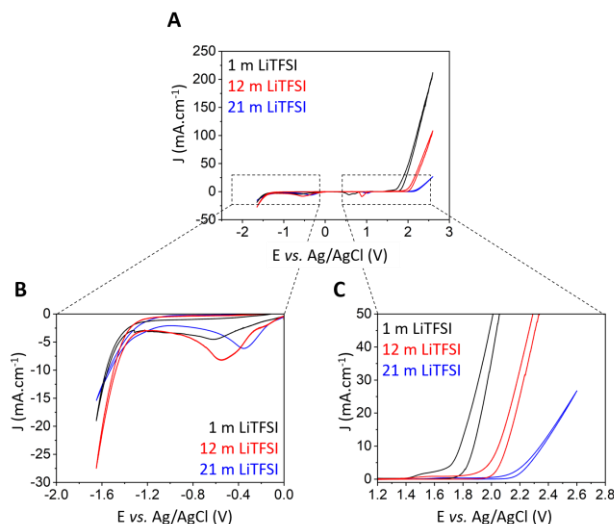


Figure 1 : (A) Voltamétrie cyclique réalisée avec une électrode d'or dans différentes solutions électrolytiques à base de LiTFSI (1 m en noir, 12 m en rouge et 21 m en bleu) à une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} Zoom (B) en potentiels négatifs et (C) en potentiel positif de l'effet de la concentration en LiTFSI sur les potentiels d'HER et d'OER, respectivement.

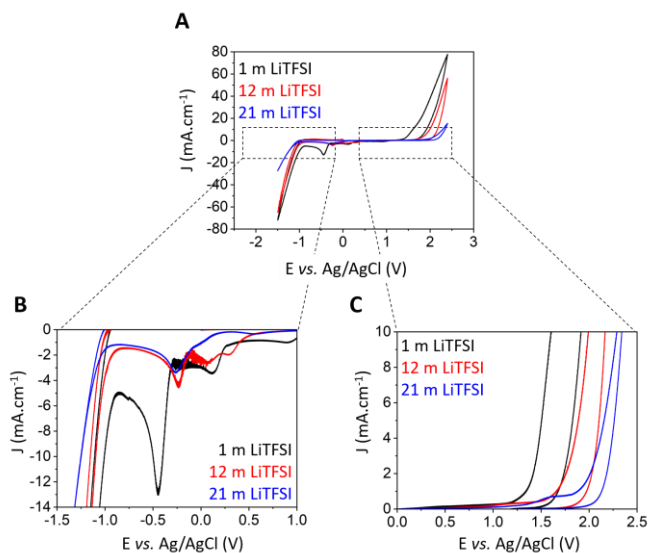


Figure 2 : (A) Voltamétrie cyclique réalisée avec une électrode de platine dans différentes solutions électrolytiques à base de LiTFSI (1 m en noir, 12 m en rouge et 21 m en bleu) à une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} Zoom (B) en potentiels négatifs et (C) en potentiel positif de l'effet de la concentration en LiTFSI sur les potentiels d'HER et d'OER, respectivement.

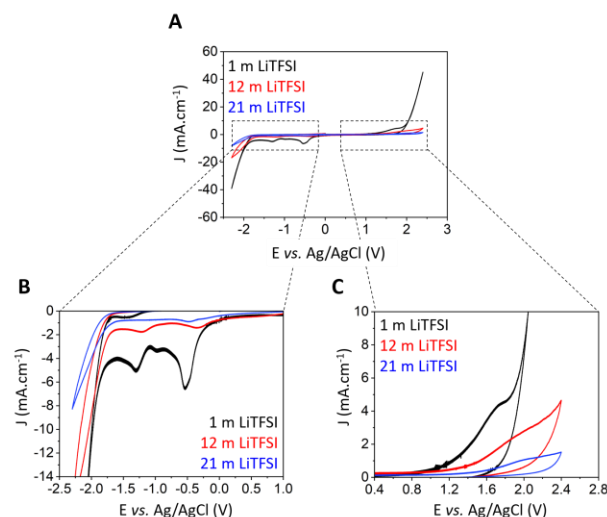


Figure 3 : (A) Voltamétrie cyclique réalisée avec une électrode de carbone vitreux dans différentes solutions électrolytiques à base de LiTFSI (1 m en noir, 12 m en rouge et 21 m en bleu) à une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹ Zoom (B) en potentiels négatifs et (C) en potentiel positif de l'effet de la concentration en LiTFSI sur les potentiels d'HER et d'OER, respectivement.

Les figures 1-3 mettent en évidence la présence de différents processus redox. Chacun d'entre eux est analysé dans cette section 3.2. Les densités de courant élevées en potentiels positifs et négatifs sont associées à la réaction d'oxydation et de réduction de l'eau, respectivement. Les potentiels de ces réactions en fonction de la molalité en LiTFSI ont été déterminés et sont résumés dans le tableau 1. Ils ont été identifiés à partir d'une variation de 15% du courant stable, avant la variation du courant anodique (associée à l'OER) et cathodique (corrélée à la HER). Plus de détails sont fournis en annexe, section 3.6.2, figure A1.

Tableau 1 : Potentiels d'OER et d'HER en V vs. Ag/AgCl déterminés expérimentalement dans 1, 12 et 21 m LiTFSI à partir d'une variation de 15% du courant, avec une électrode d'Au, Pt et GC, figures 1-3.

Molalité en LiTFSI	Au (figure 1)		Pt (figure 2)		GC (figure 3)	
	E _{OER} (V)	E _{HER} (V)	E _{OER} (V)	E _{HER} (V)	E _{OER} (V)	E _{HER} (V)
1	1,42	-1,34	1,24	-0,88	1,85	-1,69
12	1,78	-1,25	1,57	-0,89	2,15	-1,66
21	1,99	-1,09	1,86	-0,97	2,23	-1,66

Le tableau 1 révèle que les potentiels d'OER et d'HER dépendent de la nature du matériau d'électrode et de la molalité en LiTFSI. L'effet de la nature de l'électrode est discuté ultérieurement, à la section 3.2.2.

Pour toutes les électrodes, l'augmentation de la concentration en sel engendre un décalage du potentiel d'OER vers des valeurs plus positives. Ceci n'est pas le cas pour le potentiel d'HER. Lorsque la concentration en sel augmente, il est déplacé vers des valeurs moins négatives pour Au et GC et plus positives pour le Pt. Des observations similaires ont été faites avec ces matériaux d'électrode dans les électrolytes aqueux à base de LiTFSI [1, 5, 8]. Dans ces études, il a été démontré que l'augmentation de la concentration en LiTFSI conduit systématiquement à un décalage du potentiel d'OER vers des valeurs plus positives tandis que le potentiel d'HER n'est pas toujours décalé vers des valeurs plus négatives. Néanmoins, il est reconnu que ces décalages conduisent systématiquement à une augmentation de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau. Dans le but de confirmer ceci, la stabilité électrochimique de l'eau en fonction de la molalité en LiTFSI est déterminée. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau 2. Elles ont été calculées à partir des potentiels d'OER et d'HER présentés dans le tableau 1.

Tableau 2 : Fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau, calculée à partir des potentiels d'OER et d'HER résumés dans le tableau 1 obtenus avec une électrode d'Au, Pt et GC.

Molalité en LiTFSI	Au	Pt	GC
1	2,76	2,12	3,54
12	3,03	2,46	3,81
21	3,05	2,83	3,89

Le tableau 2 révèle une augmentation de la stabilité électrochimique de l'eau lorsque la molalité en LiTFSI augmente pour toutes les électrodes. Le passage de 1 à 21 m LiTFSI, H₂O entraîne une augmentation de 0,29 ; 0,71 et 0,35 V avec une électrode d'Au ; Pt et GC, respectivement. Cette observation est conforme à la littérature, une hausse de la concentration en LiTFSI engendre une augmentation de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau [1]. Cela a été observé pour différents matériaux d'électrode : acier inoxydable [7], Pt [1, 2, 5, 8], GC [1, 5, 8] et Au [1].

Les figures 1B-3B démontrent également la présence de vagues de réduction en potentiel négatif, avant le début de la réaction de dégagement d'hydrogène. Elles sont observées entre 0 et -1,2 V, entre 0,5 et -1,0 V et entre 0 et -1,6 V pour Au, Pt et GC, respectivement. L'intensité de ces vagues diminue avec une augmentation de la concentration en LiTFSI. Cette observation est cohérente avec les travaux de Suo *et al.*, [7]. Ils ont observé la présence d'un plateau avant la réaction d'HER dont l'intensité diminue lorsque la concentration en LiTFSI augmente (chapitre 1, section 1.5.2.1). Ils ont attribué ce plateau à la réduction d'agrégats de Li_2TFSI en LiF . Cependant, la réduction directe des agrégats de TFSI a été réfutée par différents travaux [5, 8, 19]. Notamment, Coustan *et al.*, [19] ont proposé que la vague cathodique avant la réaction d'HER provient de la réduction des espèces produites à haut potentiel positif. Ils ont établi cette conclusion à la suite de deux observations. La première est la présence de vagues de réduction lors d'un balayage en potentiels positifs puis négatifs. La seconde est l'absence de vagues de réduction lors d'un balayage en potentiels négatifs puis positifs. En se basant sur cette hypothèse, les vagues cathodiques observées aux figures 1B-3B pourraient être liées à la réduction des espèces formées lors du balayage en potentiels positifs. Dans le but de vérifier ceci, un balayage en potentiels négatifs a été réalisé. La figure 4A illustre un balayage en potentiels négatifs obtenus avec une électrode de Pt dans différents électrolytes aqueux à base de LiTFSI (1, 12 et 21 m) sous diazote, à 100 mV.s^{-1} .

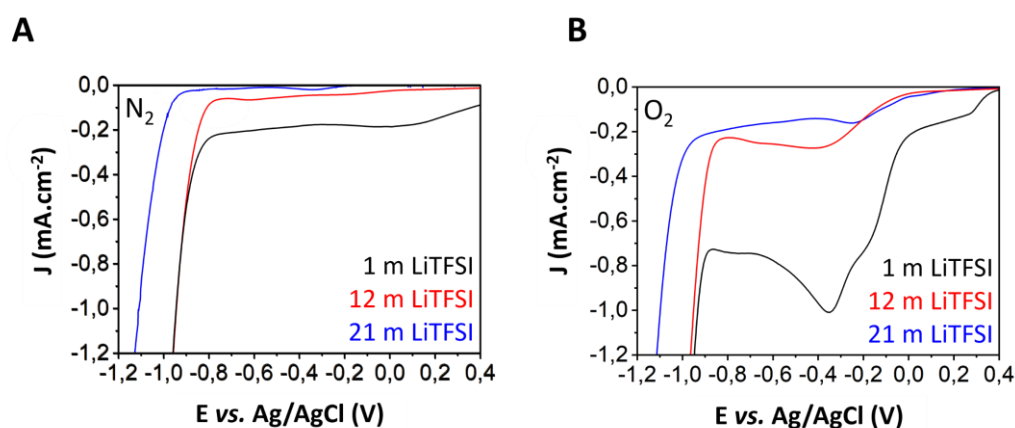


Figure 4 : Polarisation linéaire sous barbotage (A) de diazote et (B) de dioxygène d'une électrode Pt à 10 mV.s^{-1} dans différents électrolytes aqueux à base de LiTFSI : 1 m LiTFSI (noir), 12 m LiTFSI (rouge) et 21 m LiTFSI (bleu).

La figure 4A révèle l'absence de vague de réduction, pour 1, 12 et 21 m LiTFSI, H₂O lors d'un balayage vers les potentiels négatifs sous diazote. Ainsi les vagues cathodiques observées initialement lors d'un balayage des potentiels positifs à négatifs sont supprimées, figures 1B-3B. Cette observation confirme que les vagues cathodiques observées lors d'un balayage des potentiels positifs à négatifs correspondent à la réduction d'espèces générées en potentiels positifs, figures 1B-3B [19]. Puisque l'eau est oxydée en dioxygène en potentiels positifs dans les électrolytes aqueux à base de LiTFSI [1, 7, 9, 10], les vagues cathodiques pourraient être associées à la réduction du dioxygène [20]. Afin de confirmer cette hypothèse un balayage en potentiels négatifs est réalisé sous dioxygène. La figure 4B représente un balayage sous dioxygène en potentiels négatifs obtenus avec une électrode de Pt dans différents électrolytes aqueux à base de LiTFSI (1, 12 et 21 m) à 100 mV.s⁻¹.

La figure 4B met en évidence la présence d'une vague de réduction en potentiels négatifs aux alentours de -0,4 V pour toutes les molalités. Elle est attribuée à la réduction du dioxygène en raison de son absence sous diazote et sa présence sous dioxygène [20-23]. Ainsi le dioxygène est réduit aux alentours de -0,4 V dans les électrolytes aqueux à base de LiTFSI. Les vagues cathodiques observées aux figures 1B-3B se trouvent dans la même zone de potentiel que la réduction du dioxygène, figure 4B. Ceci révèle que la réduction du dioxygène contribue aux vagues cathodiques, figure 1B-3B. Le dioxygène produit durant un balayage allé en potentiels positifs est réduit lors du balayage retour, en potentiels négatifs, vers 0,4 V. Ce résultat est cohérent aux travaux de Nakagawa *et al.*, [20]. Ils ont observé la réduction du dioxygène, aux alentours de -0,4 V vs. Ag/AgCl sur une électrode de GC recouverte d'un dépôt d'oxyde d'iridium, après une excursion en potentiels positifs correspondant à la réaction d'oxydation de l'eau. Bien que la surface de l'électrode soit différente nous admettons que la réduction du dioxygène se déroule aux alentours de -0,4 V et participe aux vagues cathodiques observées, figure 1B-3B.

De plus, la figure 4B montre que la densité de courant associée à la réduction du dioxygène débute à des potentiels légèrement plus faibles pour 1 m LiTFSI et diminue lorsque la molalité en LiTFSI augmente. Ceci indique que la réduction du dioxygène dépend de la concentration en sel. Deux hypothèses sont proposées pour expliquer ces observations. Plus une solution est visqueuse plus la mobilité des espèces en solution est ralentie. Dans ce cas, la cinétique de réaction de ces espèces est moins favorisée, elle est plus lente.

En se basant sur cela, il semble cohérent que la réduction du dioxygène soit cinétiquement plus favorable dans une solution SIW. Ceci permet d'expliquer que la densité de courant associée à la réduction du dioxygène débute à des potentiels légèrement plus faibles pour 1 m LiTFSI. De plus, la solubilité d'un gaz diminue lorsque la concentration en sel dans la solution électrolytique augmente [24, 25]. Chen et al., [22] ont démontré que la solubilité du dioxygène passe de 1,9 à 1,1 mg.L⁻¹ lors du passage de 1 m Li₂SO₄ à 21 m LiTFSI. Nous assumons que le passage de 1 m à 21 m LiTFSI engendre une diminution de la solubilité du dioxygène. Ce phénomène pourrait être à l'origine de la diminution de la densité de courant de la réduction du dioxygène lorsque la concentration en sel augmente.

Cette étude a permis de démontrer que la réduction du dioxygène, produit en potentiels positifs, contribue aux vagues cathodiques observées aux figures 1B-3B. Cependant comme indiqué, plusieurs vagues de réductions sont visibles. Cela pourrait signifier que la réduction du dioxygène n'est pas l'unique processus en potentiels négatifs. Une façon de vérifier cette hypothèse est de déterminer si l'ensemble du dioxygène produit durant l'oxydation de l'eau est réduit aux potentiels négatifs. Pour cela nous proposons d'évaluer le rapport de la charge relative à ces deux processus. Dans le cas où uniquement du dioxygène est généré pendant le balayage en potentiels positifs et que l'intégralité de ce dioxygène est réduit alors le rapport de charge est de 1. Le tableau 3 illustre les rapports de charge de formation/réduction du dioxygène, dans 1, 12 et 21 m LiTFSI, H₂O avec une électrode d'Au, Pt et GC. Les charges ont été déterminées à partir des figures 1A-3A.

Tableau 3: Rapport des charges d'oxydation/réduction extrait des voltamogrammes des figures 1A-3A.

Molalité en LiTFSI (mol/kg⁻¹)	GC ^a	Au ^b	Pt ^c
	$\frac{Q_{\text{oxydation}}}{ Q_{\text{réduction}} }$	$\frac{Q_{\text{oxydation}}}{ Q_{\text{réduction}} }$	$\frac{Q_{\text{oxydation}}}{ Q_{\text{réduction}} }$
1	1,7	39,3	49,1
12	0,4	4,8	3,3
21	0,2	1,9	2,8

a. Charge d'oxydation entre 1,85 ; 2,15 ; 2,23 et 2,40 V vs. Ag/AgCl pour 1 ; 12 ; 21 m LiTFSI, respectivement ; Charge de réduction entre 0,51 et -1,59 V vs. Ag/AgCl.

b. Charge d'oxydation entre 1,42 ; 1,78 ; 1,99 et 2,60 V vs. Ag/AgCl pour 1 ; 12 ; 21 m LiTFSI, respectivement ; Charge de réduction entre 0,2 et -1,06 V vs. Ag/AgCl.

c. Charge d'oxydation entre 1,24 ; 1,57 et 1,86 et 2,60 V vs. Ag/AgCl pour 1 ; 12 ; 21 m LiTFSI, respectivement ; Charge de réduction entre 0,35 et -0,83 V vs. Ag/AgCl.

Le tableau 3 met en évidence que les rapports sont différents de 1 pour toutes les électrodes et molalité en LiTFSI. Plus précisément, ils sont inférieurs à 1 pour le GC dans 12 et 21 m LiTFSI. Cela révèle que la charge d'oxydation de l'eau est plus faible que celle relative à la réduction du dioxygène. Il est impossible de réduire plus de dioxygène qu'il n'en a été produit. Une explication est que la vague cathodique en potentiels négatifs ne correspond pas uniquement à la réduction du dioxygène. Elle pourrait correspondre à la réduction du dioxygène [20] et des oxydes de carbone [26]. Ceci permet de valider l'hypothèse formulée auparavant. La réduction du dioxygène n'est pas l'unique processus aux potentiels négatifs aux alentours de -0,4 V, figure 1B-3B.

À l'inverse, les rapports de charge sont supérieurs à 1 pour le Pt, Au et GC dans 1 m LiTFSI. Cela indique que la charge associée à l'OER est plus importante que celle relative à la réduction du dioxygène. La quantité de dioxygène produit est supérieure à celle réduite. Deux hypothèses peuvent expliquer cela. La première est relative au nombre d'électrons impliqué dans les réactions. La charge associée à un processus rédox est proportionnelle au nombre d'électrons échangé, conformément à la loi de Faraday. Ainsi un rapport de charge d'oxydation/réduction peut être supérieur à 1 dans le cas où la charge d'oxydation implique un nombre d'électrons supérieur à celui associé à la charge de réduction. La réaction d'oxydation de l'eau nécessite 4 électrons. En conséquence, un nombre d'électrons impliqué dans la réaction de réduction du dioxygène inférieur à 4 pourrait expliquer que le rapport de charge soit supérieur à 1. Néanmoins cette hypothèse est limitée pour deux raisons. D'une part, il est généralement admis que la réduction du dioxygène implique 4 électrons à la surface d'une électrode d'Au [27] et de Pt [28]. D'autre part, pour le GC, il a été proposé par Chen et al., [29] que la réduction du dioxygène à la surface du carbone implique 2 électrons dans 21 m LiTFSI, 7 m LiOTf, H₂O, cependant aucune donnée dans 1 m LiTFSI n'est connue. Pour valider cette hypothèse il est nécessaire d'identifier le nombre d'électrons impliqué dans la réaction de réduction du dioxygène à la surface d'Au, Pt et GC. Une technique envisageable est l'électrode tournante disque-anneau. La seconde hypothèse formulée, pour justifier que la quantité de dioxygène produite est supérieure à celle réduite, est que l'oxydation de l'eau n'est pas la seule réaction se produisant en potentiels positifs. La contribution d'autres processus d'oxydation pourrait expliquer que la charge associée au courant limite anodique soit supérieure à celle relative à la réduction du dioxygène.

L'oxydation de l'électrode est une possibilité [27]. Les figures 1C-3C montrent la présence de vagues d'oxydation avant le début de la réaction d'OER pour chaque électrode. Elles pourraient correspondre à la réaction d'oxydation de l'électrode et contribuer au courant anodique. Ceci permettrait d'expliquer que la charge associée à l'OER est supérieure à celle relative à la réduction du dioxygène.

3.2.2. Le matériau d'électrode : un paramètre du décalage du potentiel d'oxydation de l'eau

3.2.2.1. L'oxydation de l'électrode

Afin de déterminer la contribution de l'oxydation des matériaux d'électrode sur le courant anodique, une étude électrochimique a été réalisée. La figure 5 représente les processus électrochimiques se déroulant avant la réaction d'OER avec une électrode d'Au (A), Pt (B) et GC (C) lors d'un balayage en potentiels positifs puis négatifs, à 100 mV.s^{-1} , sous diazote, dans différentes solutions électrolytiques à base de LiTFSI.

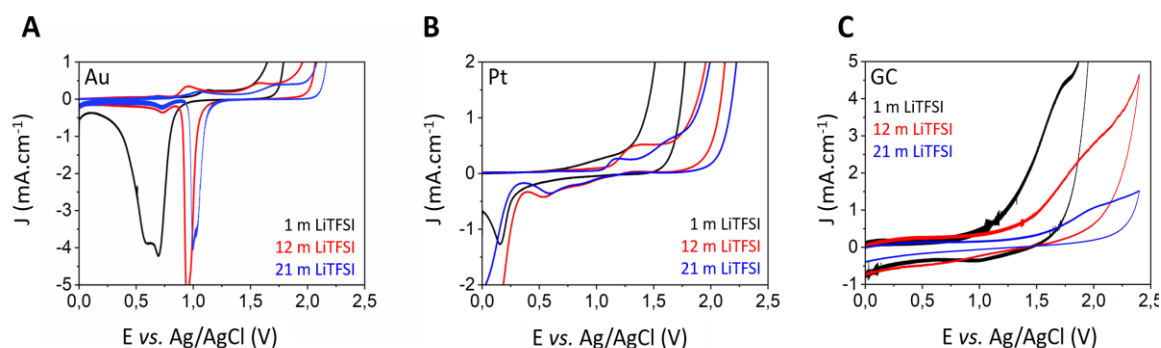


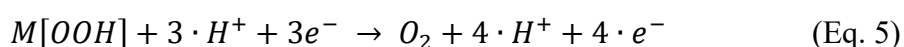
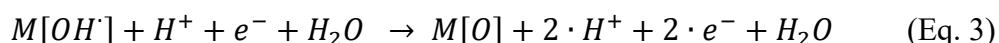
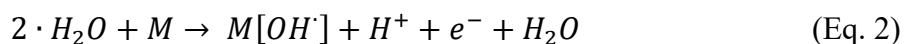
Figure 5 : Voltamétrie cyclique d'une électrode (A) Au, (B) Pt et (C) GC entre 0 et 2,5 V vs. Ag/AgCl (V) des processus électrochimiques impliqués lors d'un balayage en potentiels positifs puis négatifs, à 100 mV.s^{-1} , sous diazote, dans différentes solutions électrolytiques à base de LiTFSI : 1 m (noir), 12 m (rouge) et 21 m (bleu).

La figure 5 montre des similitudes pour toutes les électrodes. La première est la présence de vagues d'oxydation et de réduction avant et après la réaction d'OER. La figure 5A révèle la présence de deux vagues d'oxydation. Une première est observée aux alentours de 1 V pour toutes les molalités. Une seconde est visible vers 1,6 V pour 12 et 21 m LiTFSI.

Ensuite une vague de réduction est présente à 0,7 ; 0,9 et 1 V pour 1 ; 12 et 21 m LiTFSI, respectivement. Les vagues d'oxydation sont assimilées à l'oxydation de l'électrode d'or tandis que la vague de réduction est corrélée à la réduction des oxydes d'or formés [1, 18, 30]. La figure 5B indique une vague d'oxydation pour 1 et 12 m LiTFSI contre deux pour 21 m LiTFSI, avant la réaction d'OER avec une électrode de Pt. Des vagues de réduction sont également observées entre 1 et 0 V, après la réaction d'OER. Ces processus correspondent à l'oxydation de l'électrode de Pt et la réduction des oxydes formés [1, 30]. La figure 5C met en évidence une vague anodique et cathodique pour le GC. Elles pourraient correspondre à l'oxydation et la réduction de l'électrode [17] tout comme à l'intercalation/dé-intercalation des anions TFSI. Rothermel *et al.*, [31] ont démontré que les anions TFSI s'insèrent entre les feuillets du carbone pour mener à leur séparation, à haut potentiel positif. Ils ont mis en évidence l'intercalation et la dé-intercalation réversible des anions TFSI à une électrode de graphite chargé positivement. Bien que le GC possède des tailles de particules et une surface active différente du graphite, la possibilité de l'intercalation/ dé-intercalation des anions TFSI n'est pas écartée. La seconde similitude observable à la figure 5 correspond au décalage du potentiel d'oxydation et de réduction de l'électrode lorsque la concentration en LiTFSI varie. Le potentiel d'oxydation de l'électrode est décalé vers un potentiel plus positif tandis que le potentiel de réduction des oxydes métalliques est déplacé vers des valeurs plus négatives lorsque la concentration en sel augmente. Ainsi le potentiel d'oxydation et de réduction des oxydes métallique dépend de la molalité en LiTFSI. Ces deux observations sont conformes aux travaux de Coustan *et al.*, [1]. Ils ont observé l'oxydation et la réduction des électrodes d'Au, GC et Pt dans des électrolytes aqueux à base de LiTFSI ainsi qu'un déplacement de ces potentiels lorsque la molalité en sel varie.

La figure 5 a permis de démontrer que les électrodes de platine, d'or et de carbone vitreux ne sont pas totalement inertes. Des oxydes sont formés et réduits à hauts potentiels positifs [1, 17, 32, 33].

La réaction d'oxydation de l'eau conduit à l'oxydation de l'électrode [15, 32, 34]. Le mécanisme associé à cette dernière réaction conduit à l'adsorption de radicaux hydroxyles (Eq. 2) et d'espèces intermédiaires (M-O et M-OOH, Eq. 3-4, respectivement), à la surface de l'électrode, M [35-38].



L'oxydation de l'électrode nécessite l'accès de l'eau à la surface de l'électrode (Eq. 2-4). Or lorsque la molalité en LiTFSI augmente, il est plus difficile pour l'eau d'accéder à l'électrode. Ceci est dû à deux phénomènes. Le premier est une diminution du nombre de molécules d'eau disponibles en solution. Le second correspond à une augmentation de la quantité d'anions TFSI proche de la surface d'une électrode chargée positivement [39]. La difficulté d'accès des molécules d'eau à l'électrode pourrait expliquer le décalage du potentiel d'oxydation de l'électrode vers des valeurs plus positives lorsque la molalité en LiTFSI augmente. Néanmoins, ceci n'explique pas le décalage du potentiel de réduction des oxydes métalliques. Une autre possibilité envisageable est la formation d'oxydes métalliques différents [1, 30]. Les concentrations et les interactions en solution étant changées dans les électrolytes WIS, des mécanismes de formation et de réduction d'oxydes différents sont envisageables. Pour vérifier ceci, nous proposons de déterminer l'effet de la molalité en sel sur le rapport des charges associées à l'oxydation et à la réduction des oxydes métalliques. Des rapports de charges dépendant de la molalité permettraient de révéler que les oxydes formés et réduits sont différents dans les électrolytes SIW et WIS. Les rapports de charges de formation/réduction des oxydes métalliques, dans 1, 12 et 21 m LiTFSI, H₂O sont présentés au tableau 4.

Tableau 4: Rapport de charges d'oxydation/réduction des oxydes métalliques extrait des voltamogrammes de la figure 5.

Molalité en LiTFSI (mol/kg⁻¹)	GC ^a	Au ^b	Pt ^c
	$\frac{Q_{\text{oxidation}}}{ Q_{\text{reduction}} }$	$\frac{Q_{\text{oxidation}}}{ Q_{\text{reduction}} }$	$\frac{Q_{\text{oxidation}}}{ Q_{\text{reduction}} }$
1	5,5	0,1	1,5
12	5,6	0,4	1,4
21	8,2	0,5	2,2

a. Charge d'oxydation entre 0 et 1,8 ; 2,1 et 2,2 V vs. Ag/AgCl pour 1 ; 12 ; 21 m LiTFSI, respectivement ; Charge de réduction entre 0,30 et 1,45 V vs. Ag/AgCl.

b. Charge d'oxydation entre 0 et 1,4 ; 1,7 et 1,9 V vs. Ag/AgCl pour 1 ; 12 ; 21 m LiTFSI, respectivement ; Charge de réduction entre 0,11 et 1,35 V vs. Ag/AgCl.

c. Charge d'oxydation entre 0 et 1,2 ; 1,5 et 1,8 V vs. Ag/AgCl pour 1 ; 12 ; 21 m LiTFSI, respectivement ; Charge de réduction entre 0,35 et 1,14 V vs. Ag/AgCl.

Le tableau 4 met en évidence des rapports de charge différents de 1. Ils sont supérieurs pour le GC et le Pt et inférieurs pour Au. Des rapports supérieurs à 1 traduisent une charge associée à la formation des oxydes métalliques plus importante que celle associée à leur réduction. Ceci indique des modifications irréversibles de la surface de l'électrode. Tous les oxydes métalliques formés durant le balayage en potentiels positifs allé ne sont pas réduits durant le balayage retour. Dans le cas contraire, lorsque les rapports sont inférieurs à 1, la charge associée à la réduction des oxydes métalliques est plus importante que celle relative à l'oxydation de l'électrode. Il semble incohérent de réduire plus d'oxyde qu'il n'en a été formé. Une explication possible est que la charge associée à l'oxydation de l'électrode n'a pas été totalement prise en compte. Il est envisageable qu'une partie de la charge anodique assimilée à l'OER corresponde également à la charge d'oxydation de l'électrode. Ce résultat est important, il appuie l'hypothèse formulée précédemment. La réaction d'oxydation de l'électrode pourrait contribuer au courant anodique. Cela expliquerait que la charge associée à la formation de dioxygène soit supérieure à celle relative à la réduction du dioxygène, tableau 3.

De plus, le tableau 4 indique une augmentation des rapports de charge d'oxydation/réduction des oxydes métalliques, lorsque la concentration en sel augmente. Cette information confirme la formation d'oxydes métalliques différents lorsque la molalité en sel change. Une conséquence de ceci pourrait être des mécanismes et des cinétiques de réaction modifiés à la surface de l'électrode.

3.2.2.2. La cinétique associée à la nature du matériau d'électrode

Nous avons mis en évidence un décalage des potentiels d'OER et d'HER différents selon la nature de l'électrode employée, tableau 1. La figure 6 illustre l'effet du matériau d'électrode sur le potentiel d'OER.

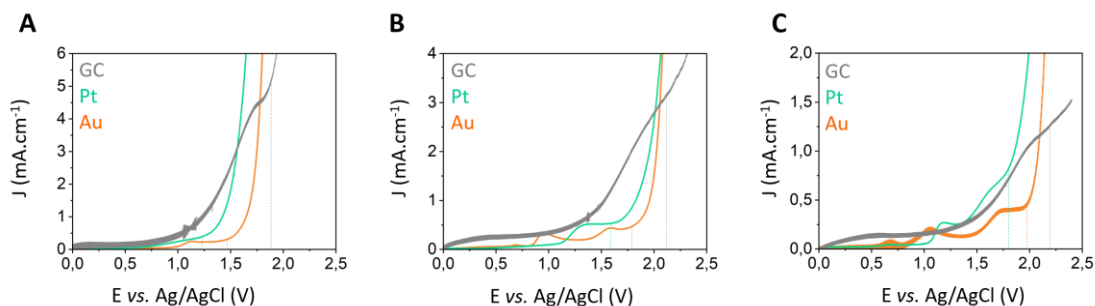


Figure 6 : Polarisation linéaire dans (A) 1 m, (B) 12 m et (C) 21 m LiTFSI, H₂O obtenue lors d'un balayage en potentiels positifs avec une électrode d'Au (orange) Pt (vert) et GC (gris), à 100 mV.s⁻¹, sous diazote.

La figure 6 montre la dépendance du potentiel d'OER et du matériau d'électrode. Un potentiel d'OER plus positif est observé avec une électrode de GC, pour toutes les molalités. Tandis que le potentiel d'OER le plus faible en potentiel est obtenu avec le Pt. Ceci indique que la cinétique de réaction est plus favorable avec une électrode de Pt. La barrière énergétique au transfert d'électrons est plus facile à franchir. À l'inverse, elle est plus dure à franchir avec une électrode de GC. En conséquence la cinétique de la réaction d'oxydation de l'eau est plus lente avec le GC. Ceci revient à dire que le Pt est un meilleur électrocatalyseur. Ces résultats sont conformes aux résultats obtenus par Coustan et al., [1].

L'étude sur les matériaux d'électrode nous a conduit à faire deux observations. La première est que la concentration en LiTFSI impacte la croissance des oxydes métalliques à la surface de l'électrode. La seconde est que la nature du matériau d'électrode influence la cinétique de la réaction d'OER.

Dans le chapitre précédent le décalage des potentiels des réactions de l'eau avec l'augmentation de la concentration en eau a été calculé en utilisant l'équation de Nernst, en tenant compte de la diminution de l'activité de l'eau. Cependant l'équation de Nernst ne tient pas compte de la nature du matériau d'électrode et de la cinétique qui le caractérise. En conséquence, ces potentiels pourraient différer de ceux obtenus expérimentalement par voltamétrie cyclique, Tableau 1.

3.3. Corrélation thermodynamique et expérimentale

Nous avons démontré théoriquement, au chapitre 2, par l'équation de Nernst, une augmentation de la stabilité électrochimique de l'eau de 0,12 V lors du passage de 1 à 21 m LiTFSI. Néanmoins, il a été remarqué que cette augmentation est moins significative que celle observée expérimentalement avec une électrode de Pt (0,4 V) [1]. Dans le but de déterminer si les potentiels d'OER et d'HER prévus par l'équation de Nernst sont similaires ou non aux potentiels obtenus expérimentalement dans cette étude, ils ont été comparés, figure 7.

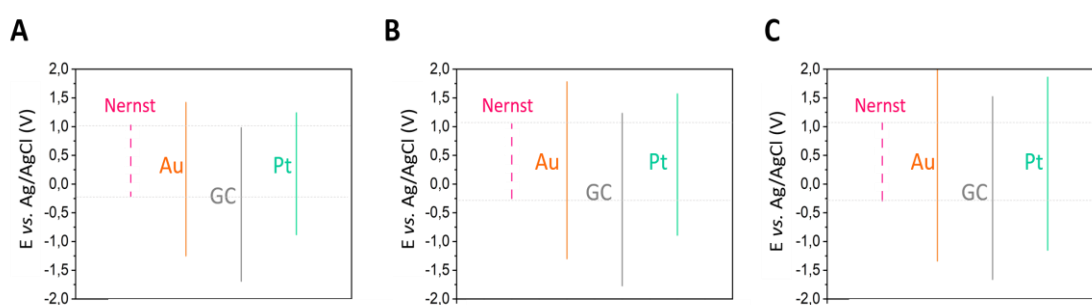


Figure 7 : Comparaison des potentiels thermodynamique de Nernst et expérimentaux dans (A) 1 m, (B) 12 m et (C) 21 m LiTFSI, H₂O obtenus avec une électrode d'Au (orange) de Pt (vert) et de GC (gris). Les potentiels d'OER et d'HER ont été obtenus thermodynamiquement par l'équation de Nernst à pH 0 (chapitre 2) et expérimentalement par voltamétrie cyclique, avec une électrode d'Au (orange) de Pt (vert) et de GC (gris) (figures 1-3).

La figure 7 montre que la stabilité électrochimique de l'eau expérimentale est supérieure à celle obtenue théoriquement, pour toutes les molalités et électrodes. Théoriquement une augmentation de 0,12 V est observée lors du passage de 1 à 21 m LiTFSI, H₂O contre 0,29 ; 0,71 et 0,51 V expérimentalement avec une électrode d'Au ; Pt et GC, respectivement. Cette différence provient du fait que les potentiels d'OER et d'HER déterminés expérimentalement sont supérieurs à ceux calculés avec l'équation de Nernst. De plus, la différence entre la théorie et l'expérience est plus importante pour le potentiel d'HER. Cette observation est cohérente avec la littérature [1, 2, 5, 8], la formation d'une SEI à l'électrode négative est efficace pour empêcher la réduction de l'eau à l'électrode. Ainsi l'équation de Nernst sous-évalue le décalage des potentiels des réactions de l'eau.

Ce résultat est important car il prouve que la diminution de l'activité de l'eau ne permet pas à elle seule d'expliquer l'augmentation de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau dans les électrolytes WIS. En conséquence, l'équation de Nernst ne permet pas de prévoir efficacement le décalage des potentiel d'OER et d'HER. La théorie de Butler-Volmer pourrait être plus efficace pour prévoir le décalage du potentiel d'OER.

3.4. La théorie de Butler-Volmer appliquée aux électrolytes WIS

L'équation de Butler-Volmer associée à un phénomène d'oxydation a été présentée (Eq. 1). Elle est transposée et adaptée à la réaction d'oxydation de l'eau (Eq. 6). Le détail est présenté en annexe à la section 3.6.3.

$$J_{OER} = n \cdot 0,01182 + 0,04165 \cdot a_{H_2O} \cdot F \cdot k^0 \cdot \exp \left(\frac{(1-\alpha) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \left(E - \left(E_{O_2/H_2O}^0 - \frac{2,302 \cdot R \cdot T}{F} \cdot pH - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln(a_{H_2O}) \right) \right) \right) \quad (\text{Eq. 6})$$

Avec J_{OER} la densité de courant de la réaction d'OER (A.cm^{-2}), n le nombre d'électrons échangés durant la réaction, a_{H_2O} l'activité de l'eau, F la constante de Faraday ($96485,33 \text{ C.mol}^{-1}$), k^0 la constante cinétique standard relatives à l'OER (cm.s^{-1}), α le coefficient de transfert de charge, R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T la température (K), E le potentiel appliqué (V) et E_{O_2/H_2O}^0 le potentiel standard de la réaction d'OER (1,23 V vs. ESH).

Dans ce chapitre, l'équation de Butler-Volmer est employée afin de déterminer théoriquement la variation du courant en fonction du potentiel (Eq. 6).

3.4.1. Variation des paramètres influençant l'équation de Butler-Volmer

3.4.1.1. Les paramètres explicites de l'équation de Butler-Volmer

L'équation de Butler-Volmer (Eq. 6) dépend de l'activité de l'eau (a_{H_2O}), la constante cinétique standard de transfert électronique de la réaction d'OER (k^0), du coefficient de transfert de charge (α) et du pH .

Dans cette partie l'effet de chacun d'entre eux sur la variation du courant prédite par l'équation de Butler-Volmer (Eq. 6) est évalué. Pour cela, chacun de ces paramètres a été varié un à la fois en maintenant les autres paramètres constants. La température est prise égale à 298 K et le potentiel standard de la réaction d'OER est de 1,025 V *vs.* Ag/AgCl, à $pH = 7$. L'activité de l'eau, la constante cinétique standard du transfert électronique de la réaction d'OER, le coefficient de transfert de charge et le pH sont également fixés lorsque leur variation n'est pas étudiée. Les valeurs admises sont résumées dans le tableau 5. L'activité de l'eau considérée est égale à l'unité. Ceci correspond à un électrolyte dilué classique. La constante cinétique k^0 est fixée à $10^{-12} \text{ cm.s}^{-1}$. Cette valeur correspond à la constante de vitesse standard de la réaction d'oxydation de l'eau dans une solution d'acide sulfurique, à une électrode de platine [40]. Le coefficient de transfert de charge est considéré égal à 0,5. Ceci est communément admis pour la réaction d'électrolyse de l'eau et signifie que la variation du potentiel d'électrode affecte de manière symétrique la barrière d'activation de l'oxydation et de la réduction [41, 42]. Le pH est considéré égal à 0. Le logiciel Mathematica a été employé pour obtenir la figure 8. Le détail des programmes est présenté en annexe, de la section 3.6.4.1 à 3.6.4.4.

Tableau 5: Constantes fixées pour étudier l'influence de l'activité de l'eau (a_{H_2O}), de la cinétique standard de réaction (k^0), du coefficient de transfert de charge (α) et du pH sur l'équation de Butler-Volmer (Eq. 6).

	Figure 8A : a_{H_2O}	Figure 8B : $k^0 \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$	Figure 8C : α	Figure 8D : pH
a_{H_2O}	Variable	1	1	1
$k^0 \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$	10^{-12}	Variable	10^{-12}	10^{-12}
α	0,5	0,5	Variable	0,5
pH	0	0	0	Variable

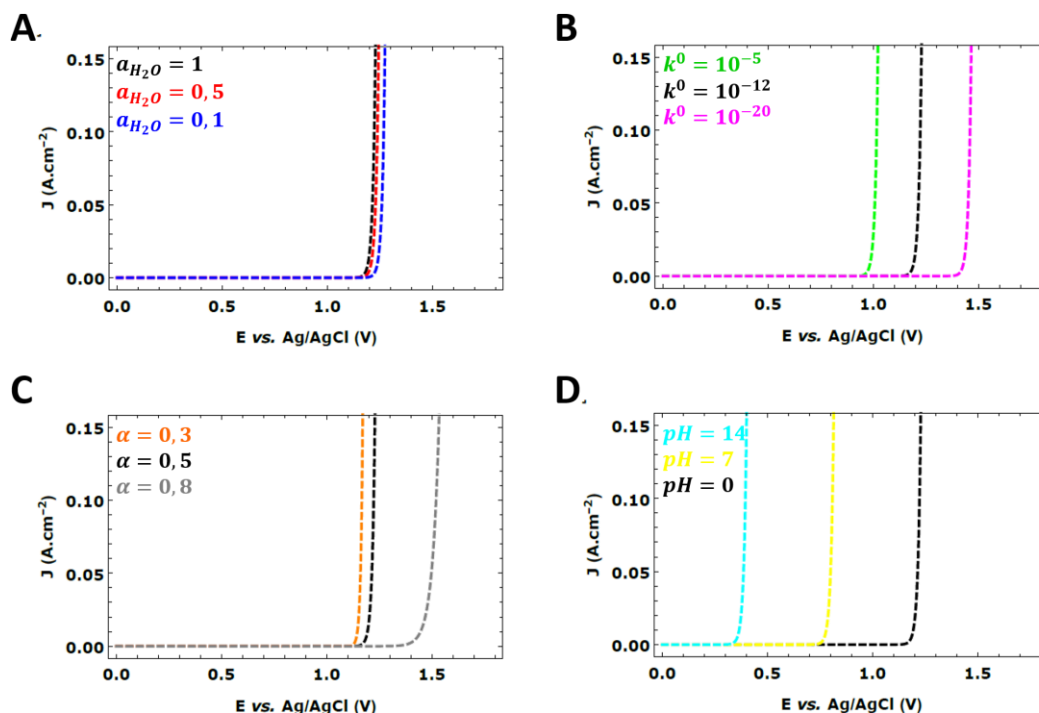


Figure 8 : Détermination théorique de l'effet de la variation de (A) l'activité de l'eau, (B) la constante cinétique standard de la réaction d'OER, (C) du coefficient de transfert de charge et (D) du pH sur l'équation de Butler-Volmer (Eq. 6) obtenue en employant le logiciel Mathematica.

La figure 8A met en évidence que l'activité de l'eau impacte le potentiel d'OER. Une diminution de a_{H_2O} engendre un décalage du potentiel d'OER vers des valeurs plus positives. Ce résultat est conforme aux résultats théoriques (équation de Nernst) et expérimentaux. L'augmentation de la molalité en LiTFSI entraîne une diminution de l'activité de l'eau ce qui engendre un potentiel d'OER plus positif.

La figure 8B démontre que la cinétique de la réaction d'OER a un effet sur le potentiel d'OER. Plus la cinétique de la réaction est lente plus le potentiel d'oxydation de l'eau est positif. La constante k^0 dépend de l'énergie d'activation [43]. Plus la barrière d'énergie associée à la réaction d'OER est importante à franchir plus la cinétique de la réaction est lente. Cela se traduit par un potentiel d'OER plus positif.

La figure 8C révèle que le coefficient de transfert de charge impacte également le potentiel d'OER. Lorsqu'il augmente le potentiel d'OER est de plus en plus positif. Un coefficient de transfert de charge de 0,5 indique que la variation du potentiel d'électrode affecte de manière symétrique la barrière d'activation de l'oxydation et de la réduction. À l'inverse lorsqu'il est différent de 0,5 la variation du potentiel d'électrode affecte de manière non symétrique la barrière d'activation de l'oxydation et de la réduction. Plus précisément, lorsqu'il est inférieur à 0,5 la réaction d'oxydation est favorisée. Dans le cas inverse, lorsqu'il est supérieur, la réaction de réduction est favorisée. Ainsi la figure 8C révèle que lorsque la réaction d'oxydation n'est pas favorisée, le potentiel d'OER est plus positif. Une explication est que le coefficient de transfert de charge dépend également de l'énergie d'activation [43]. Plus la barrière d'énergie à franchir est importante plus la cinétique d'OER est lente et défavorisée et plus le potentiel d'OER est décalé en potentiels positifs.

La figure 8D traduit l'effet du pH sur le potentiel d'OER. Une diminution du pH entraîne un décalage du potentiel d'OER vers des valeurs plus positives. Ainsi un potentiel d'oxydation de l'eau plus positif est obtenu en milieu acide.

La corrélation entre l'ensemble des facteurs influençant l'équation de Butler-Volmer et le potentiel d'OER a été mise en évidence. Néanmoins, un autre facteur doit être considéré même s'il n'est pas directement visible dans l'équation de Butler-Volmer. Il s'agit du taux de couverture de l'électrode qui traduit l'effet stérique des anions TFSI⁻.

3.4.1.2. Le taux de couverture de l'électrode : un paramètre implicite à l'équation de Butler-Volmer

L'accumulation des anions TFSI⁻ à la surface de l'électrode impacte le potentiel d'OER. Une hausse de la concentration en sel conduit à une double couche électrochimique plus dense et compacte [9]. En conséquence, l'eau est bloquée de façon plus efficace et le potentiel d'OER est alors décalé vers des valeurs plus positives [1, 5, 7-10, 44]. L'effet de cette accumulation des anions TFSI⁻ peut être traduit par la surface accessible à l'électrode, figure 9.

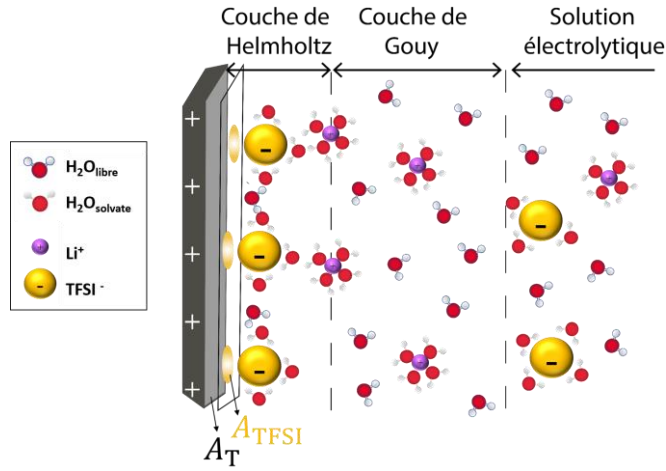


Figure 9 : Représentation schématique de l'effet stérique des anions TFSI selon le modèle de la double couche électrochimique lorsqu'une électrode est polarisée positivement dans une solution aqueuse à base de LiTFSI. Avec A_T surface totale de l'électrode et A_{TFSI} la surface occupée par les anions TFSI.

La figure 9 met en évidence que la surface totale de l'électrode dépend de la surface occupée par les anions TFSI⁻. Plus le nombre d'anions TFSI⁻ proche de la surface de l'électrode est important plus la surface occupée par ces anions est grande. Une conséquence est une diminution de la surface accessible de l'électrode. Elle devient inférieure à la surface totale de l'électrode (Eq. 7).

$$A_r = A_T - A_{TFSI} \quad (\text{Eq. 7})$$

Avec A_r la surface réelle accessible aux molécules d'eau (cm²), A_T la surface totale de l'électrode (cm²) et A_{TFSI} la surface occupée par les ions TFSI⁻ (cm²).

Le taux de couverture ou taux de recouvrement de l'électrode permet de traduire la surface réelle accessible (Eq. 8).

$$\theta = \frac{A_{TFSI}}{A_T} \quad (\text{Eq. 8})$$

Lorsque aucun anion TFSI⁻ n'est adsorbé à la surface de l'électrode alors la surface occupée par les ions TFSI⁻ est nulle. Dans ce cas la surface réelle accessible correspond à la surface totale de l'électrode et le taux de couverture est nul. À l'inverse, lorsque A_{TFSI} est différent de 0, la surface réelle accessible ne correspond plus à la surface totale de l'électrode. En conséquence, le taux de couverture n'est plus nul.

En considérant que la densité de courant théorique est proportionnelle à la surface libre de l'électrode [45], l'équation de Butler-Volmer dépend du taux de couverture de la surface (Eq. 9).

$$J_{OER} = (1 - \theta) \cdot n \cdot 0,01182 + 0,04165 \cdot a_{H_2O} \cdot F \cdot k^0 \cdot \exp\left(\frac{(1 - \alpha) \cdot F}{R \cdot T} \cdot \left(E - \left(E_{O_2/H_2O}^0 - \frac{2,302 \cdot R \cdot T}{F} \cdot pH - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln(a_{H_2O})\right)\right)\right) \quad (\text{Eq. 9})$$

La figure 10 illustre l'effet du taux de couverture de l'électrode sur le potentiel d'oxydation de l'eau, selon l'équation de Butler-Volmer (Eq. 9). Elle est obtenue grâce à l'emploi du logiciel Mathematica. Pour cela, l'activité de l'eau a été assimilée à 1, la constante cinétique standard relative à l'OER à $10^{-12} \text{ cm.s}^{-1}$, la température à 298 K, le coefficient de transfert de charge à 0,5, le pH à 0 et le potentiel standard de la réaction d'OER à 1,025 V vs. Ag/AgCl. Le détail du programme est présenté en annexe, section 3.6.4.5.

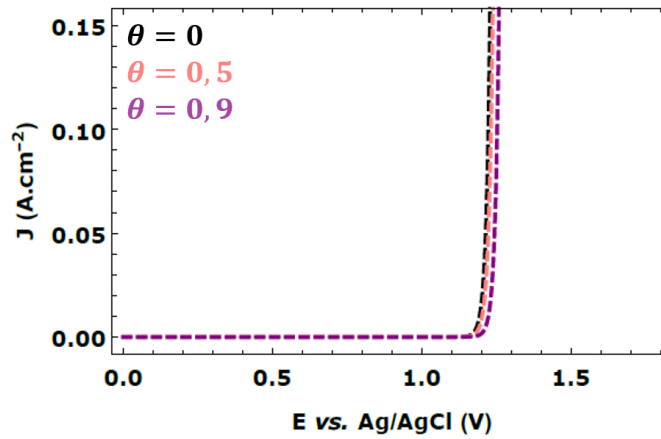


Figure 10 : Détermination théorique obtenus en employant le logiciel Mathematica de l'effet du taux de couverture de l'électrode sur le potentiel d'oxydation de l'eau selon l'équation de Butler-Volmer (Eq. 9).

La figure 10 montre que lorsque le taux de couverture de l'électrode augmente, le potentiel d'OER est déplacé vers des valeurs plus positives. Ainsi, plus la surface est recouverte plus le potentiel d'OER est positif. Ceci confirme que la formation d'une double couche électrochimique dense et compacte dans les électrolytes WIS entraîne le décalage du potentiel d'oxydation de l'eau vers des potentiels plus positifs [9, 10]. Néanmoins, le décalage observé est très faible. Il est de 0,2 V lors du passage d'un recouvrement de 0 à 90%. Ceci indique que l'effet stérique des anions TFSI n'est pas le facteur prépondérant au décalage du potentiel d'OER.

3.4.2. Comparaison entre la théorie de Butler-Volmer et l'expérience

Le but de cette étude est de déterminer si les prévisions théoriques de l'équation de Butler-Volmer sont réalistes. Pour cela, les décalages des potentiels d'OER théoriques et expérimentaux sont comparés. La figure 11 illustre cette comparaison. La variation expérimentale est issue de la polarisation linéaire en potentiels positifs de différents matériaux d'électrode dans 1, 12 et 21 m LiTFSI, H₂O (figure 6). La variation théorique du courant en fonction du potentiel est obtenue en employant l'équation de Butler-Volmer (Eq. 6) en considérant la constante cinétique standard relative à l'OER à $10^{-12} \text{ cm.s}^{-1}$, la température à 298 K, le coefficient de transfert de charge à 0,5, le pH à 0 et l'activité de l'eau déterminée au chapitre 2. Elle est de 0,89 ; 0,19 et 0,04 dans 1 ; 12 et 21 m LiTFSI, H₂O respectivement. Le taux de couverture n'a pas été pris en compte. Pour cause, il a été démontré sa faible répercussion sur le décalage du potentiel d'OER, à la section 3.4.1.2. Les codes Mathematica utilisés sont fournis en annexe, section 3.6.4.6.

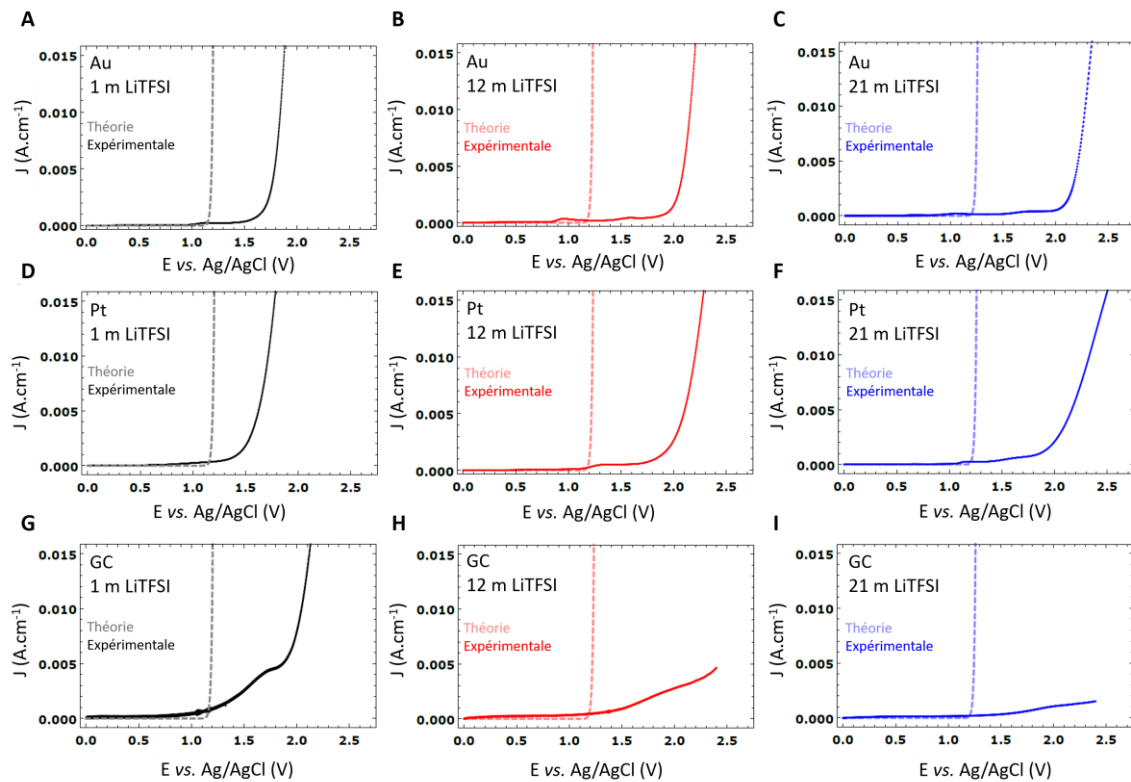


Figure 11 : Comparaison théorique (pointillé) et expérimentale (trait pleins) du décalage du potentiel d'oxydation de l'eau pour une électrode (A-C) Au, (D-F) Pt et (G-I) GC dans 1 m LiTFSI (noir), 12 m LiTFSI (rouge) et 21 m LiTFSI (bleu). La variation théorique est obtenue grâce à l'équation de Butler-Volmer (Eq.6) en considérant $k^0 = 10^{-12} \text{ cm.s}^{-1}$, $\theta = 0$, $pH = 0$ et $\alpha = 0,5$. La variation expérimentale est issue de la polarisation linéaire en potentiel positif, figure 6.

La figure 11 montre deux similitudes pour toutes les électrodes. D'une part, le potentiel d'OER prévu théoriquement est inférieur à celui obtenu expérimentalement. D'autre part cette différence est d'autant plus importante que la molalité en sel augmente. Ainsi le décalage du potentiel d'OER prévu théoriquement par l'équation de Butler-Volmer est sous-évalué. Une possibilité est que les paramètres employés dans l'équation de Butler-Volmer ne sont pas adaptés. Plus précisément cela pourrait provenir des valeurs choisies de la constante de vitesse standard (k^0) et du coefficient de transfert de charge (α). La constante de vitesse standard de la réaction d'oxydation de l'eau dans une solution d'acide sulfurique, avec une électrode de platine est de l'ordre de grandeur de $10^{-12} \text{ m. s}^{-1}$ [40]. Ainsi dans cette étude, elle a été considérée de $10^{-12} \text{ m. s}^{-1}$. Néanmoins, aucune donnée n'est connue dans les solutions aqueuses à base de LiTFSI. De façon similaire, le coefficient de transfert de charge de la réaction d'électrolyse de l'eau est généralement admis équivalent à 0,5 [41, 42]. Pour cette raison, il a été supposé égale à 0,5 cependant aucune donnée n'est fournie dans les solutions aqueuses à base de LiTFSI.

La différence entre la théorie et l'expérience pourrait donc provenir du fait que les paramètres considérés sont erronés. Ceci semble d'autant plus vrai lorsque la concentration en sel augmente. Pour cause, une différence croissante (entre la théorie et l'expérience) est observée pour les électrolytes WIS. Les paramètres de α et k^0 reflètent la barrière d'énergie à franchir pour oxyder l'eau. Il semble cohérent de supposer que cette barrière dépend de la concentration en sel. Elle devrait être plus difficile à franchir dans les électrolytes WIS en raison de la diminution de la quantité d'eau libre et l'augmentation de la viscosité. Ainsi les paramètres de α et k^0 devraient être impactés par la molalité en sel.

3.4.3. Comparaison entre la théorie de Butler-Volmer ajustée et l'expérience

3.4.3.1. Les courbes de Tafel

Pour évaluer la valeur du coefficient de transfert de charge (α) et de la constante de vitesse standard (k^0), les courbes de Tafel sont employées. Celles-ci sont obtenues par la transposition de la variation du courant en fonction du potentiel en la variation logarithmique de la valeur absolue du courant en fonction de la surtension (η), figure 12.

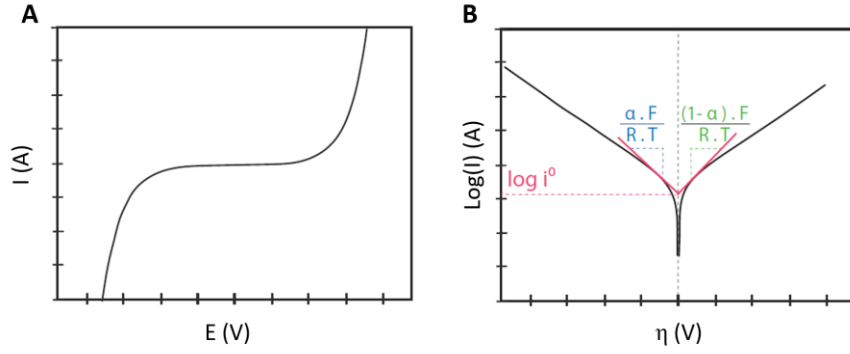


Figure 12 : (A) Illustration schématique de la variation du courant en fonction du potentiel et (B) de la variation logarithmique du courant en fonction de la surtension ($\eta = E - E^0$) correspondant.

La pente des courbes de Tafel permet de quantifier α (Eq. 10) et le coefficient directeur donne accès à k^0 (Eq. 11).

$$pente = \frac{(1-\alpha) \cdot F}{R \cdot T} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$Coef\ directeur = \log(i^0) = \left(n \cdot F \cdot A \cdot k^0 \cdot (C_{H_2O})^{1-\alpha} \right) \quad (\text{Eq. 11})$$

La figure 13 illustre la variation logarithmique du courant issu de la polarisation en potentiels positifs avec une électrode de GC, Au et Pt. Elle permet de déterminer α et k^0 (Eq. 10-11). Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le tableau 6.

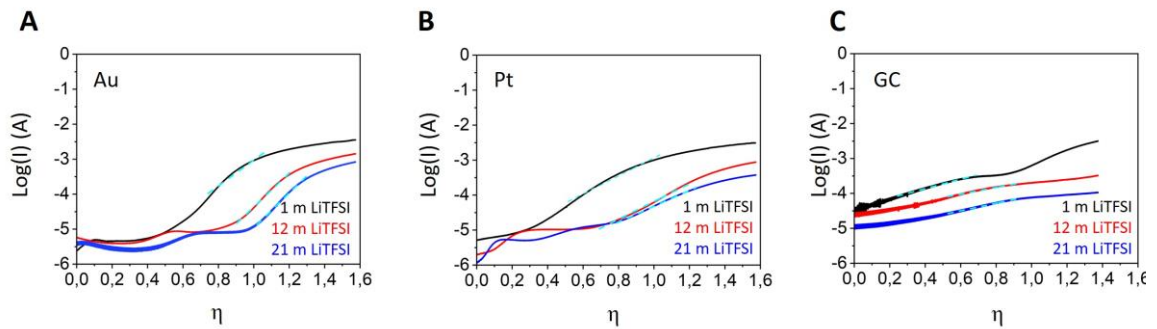


Figure 13 : Variation logarithmique du courant en fonction de la surtension, lors d'une polarisation linéaire en potentiels positifs avec une électrode de (A) Au, (B) Pt et (C) GC à 100 mV.s^{-1} , sous diazote, à 25°C , dans différents électrolytes aqueux à base de LiTFSI : 1 m LiTFSI (noir), 12 m LiTFSI (rouge) et 21 m LiTFSI (bleu).

Tableau 6 : Valeur de la constante cinétique standard relative à l'OER (cm.s^{-1}) et du coefficient de transfert de charge, obtenus par la droite de Tafel de la réaction d'OER, figure 13.

Molalité en LiTFSI	Au		Pt		GC	
	k^0 (cm.s^{-1})	α	k^0 (cm.s^{-1})	α	k^0 (cm.s^{-1})	α
1	$1,8 \cdot 10^{-11}$	0,91	$3,0 \cdot 10^{-10}$	0,93	$4,5 \cdot 10^{-9}$	0,97
12	$5,9 \cdot 10^{-14}$	0,88	$2,0 \cdot 10^{-11}$	0,94	$3,9 \cdot 10^{-9}$	0,97
21	$1,2 \cdot 10^{-14}$	0,87	$3,0 \cdot 10^{-11}$	0,94	$8,5 \cdot 10^{-10}$	0,97

Le tableau 6 indique que α est proche de 0,9 pour toutes les molalités et électrodes. Ainsi la valeur de α déterminée par les courbes de Tafel est plus important que la valeur généralement admise de 0,5 [41, 42]. Cette différence pourrait expliquer la divergence observée entre la théorie et l'expérimental (figure 11) car il a été démontré que le passage d'un α de 0,5 à 0,8 entraîne un décalage du potentiel d'OER vers des valeurs plus positives, figure 8C. Ainsi, une sous-évaluation de α pourrait justifier que le potentiel d'OER prévu théoriquement par l'équation de Butler-Volmer est inférieur à celui obtenu expérimentalement, figure 11.

De plus, le tableau 6 montre que la constante k^0 dépend de la molalité en LiTFSI. Elle diminue lorsque la concentration en sel augmente. Cela révèle que la cinétique de la réaction d'OER est ralentie dans les électrolytes WIS. Une explication est que plus la concentration en sel augmente plus la barrière d'énergie à franchir pour oxyder l'eau est importante. Cette augmentation de la difficulté à oxyder l'eau a plusieurs origines. Le premier correspond à l'augmentation de la viscosité associée à la hausse de la concentration en sel. La mobilité des ions est plus difficile et le coefficient de diffusion des espèces en solution est diminué [46]. Cela engendre des cinétiques de réactions plus lentes. Le deuxième est la formation d'une double couche électrochimique plus dense et compacte. Plus la concentration en sel augmente plus la surface accessible de l'électrode diminue. L'accès des molécules d'eau à la surface de l'électrode est rendu plus difficile [1]. Ceci est d'autant plus vrai que la quantité d'eau libre en solution tend vers zéro dans les électrolytes WIS. La cinétique de la réaction d'OER est ralentie.

Le tableau 6 révèle également que la constante k^0 dépend de la nature du matériau d'électrode. L'ordre de grandeur de k^0 est différent selon l'électrode employée. Pour toutes les molalités en LiTFSI la constante cinétique relative à la réaction d'OER est plus importante pour le GC. Cela indique que la cinétique d'OER est plus favorable avec une électrode de GC. Ce résultat est contradictoire avec les observations faites auparavant, section 3.2.2.2, figure 6. Une cinétique moins favorable avec le GC avait été mis en évidence. De plus, les valeurs de k^0 obtenues par les courbes de Tafel sont plus importantes que celle associée à la réaction d'oxydation de l'eau dans une solution d'acide sulfurique, avec une électrode de platine ($10^{-12} \text{ m. s}^{-1}$). Il semble peu probable que la cinétique de la réaction d'OER soit plus favorable dans des électrolytes WIS. Ces deux incohérences indiquent que la détermination de k^0 par les courbes de Tafel n'est pas optimale. Deux explications sont proposées. D'une part, la présence des oxydes métalliques rend difficile la détermination des courbes de Tafel. D'autre part, ses dernières sont normalement obtenues en utilisant les courants stationnaires. Cependant dans le cas de cette étude, le courant obtenu n'est pas uniquement faradique, il contient une contribution capacitive.

3.4.3.2. Les courbes de Tafel insuffisantes pour prévoir efficacement des paramètres de l'équation de Butler-Volmer dans les électrolytes WIS

Pour déterminer si une meilleure corrélation entre la théorie et l'expérimentale est possible, la théorie de Butler-Volmer est ajustée. Pour cela, les valeurs de k^0 et α calculées à partir des courbes de Tafel sont employées. La figure 14 représente la comparaison entre la théorie de Butler-Volmer (ajusté par Tafel) et l'expérimentale. La variation expérimentale est issue de la polarisation linéaire en potentiel positif de différents matériaux d'électrode dans 1, 12 et 21 m LiTFSI, H₂O (figure 6). La variation théorique du courant en fonction du potentiel est obtenue en employant l'équation de Butler-Volmer (Eq. 6) en considérant la température à 298 K, le pH à 0 et l'activité déterminée au chapitre 2. Les valeurs employées de constante cinétique standard relative à l'OER et de coefficient de transfert de charge sont résumées au tableau 6. Les codes Mathematica utilisés sont fournis en annexe, section 3.6.4.7.

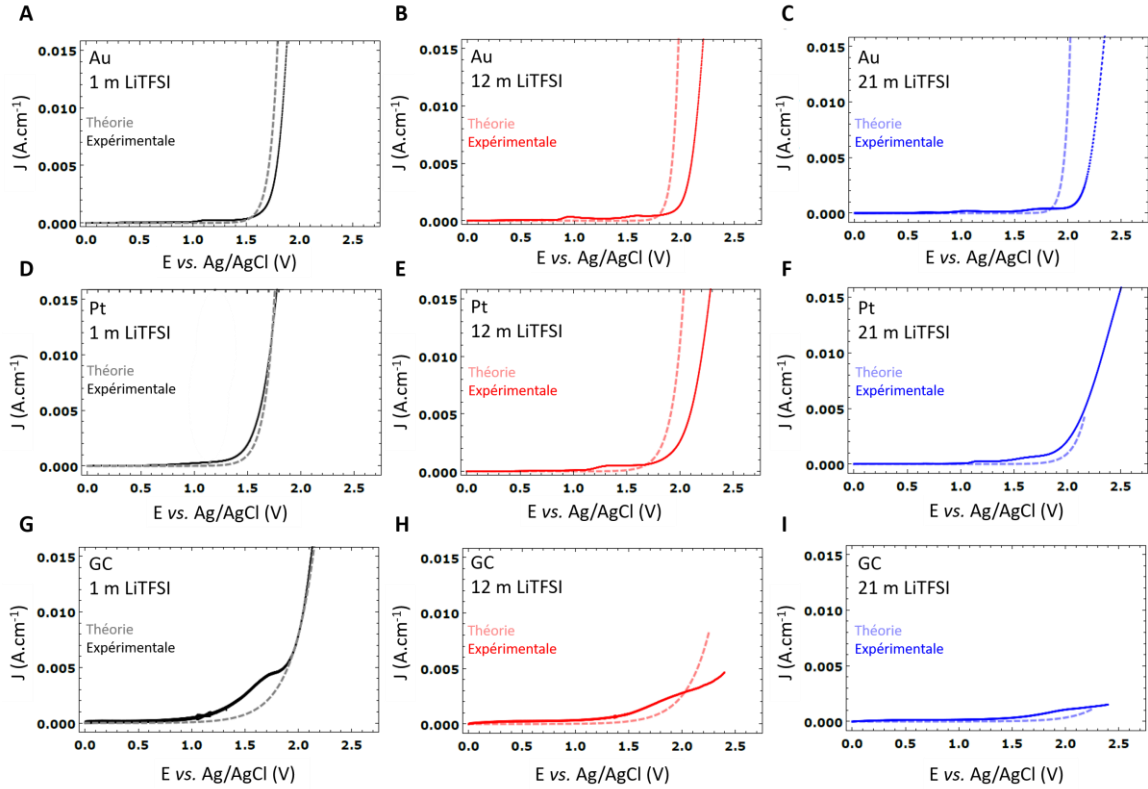


Figure 14 : Comparaison théorique (pointillé) et expérimentale (trait pleins) du décalage du potentiel d'oxydation de l'eau pour une électrode (A-C) Au, (D-F) Pt et (G-I) GC dans 1 m LiTFSI (noir), 12 m LiTFSI (rouge) et 21 m LiTFSI (bleu). La variation théorique est obtenue grâce à l'équation de Butler-Volmer (Eq. 6), en considérant $pH = 0$. Les paramètres k^0 et α utilisés ont été déterminé par les courbes de Tafel, tableau 6. La variation expérimentale est issue de la polarisation linéaire en potentiel positif.

La figure 14 montre une meilleure corrélation entre la théorie et les résultats expérimentaux pour 1 m LiTFSI. À l'inverse, pour les électrolytes concentrés une bonne correspondance n'est pas observée. Ceci confirme que la détermination de k^0 par les courbes de Tafel n'est pas optimale. Une autre technique est envisageable pour déterminer α et k^0 .

3.4.4. Les limites de l'équation de Butler-Volmer

Dans cette partie, les valeurs de α et k^0 déterminées à partir des courbes de Tafel, sont vérifiées. L'équation de Butler-Volmer est de type exponentielle (Eq. 12).

$$J_{OER} = X \cdot \exp(Y \cdot (E - Z)) \quad (\text{Eq. 12})$$

$$X = n \cdot (0,01182 + 0,04165 \cdot a_{H_2O}) \cdot F \cdot k^0 \quad (\text{Eq. 13})$$

$$Y = \frac{(1-\alpha) \cdot F}{R \cdot T} \quad (\text{Eq. 14})$$

$$Z = E_{O_2/H_2O}^0 - \frac{2,302 \cdot R \cdot T}{F} \cdot pH - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln(a_{H_2O}) \quad (\text{Eq. 15})$$

La connaissance des facteurs X (Eq. 13), Y (Eq. 14) et Z (Eq. 15) permet de déterminer k^0 , α et le pH , respectivement. Conformément à l'étude précédente, le taux de couverture n'est pas pris en compte en raison de son faible effet sur le potentiel d'OER.

La figure 15 illustre les régressions exponentielles des voltamogrammes obtenus lors d'une polarisation linéaire en potentiels positifs avec une électrode de (A) Au, (B) Pt et (C) GC à 100 mV.s⁻¹, sous diazote, à 25°C, dans différents électrolytes aqueux à base de LiTFSI. Les valeurs obtenues de X, Y et Z sont résumées dans le tableau 7.

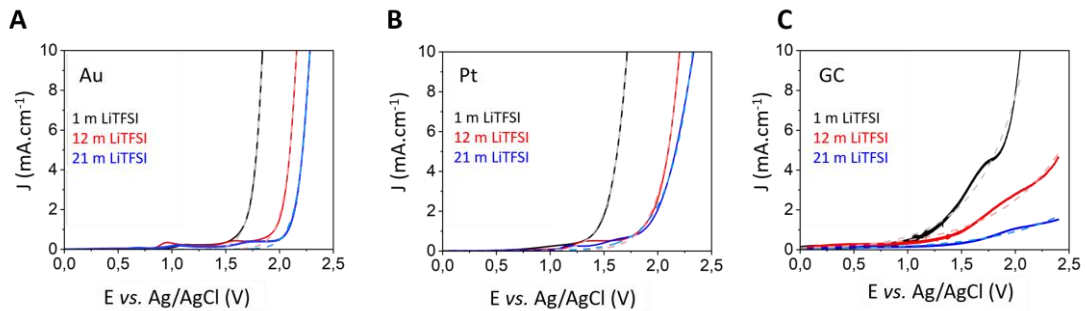


Figure 15 : Régression exponentielle (en pointillée) des variations du courant (en trait continu) mesuré lors d'une polarisations linéaires en potentiels positifs avec une électrode de (A) Au, (B) Pt et (C) GC à 100 mV.s⁻¹, sous diazote, à 25°C, dans différents électrolytes aqueux à base de LiTFSI : 1 m LiTFSI (noir), 12 m LiTFSI (rouge) et 21 m LiTFSI (bleu).

Tableau 7 : Paramètres X , Y et Z déterminés par la régression exponentielle des courbes obtenues expérimentalement avec une électrode d'Au, de Pt et de GC dans 1, 12 et 21 m LiTFSI, H₂O, figure 15.

Molalité en LiTFSI	Facteur	Au	Pt	GC
1	X	$1,3 \cdot 10^{-2} \pm 1138$	$5,3 \cdot 10^{-2} \pm 6012$	$0,7 \pm 86973$
	Y	$12,2 \pm 5,0 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \pm 3,8 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \pm 1,1 \cdot 10^{-2}$
	Z	$1,3 \pm 7560$	$1,0 \pm 15784$	$1,0 \pm 48270$
12	X	$1,3 \cdot 10^{-2} \pm 1873$	$9,3 \cdot 10^{-2} \pm 10394$	$0,6 \pm 2,2 \cdot 10^{-10}$
	Y	$11,2 \pm 6,5 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \pm 3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \pm 1,8 \cdot 10^{-17}$
	Z	$1,6 \pm 13579$	$1,3 \pm 36671$	$1,2 \pm 2,1 \cdot 10^{-10}$
21	X	$9,4 \cdot 10^{-3} \pm 861$	$0,1 \pm 14152$	$6,6 \cdot 10^{-1}$ ± 4642
	Y	$11,0 \pm 5,0 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \pm 2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \pm 7,2 \cdot 10^{-3}$
	Z	$1,6 \pm 8719$	$1,3 \pm 30854$	$0,3 \pm 46595$

Le tableau 7 montre que la détermination des facteurs X (Eq. 13) et Z (Eq. 15) est associée à une énorme incertitude. Ceci indique qu'il existe une multitude de valeurs pour lesquelles la théorie et les mesures expérimentales correspondent. À l'inverse, l'incertitude associée à Y (Eq. 14) est faible. Il est donc possible d'obtenir α . Les valeurs ont été calculées et sont résumées dans le tableau 8.

Tableau 8 : Coefficient de transfert de charge α calculé à partir du facteur Y (Eq. 14) pour une électrode d'Au, de Pt et de GC dans 1, 12 et 21 m LiTFSI, H₂O.

Molalité	Au	Pt	GC
1	0,69	0,81	0,94
12	0,71	0,87	0,96
21	0,72	0,88	0,96

Le tableau 8 révèle que α est supérieur à 0,5. Ainsi il est supérieur à la valeur admise de la réaction d'électrolyse de l'eau (0,5) [41, 42]. De plus une augmentation de α est observée lorsque la concentration en sel augmente, pour toutes les électrodes. Cela indique que la barrière d'énergie à franchir pour oxyder l'eau est plus importante lorsque la concentration en LiTFSI augmente.

Pour cause, dans les électrolytes WIS la quantité d'eau libre en solution diminue, la viscosité augmente et une double couche électrochimique plus dense est formée. L'accès à l'électrode des molécules d'eau est rendu plus difficile.

Il existe des similitudes et des divergences entre les valeurs de α obtenues par les courbes de Tafel (tableau 6) et par régression exponentielle (tableau 8). D'une part les valeurs déterminées par les deux méthodes sont supérieures à 0,5. D'autre part elles sont affectées par la concentration en sel de façon opposée. Avec les courbes de Tafel α diminue avec une hausse de la concentration en sel pour Au. À l'inverse il ne varie pas ou peu pour le GC et le Pt, respectivement. Cette observation confirme les limites de la détermination de α et k^0 par les courbes de Tafel car celles-ci sont obtenues à partir des courants stationnaires et capacitifs, l'oxydation des électrodes rend impossible l'emploi de cette technique.

L'étude par régression exponentielle a permis de mettre en évidence la complexité de déterminer les paramètres associés à l'équation de Butler-Volmer. Il n'est pas possible de déterminer α et k^0 . Une explication est que le taux de couverture, l'activité de l'eau et le pH varient au cours de la polarisation linéaire en potentiels positifs. Ceci est dû au fait que de l'eau est oxydée et des oxydes sont formés. Une conséquence est que la théorie de Butler-Volmer est limitée pour étudier le déplacement du potentiel d'OER dans les électrolytes WIS.

3.5. Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude expérimentale a révélé une augmentation de la stabilité électrochimique de l'eau lorsque la molalité en LiTFSI augmente. Pour cause le potentiel d'OER est déplacé lorsque la concentration en sel varie. Il est décalé vers des potentiels plus positifs. Il a été démontré que l'oxydation de l'eau n'est pas l'unique contribution au courant anodique. Il a été mis en évidence que l'oxydation de l'eau à la surface de l'électrode conduit à l'oxydation de la surface des matériaux d'électrode. En lien avec cela, une possible contribution au courant anodique est l'oxydation de l'électrode.

L'étude théorique a confirmé l'hypothèse associée à l'équation de Nernst, chapitre 2. Les prévisions du décalage des potentiels de Nernst des réactions de l'eau sont sous-évaluées. De façon similaire, il a été démontré que l'équation de Butler-Volmer ne permet pas de prévoir efficacement le décalage du potentiel d'OER dans les électrolytes WIS. Il a été mis en évidence la complexité de déterminer les paramètres associés à cette équation.

Une possibilité est que la contribution de réaction autre que l'oxydation de l'eau en potentiels positifs conduit à une limitation de l'équation de Nernst et de Butler-Volmer pour prévoir le décalage du potentiel d'OER.

3.6. Annexe

3.6.1. Partie expérimentale

3.6.1.1. *Synthèse des électrolytes aqueux à base de LiTFSI*

Le sel de bis (trifluoromethane sulfonyl) imide de lithium (LiTFSI) a été fourni par Solvionic SA et a été stocké dans une boîte à gants, sous atmosphère contrôlée, en raison de son caractère hygroscopique. Pour cette même raison, le sel a été pesé en boîte à gants. Puis de façon à obtenir les solutions électrolytiques souhaitées, de l'eau Nanopure a été ajoutée en dehors de la boîte à gants, une fois les pesées réalisées. Différentes solutions électrolytiques aqueuses composées de 1, 12 et 21 m LiTFSI ($\text{mol.kg}_{\text{solvant}}^{-1}$) ont été préparées. Avant chaque mesure électrochimique, les électrolytes sont maintenues sous flux de diazote pendant dix minutes.

3.6.1.2. *La voltamétrie cyclique*

Une cellule à trois électrodes composée d'une électrode de travail de platine (Pt, surface de 0.02 cm^2), de carbone vitreux (GC, surface de 0.07 cm^2), ou d'or (Au, surface de 0.02 cm^2), d'une contre électrode de platine et d'une électrode de référence Ag/AgCl (3 M KCl) est utilisée pour les mesures électrochimiques. Avant chaque expérience les électrodes de travail, provenant de chez BASi, États-Unis, sont polies sur une feuille d'alumine avec un mélange poudre d'alumine ($1 \mu\text{m}$) et eau Nanopure. Ensuite, elles sont traitées aux ultrasons, successivement, dans de l'éthanol et de l'eau Nanopure, durant 15 min. La contre électrode est nettoyée, par rinçage à l'eau Nanopure après avoir été passée à la flamme. Les mesures électrochimiques ont été réalisées pour les solutions électrolytiques aqueuses composées de 1, 12 et 21 m LiTFSI, dans un bain thermostaté à 25°C à 100 mV.s^{-1} , sous diazote. De plus, les mesures et l'analyse des données ont été effectuées à l'aide d'un multipotentio-stat Solartron (modèle 187) contrôlé par un ordinateur avec les logiciels Corrware et CorrView.

3.6.2. Détermination des potentiels des réactions de l'eau

La figure A1 illustre le voltamogramme d'une électrode d'or dans 1 m LiTFSI, H₂O à 100 mV.s⁻¹.

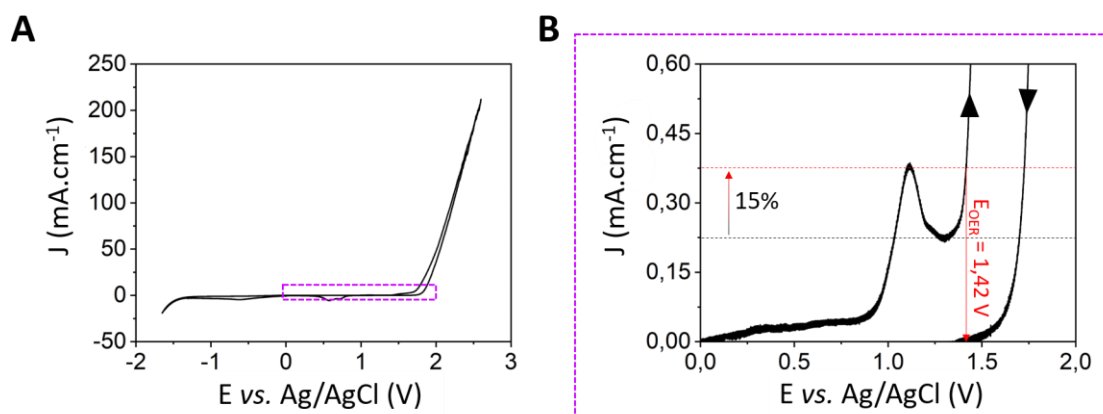


Figure A1: (A) Voltamétrie cyclique réalisée avec une électrode d'or 1 m LiTFSI, H₂O à 100 mV.s⁻¹ et (B) Zoom en potentiel positif.

Le pic d'oxydation à 1 V est attribué à l'oxydation de l'électrode d'or. Au-delà, la variation de la densité de courant correspond à la réaction d'OER. Entre ces deux processus, un courant stable est atteint (0,23 mA.cm⁻²). La variation de 15% de ce courant (0,375 mA.cm⁻²) permet de déterminer le potentiel d'OER (1,42 V), figure A1 B. Basé sur le même raisonnement, les potentiels d'HER ont été déterminés.

3.6.3. Relation activité et concentration en eau

L'équation de Butler-Volmer associée à un phénomène d'oxydation est présentée, (Eq. 1). Elle dépend notamment de la concentration en réducteur et du potentiel d'équilibre. Pour la réaction d'OER, la concentration en réducteur est équivalente à la concentration en eau. Cette dernière dépend de l'activité de l'eau, figure A2. La variation de l'activité de l'eau en fonction de la concentration en eau est linéaire. L'équation de la droite permet de transposer la concentration en eau en l'activité de l'eau dans l'équation de Butler-Volmer.

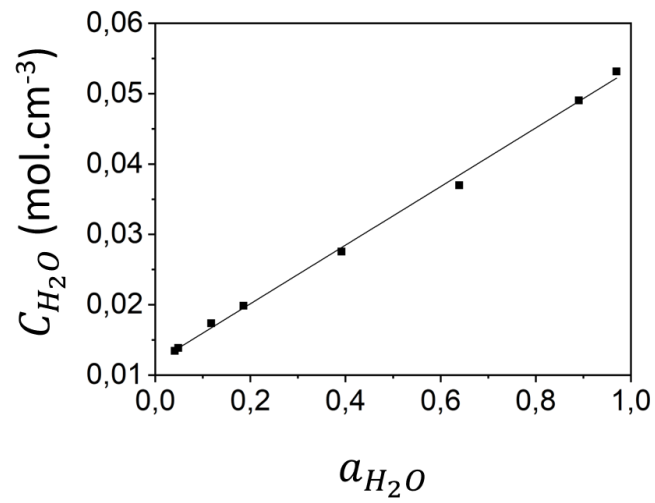


Figure A2: Variation de la concentration en eau en fonction de l'activité de l'eau

Le potentiel d'équilibre (Eq. 1) est équivalent au potentiel de Nernst déterminé au chapitre 2 (Eq. A1).

$$E_{OER} = E_{O_2/H_2O}^0 - \frac{2,302 \cdot R \cdot T}{F} pH - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln(a_{H_2O}) \quad (\text{Eq. A1})$$

3.6.4. Programme Mathematica

3.6.4.1. Effet de l'activité de l'eau sur l'équation de Butler-Volmer

```

In[1]:=
iOERm1[e_] :=
  n F k0 * (0.01182 + 0.04165 * a1) Exp[ $\frac{(1-\alpha) n F}{R T} \left( e - \left( 1.026 - \left( \frac{2.302 R T * pH}{F} \right) - \left( \frac{R T}{2 F} * \text{Log}[a_1] \right) \right) \right)$ ];
                                     |exponentielle                                     |logarithme

iOERm2[e_] := n F k0 * (0.01182 + 0.04165 * a2)
  Exp[ $\frac{(1-\alpha) n F}{R T} \left( e - \left( 1.026 - \left( \frac{2.302 R T * pH}{F} \right) - \left( \frac{R T}{2 F} * \text{Log}[a_2] \right) \right) \right)$ ];
                                     |exponentielle                                     |logarithme

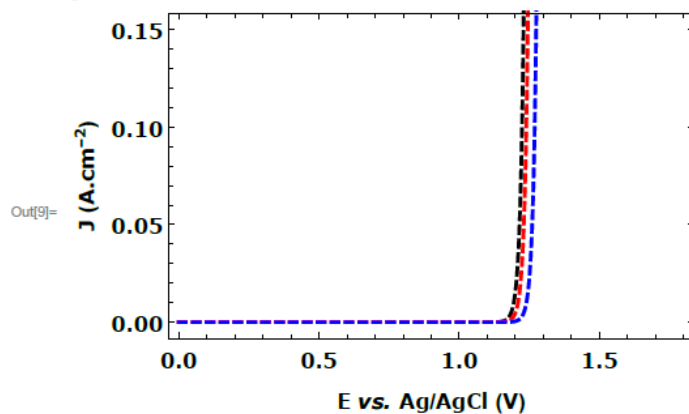
iOERm3[e_] := n F k0 * (0.01182 + 0.04165 * a3)
  Exp[ $\frac{(1-\alpha) n F}{R T} \left( e - \left( 1.026 - \left( \frac{2.302 R T * pH}{F} \right) - \left( \frac{R T}{2 F} * \text{Log}[a_3] \right) \right) \right)$ ];
                                     |exponentielle                                     |logarithme

α = 0.5; F = 96485; T = 298.15; R = 8.314; pH = 0; n = 4; a1 = 1;
a2 = 0.5; a3 = 0.1; k0 = 10-12;

functionplot1 = Plot[{iOERm1[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Black, Thick, Dashed}];
                                     |tracé de courbes                                     |style de tracé |noir |épais |rayé
functionplot2 = Plot[{iOERm2[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Red, Thick, Dashed}];
                                     |tracé de courbes                                     |style de tracé |ro... |épais |rayé
functionplot3 = Plot[{iOERm3[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Blue, Thick, Dashed}];
                                     |tracé de courbes                                     |style de tracé |bleu |épais |rayé

Show[functionplot1, functionplot2, functionplot3,
  |montre
  PlotRange → {{0, 1.8}, {0, 0.15}},
  |zone de tracé
  FrameLabel → {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
  |titre de cadre |nombre e
  LabelStyle → {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
  |style d'étiquette |directive |noir |gras |directive |noir |gras
  Frame → True,
  |cadre |vrai
  FrameStyle → {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold],
  |style de cadre |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
    Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
  |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
]

```



3.6.4.2. Effet de la cinétique sur l'équation de Butler-Volmer

```

In[10]:= iOERm1[e_] :=
  n F k01 (0.01182 + 0.04165 * a1) Exp[ $\frac{(1 - \alpha) n F}{R T} \left( e - \left( 1.026 - \left( \frac{2.302 R T * pH}{F} \right) - \left( \frac{R T}{2 F} * \text{Log}[a_1] \right) \right) \right)$ ];

iOERm2[e_] := n F k02 (0.01182 + 0.04165 * a1)
  Exp[ $\frac{(1 - \alpha) n F}{R T} \left( e - \left( 1.026 - \left( \frac{2.302 R T * pH}{F} \right) - \left( \frac{R T}{2 F} * \text{Log}[a_1] \right) \right) \right)$ ];

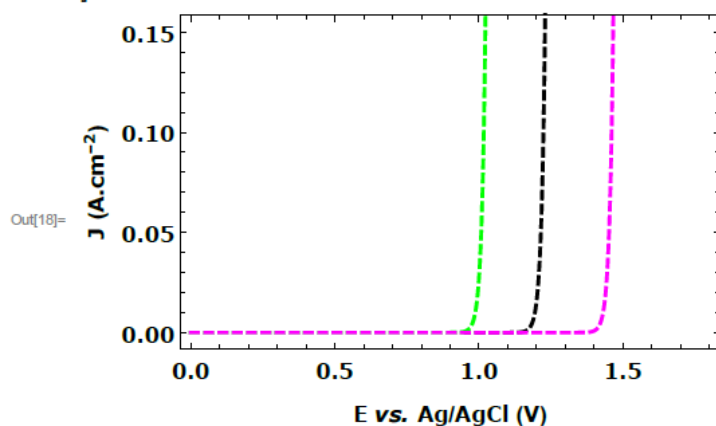
iOERm3[e_] := n F k03 (0.01182 + 0.04165 * a1)
  Exp[ $\frac{(1 - \alpha) n F}{R T} \left( e - \left( 1.026 - \left( \frac{2.302 R T * pH}{F} \right) - \left( \frac{R T}{2 F} * \text{Log}[a_1] \right) \right) \right)$ ];

α = 0.5; F = 96485; T = 298.15; R = 8.314; pH = 0; n = 4;
a1 = 1; k01 = 10-12; k02 = 10-5; k03 = 10-20;

functionplot1 = Plot[{iOERm1[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Black, Thick, Dashed}];
functionplot2 = Plot[{iOERm2[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Green, Thick, Dashed}];
functionplot3 = Plot[{iOERm3[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Magenta, Thick, Dashed}];

Show[functionplot1, functionplot2, functionplot3,
  PlotRange → {{0, 1.8}, {0, 0.15}},
  FrameLabel → {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
  LabelStyle → {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
  Frame → True,
  FrameStyle → {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold],
    Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
]

```



3.6.4.3. Effet du coefficient de transfert de charge sur l'équation de Butler-Volmer

```

In[19]:= iOERm1[e_] :=
  n F k01 (0.01182 + 0.04165 * a1) Exp[ $\frac{(1 - \alpha_1) n F}{R T} \left( e - \left( 1.026 - \left( \frac{2.302 R T * pH}{F} \right) - \left( \frac{R T}{2 F} * \text{Log}[a_1] \right) \right) \right)$ ];

iOERm2[e_] := n F k01 (0.01182 + 0.04165 * a1)
  Exp[ $\frac{(1 - \alpha_2) n F}{R T} \left( e - \left( 1.026 - \left( \frac{2.302 R T * pH}{F} \right) - \left( \frac{R T}{2 F} * \text{Log}[a_1] \right) \right) \right)$ ];

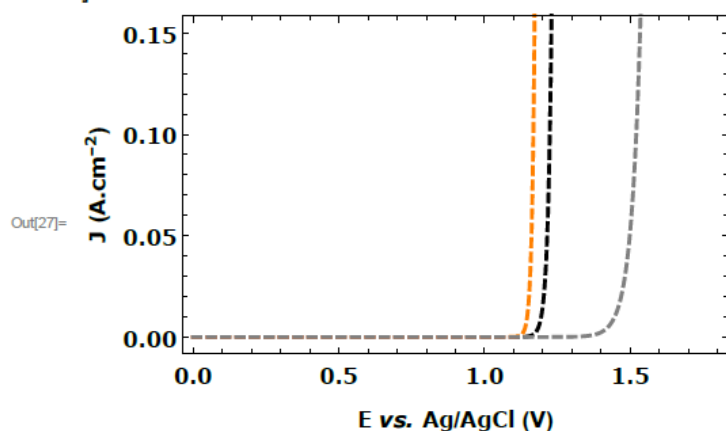
iOERm3[e_] := n F k01 (0.01182 + 0.04165 * a1)
  Exp[ $\frac{(1 - \alpha_3) n F}{R T} \left( e - \left( 1.026 - \left( \frac{2.302 R T * pH}{F} \right) - \left( \frac{R T}{2 F} * \text{Log}[a_1] \right) \right) \right)$ ];

α1 = 0.5; α2 = 0.3; α3 = 0.8; F = 96485; T = 298.15; R = 8.314;
pH = 0; n = 4; a1 = 1; k01 = 10-12;

functionplot1 = Plot[{iOERm1[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Black, Thick, Dashed}];
functionplot2 = Plot[{iOERm2[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Orange, Thick, Dashed}];
functionplot3 = Plot[{iOERm3[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Gray, Thick, Dashed}];

Show[functionplot1, functionplot2, functionplot3,
  PlotRange → {{0, 1.8}, {0, 0.15}},
  FrameLabel → {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
  LabelStyle → {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
  Frame → True,
  FrameStyle → {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold],
    Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}]

```



3.6.4.4. Effet du pH sur l'équation de Butler-Volmer

```

ln[28]:= iOERm1[e_] :=
  n F k01 (0.01182 + 0.04165 * a1) Exp[ $\frac{(1 - \alpha) n F}{R T} \left( e - \left( 1.026 - \left( \frac{2.302 R T * pH1}{F} \right) - \left( \frac{R T}{2 F} * \text{Log}[a_1] \right) \right) \right)$ ];

iOERm2[e_] := n F k01 (0.01182 + 0.04165 * a1)
  Exp[ $\frac{(1 - \alpha) n F}{R T} \left( e - \left( 1.026 - \left( \frac{2.302 R T * pH2}{F} \right) - \left( \frac{R T}{2 F} * \text{Log}[a_1] \right) \right) \right)$ ];

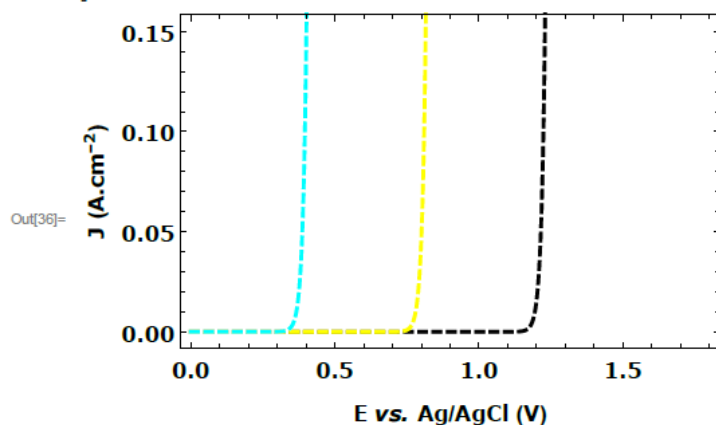
iOERm3[e_] := n F k01 (0.01182 + 0.04165 * a1)
  Exp[ $\frac{(1 - \alpha) n F}{R T} \left( e - \left( 1.026 - \left( \frac{2.302 R T * pH3}{F} \right) - \left( \frac{R T}{2 F} * \text{Log}[a_1] \right) \right) \right)$ ];

α = 0.5; F = 96485; T = 298.15; R = 8.314; pH1 = 0; pH2 = 7;
pH3 = 14; n = 4; a1 = 1; k01 = 10-12;

functionplot1 = Plot[{iOERm1[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Black, Thick, Dashed}];
functionplot2 = Plot[{iOERm2[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Yellow, Thick, Dashed}];
functionplot3 = Plot[{iOERm3[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Cyan, Thick, Dashed}];

Show[functionplot1, functionplot2, functionplot3,
  PlotRange → {{0, 1.8}, {0, 0.15}},
  FrameLabel → {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
  LabelStyle → {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
  Frame → True,
  FrameStyle → {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold],
    Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
]

```



3.6.4.5. Effet du taux de couverture sur l'équation de Butler-Volmer

```

In[37]:= iOERm1[e_] := n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a1)
      Exp[ $\frac{(1-\alpha) n F}{R T} \left( e - \left( 1.026 - \left( \frac{2.302 R T * pH}{F} \right) - \left( \frac{R T}{2 F} * \text{Log}[a_1] \right) \right) \right)$ ];
      [exponentielle [logarithme]]];

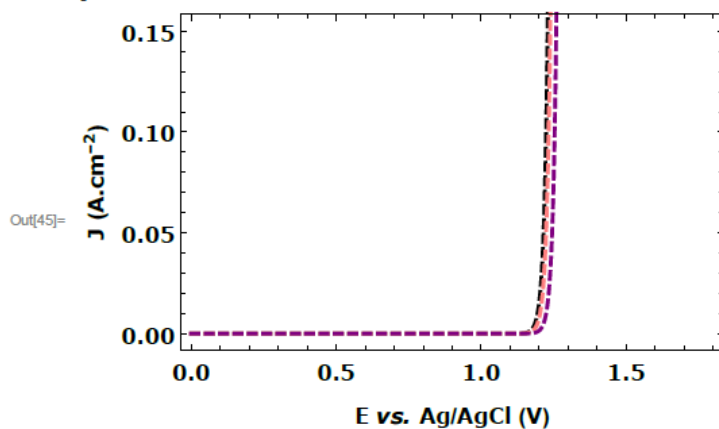
iOERm2[e_] := (1 - 02) n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a1)
      Exp[ $\frac{(1-\alpha) n F}{R T} \left( e - \left( 1.026 - \left( \frac{2.302 R T * pH}{F} \right) - \left( \frac{R T}{2 F} * \text{Log}[a_1] \right) \right) \right)$ ];
      [exponentielle [logarithme]]];

iOERm3[e_] := (1 - 03) n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a1)
      Exp[ $\frac{(1-\alpha) n F}{R T} \left( e - \left( 1.026 - \left( \frac{2.302 R T * pH}{F} \right) - \left( \frac{R T}{2 F} * \text{Log}[a_1] \right) \right) \right)$ ];
      [exponentielle [logarithme]]];

α = 0.5; F = 96485; T = 298.15; R = 8.314; pH = 0; n = 4; a1 = 1;
02 = 0.5; 03 = 0.9; k01 = 10-12;
functionplot1 = Plot[{iOERm1[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Black, Thick, Dashed}];
      [tracé de courbes [style de tracé [noir [épais [rayé]]]]];
functionplot2 = Plot[{iOERm2[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Pink, Thick, Dashed}];
      [tracé de courbes [style de tracé [rose [épais [rayé]]]]];
functionplot3 = Plot[{iOERm3[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Purple, Thick, Dashed}];
      [tracé de courbes [style de tracé [violet [épais [rayé]]]]];

Show[functionplot1, functionplot2, functionplot3,
      [montre
      PlotRange → {{0, 1.8}, {0, 0.15}},
      [zone de tracé
      FrameLabel → {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
      [titre de cadre [nombre e
      LabelStyle → {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
      [style d'étiquette [directive [noir [gras [directive [noir [gras
      Frame → True,
      [cadre [vrai
      FrameStyle → {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold],
      [style de cadre [directive [noir [étiquette [gras [directive [noir [étiquette [gras
      Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
      [directive [noir [étiquette [gras [directive [noir [étiquette [gras
      ]

```



3.6.4.6. Comparaison théorie et expérience

3.6.4.6.1. Conditions : 1 m LiTFSI, électrode : Au

Out[]:=

```

iOERm1[e_] := n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a1)
  Exp[(((1 - α) n F) / (R T)) (e - (1.026 - ((2.302 R T * pH) / F) - (((R T) / (2 F)) * Log[a1])))]
  |exponentielle |logarithme
n = 4; F = 96485; k01 = 10-12; a1 = 0.88;
α = 0.5; pH = 0; R = 8.314; T = 298.15;

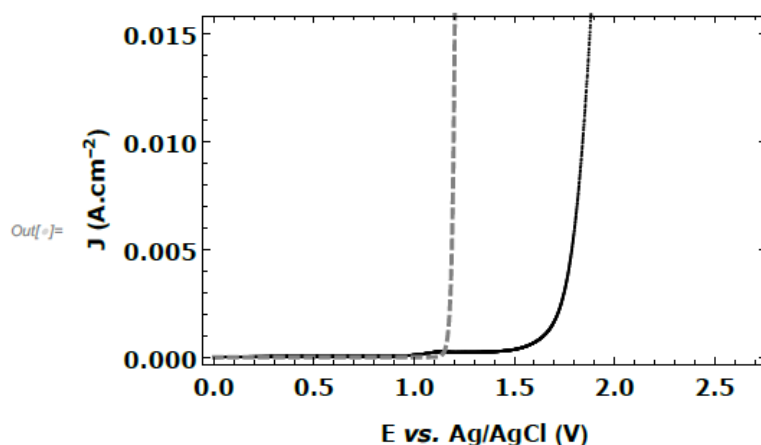
data1mAu = Import[
  |importe
  "C:\\Users\\mario\\OneDrive\\Bureau\\Programme_FIN\\Fin\\Au\\Au_1m_PL_pos - Copie.x
  |constante C

dataplot1mAu = ListPlot[data1mAu, PlotStyle → {Black, Thick}];
  |tracé de liste |style de tracé |noir |épais

functionplot1m = Plot[{iOERm1[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Gray, Thick, Dashed}];
  |tracé de courbes |style de tracé |gris |épais |rayé

Show[dataplot1mAu, functionplot1m,
  |montre
  PlotRange → {{0, 2.7}, {0, 0.015}},
  |zone de tracé
  FrameLabel → {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
  |titre de cadre |nombre e
  LabelStyle → {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
  |style d'étiquette |directive |noir |gras |directive |noir |gras
  Frame → True,
  |cadre |vrai
  FrameStyle → {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold],
  |style de cadre |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
    Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
  |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
  ]

```



3.6.4.6.2. Conditions : 12 m LiTFSI, électrode : Au

```

In[ ]:= iOERm12[e_] := n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a12)
      Exp[ ((1 - α) n F) / (R T) ] (e - (1.026 - ((2.302 R T * pH) / F) - ((R T) / (2 F)) * Log[a12])));
      [exponentielle] [logarithme]

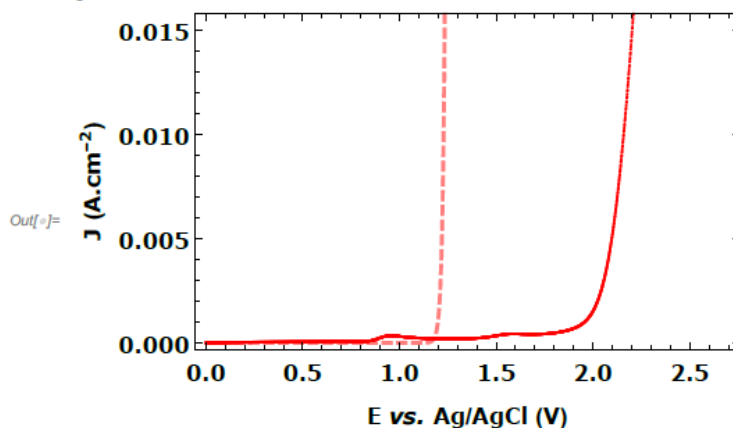
n = 4; F = 96485; k01 = 10-12; a12 = 0.19;
α = 0.5; pH = 0; R = 8.314; T = 298.15;

data12mAu =
  Import["C:\\Users\\mario\\OneDrive\\Bureau\\Programme_FIN\\Fin\\Au\\Au_12m_PL_pos -
  [importe] [constante C]
  Copie.xlsx"];
dataplot12mAu = ListPlot[data12mAu, PlotStyle → {Red, Thick}];
      [tracé de liste] [style de tracé] [ro...] [épais]

functionplot12m =
  Plot[{iOERm12[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Red, Thick, Dashed, Opacity[0.5]}];
      [tracé de courbes] [style de tracé] [ro...] [épais] [rayé] [opacité]

Show[dataplot12mAu, functionplot12m,
  [montre]
  PlotRange → {{0, 2.7}, {0, 0.015}},
  [zone de tracé]
  FrameLabel → {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
  [titre de cadre] [nombre e]
  LabelStyle → {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
  [style d'étiquette] [directive] [noir] [gras] [directive] [noir] [gras]
  Frame → True,
  [cadre] [vrai]
  FrameStyle → {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold],
  [style de cadre] [directive] [noir] [étiquette] [gras] [directive] [noir] [étiquette] [gras]
  Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
  [directive] [noir] [étiquette] [gras] [directive] [noir] [étiquette] [gras]
]

```



3.6.4.6.3. Conditions : 21 m LiTFSI, électrode : Au

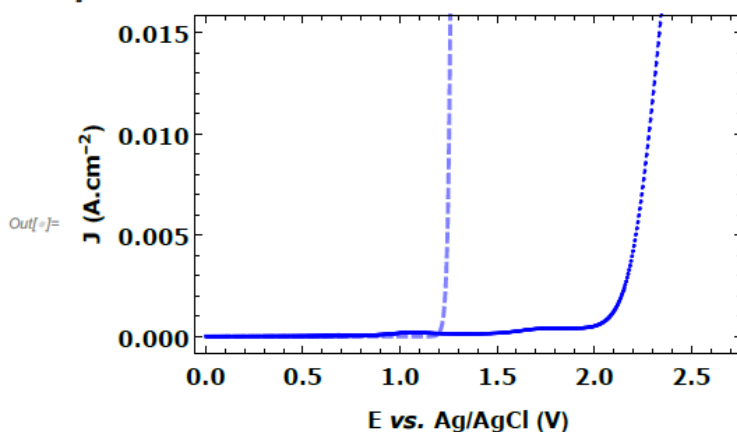
```

In[ ]:= iOERm21[e_] := n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a21)
      Exp[ ((1 - α) n F) / (R T) ) (e - (1.026 - ((2.302 R T * pH) / F) - ((R T) / (2 F)) * Log[a21]))];
      |exponentielle |logarithme
n = 4; F = 96485; k01 = 10-12; a21 = 0.04;
α = 0.5; pH = 0; R = 8.314; T = 298.15;

data21mAu =
  Import["C:\\Users\\mario\\OneDrive\\Bureau\\Programme_FIN\\Fin\\Au\\Au_21m_PL_pos -
  |importe |constante C
  Copie.xlsx"];
dataplot21mAu = ListPlot[data21mAu, PlotStyle -> {Blue, Thick}];
      |tracé de liste |style de tracé |bleu |épais
functionplot21m =
  Plot[{iOERm21[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle -> {Blue, Thick, Dashed, Opacity[0.5]}];
      |tracé de courbes |style de tracé |bleu |épais |rayé |opacité

Show[dataplot21mAu, functionplot21m,
      |montre
      PlotRange -> {{0, 2.7}, {0, 0.015}},
      |zone de tracé
      FrameLabel -> {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
      |titre de cadre |nombre e
      LabelStyle -> {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
      |style d'étiquette |directive |noir |gras |directive |noir |gras
      Frame -> True,
      |cadre |vrai
      FrameStyle -> {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold],
      |style de cadre |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
      Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
      |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
]

```



3.6.4.6.4. Conditions : 1 m LiTFSI, électrode : Pt

```

In[ ]:= iOERm1[e_] := n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a1)
      Exp[ ((1 - α) n F) / (R T) ] (e - (1.026 - ((2.302 R T * pH) / F) - ((R T) / (2 F)) * Log[a1]))];
      [exponentielle] [logarithme]

n = 4; F = 96485; k01 = 10-12; a1 = 0.88;
α = 0.5; pH = 0; R = 8.314; T = 298.15;

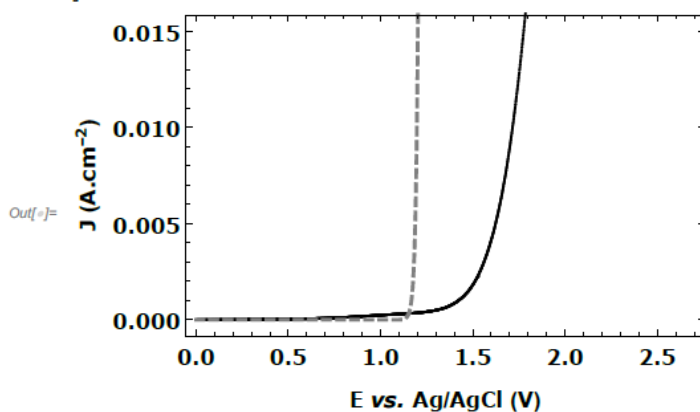
data1mPt = Import[
  [importe]
  "C:\\Users\\mario\\OneDrive\\Bureau\\Programme_FIN\\Fin\\Pt\\Pt_1m_PL_pos_E_vs_I.xlsx";
  [constante C] [no... [unité imaginai]

dataplot1mPt = ListPlot[data1mPt, PlotStyle → {Black, Thick}];
      [tracé de liste] [style de tracé] [noir] [épais]

functionplot1m = Plot[{iOERm1[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Gray, Thick, Dashed}];
      [tracé de courbes] [style de tracé] [gris] [épais] [rayé]

Show[dataplot1mPt, functionplot1m,
  [montre]
  PlotRange → {{0, 2.7}, {0, 0.015}},
  [zone de tracé]
  FrameLabel → {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
  [titre de cadre] [nombre e]
  LabelStyle → {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
  [style d'étiquette] [directive] [noir] [gras] [directive] [noir] [gras]
  Frame → True,
  [cadre] [vrai]
  FrameStyle → {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold],
  [style de cadre] [directive] [noir] [étiquette] [gras] [directive] [noir] [étiquette] [gras]
  Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
  [directive] [noir] [étiquette] [gras] [directive] [noir] [étiquette] [gras]
]

```



3.6.4.6.5. Conditions : 12 m LiTFSI, électrode : Pt

```

In[ ]:= iOERm12[e_] := n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a12)
      Exp[ ((1 - α) n F) / (R T) ) (e - (1.026 - ((2.302 R T * pH) / F) - ((R T) / (2 F)) * Log[a12]))];
      [exponentielle] [logarithme]

n = 4; F = 96485; k01 = 10-12; a12 = 0.19;
α = 0.5; pH = 0; R = 8.314; T = 298.15;

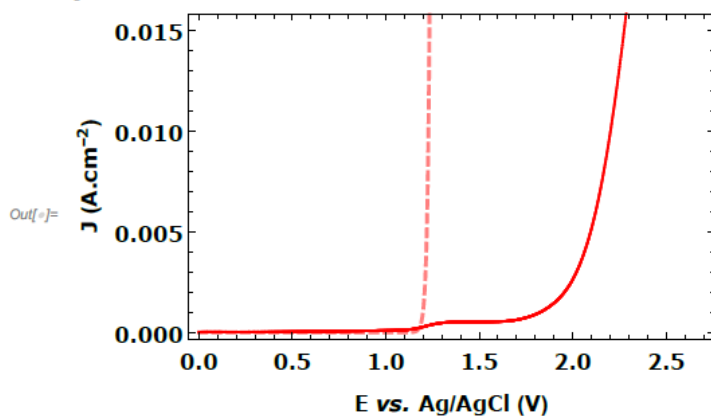
data12mPt = Import[
  [importe]
  "C:\\Users\\mario\\OneDrive\\Bureau\\Programme_FIN\\Fin\\Pt\\Pt_12m_PL_pos_E_vs_I.xlsx"];
  [constante C] [no... [unité imagina]

dataplot12mPt = ListPlot[data12mPt, PlotStyle -> {Red, Thick}];
  [tracé de liste] [style de tracé] [ro... [épais]

functionplot12m =
  Plot[{iOERm12[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle -> {Red, Thick, Dashed, Opacity[0.5]}];
  [tracé de courbes] [style de tracé] [ro... [épais] [rayé] [opacité]

Show[dataplot12mPt, functionplot12m,
  [montre]
  PlotRange -> {{0, 2.7}, {0, 0.015}},
  [zone de tracé]
  FrameLabel -> {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
  [titre de cadre] [nombre e]
  LabelStyle -> {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
  [style d'étiquette] [directive] [noir] [gras] [directive] [noir] [gras]
  Frame -> True,
  [cadre] [vrai]
  FrameStyle -> {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold],
  [style de cadre] [directive] [noir] [étiquette] [gras] [directive] [noir] [étiquette] [gras]
    Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
    [directive] [noir] [étiquette] [gras] [directive] [noir] [étiquette] [gras]
  ]

```



3.6.4.6.6. Conditions : 21 m LiTFSI, électrode : Pt

```

In[ ]:= iOERm21[e_] := n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a21)
      Exp[ (( (1 - α) n F) / (R T)) (e - (1.026 - ((2.302 R T * pH) / F) - ((R T) / (2 F)) * Log[a21]))];
      [exponentielle [logarithme]
n = 4; F = 96485; k01 = 10-12; a21 = 0.04;
α = 0.5; pH = 0; R = 8.314; T = 298.15;

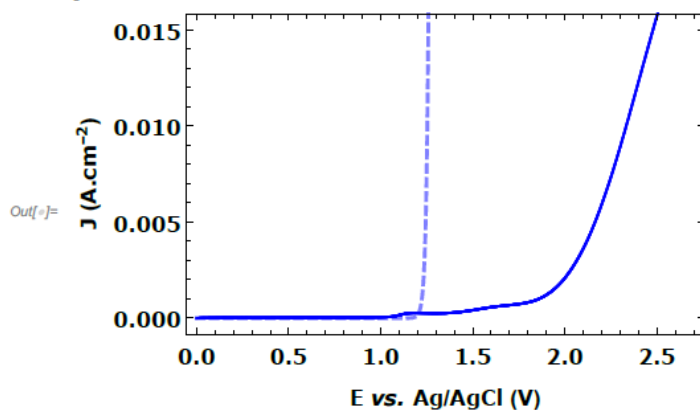
data21mPt = Import[
      [importe
"C:\\Users\\mario\\OneDrive\\Bureau\\Programme_FIN\\Fin\\Pt\\Pt_21m_PL_pos_E_vs_I.xlsx"];
      [constante C [no... [unité imaginai]

dataplot21mPt = ListPlot[data21mPt, PlotStyle → {Blue, Thick}];
      [tracé de liste [style de tracé [bleu [épais]

functionplot21m =
      Plot[{iOERm21[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Blue, Thick, Dashed, Opacity[0.5]}];
      [tracé de courbes [style de tracé [bleu [épais [rayé [opacité]

Show[dataplot21mPt, functionplot21m,
      [montre
      PlotRange → {{0, 2.7}, {0, 0.015}},
      [zone de tracé
      FrameLabel → {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
      [titre de cadre [nombre e
      LabelStyle → {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
      [style d'étiquette [directive [noir [gras [directive [noir [gras
      Frame → True,
      [cadre [vrai
      FrameStyle → {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold],
      [style de cadre [directive [noir [étiquette [gras [directive [noir [étiquette [gras
      Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
      [directive [noir [étiquette [gras [directive [noir [étiquette [gras
]

```



3.6.4.6.7. Conditions : 1 m LiTFSI, électrode : GC

```

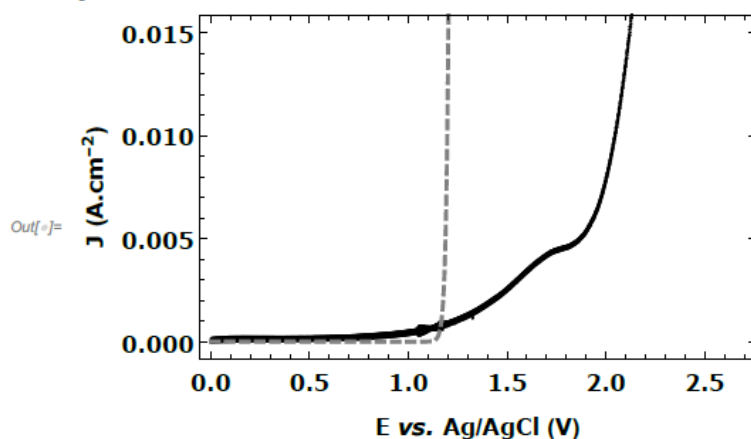
In[ ]:= iOERm1[e_] := n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a1)
      Exp[(((1 - α) n F) / (R T)) (e - (1.026 - ((2.302 R T * pH) / F) - (((R T) / (2 F)) * Log[a1])))]];
      |exponentielle |logarithme

n = 4; F = 96485; k01 = 10-12; a1 = 0.88;
α = 0.5; pH = 0; R = 8.314; T = 298.15;

data1mGC =
  Import["C:\\Users\\mario\\OneDrive\\Bureau\\Programme_FIN\\Fin\\GC\\GC_1m_PL_pos -
  |importe |constante C
  Copie.xlsx"];
dataplot1mGC = ListPlot[data1mGC, PlotStyle → {Black, Thick}];
      |tracé de liste |style de tracé |noir |épais
fonctionplot1m = Plot[{iOERm1[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Gray, Thick, Dashed}];
      |tracé de courbes |style de tracé |gris |épais |rayé

Show[dataplot1mGC, fonctionplot1m,
  |montre
  PlotRange → {{0, 2.7}, {0, 0.015}},
  |zone de tracé
  FrameLabel → {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
  |titre de cadre |nombre e
  LabelStyle → {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
  |style d'étiquette |directive |noir |gras |directive |noir |gras
  Frame → True,
  |cadre |vrai
  FrameStyle → {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]},
  |style de cadre |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
  Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
  |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
]

```



3.6.4.6.8. Conditions : 12 m LiTFSI, électrode : GC

```

In[ ]:= iOERm12[e_] := n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a12)
      Exp[(((1 - α) n F) / (R T)) (e - (1.026 - ((2.302 R T * pH) / F) - ((R T) / (2 F)) * Log[a12]))];
      |exponentielle |logarithme

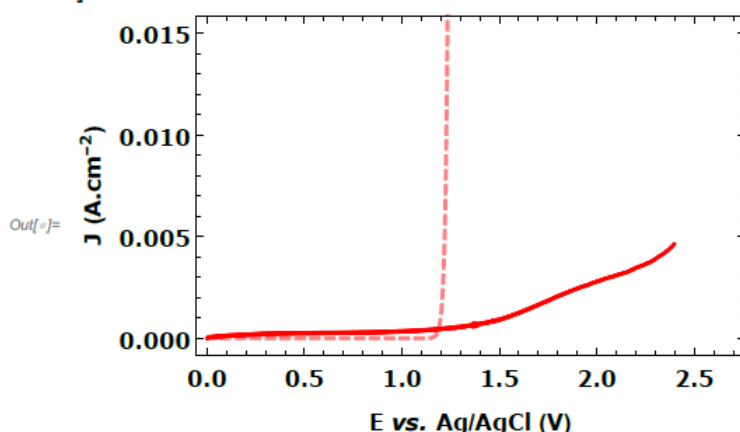
n = 4; F = 96485; k01 = 10-12; a12 = 0.19;
α = 0.5; pH = 0; R = 8.314; T = 298.15;

data12mGC =
  Import["C:\\Users\\mario\\OneDrive\\Bureau\\Programme_FIN\\Fin\\GC\\GC_12m_PL_pos -
  |importe |constante C
  Copie.xlsx"];
dataplot12mGC = ListPlot[data12mGC, PlotStyle -> {Red, Thick}];
      |tracé de liste |style de tracé |ro... |épais

functionplot12m =
  Plot[{iOERm12[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle -> {Red, Thick, Dashed, Opacity[0.5]}];
      |tracé de courbes |style de tracé |ro... |épais |rayé |opacité

Show[dataplot12mGC, functionplot12m,
  |montre
  PlotRange -> {{0, 2.7}, {0, 0.015}},
  |zone de tracé
  FrameLabel -> {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
  |titre de cadre |nombre e
  LabelStyle -> {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
  |style d'étiquette |directive |noir |gras |directive |noir |gras
  Frame -> True,
  |cadre |vrai
  FrameStyle -> {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold],
  |style de cadre |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
  Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
  |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
]

```



3.6.4.6.9. Conditions : 21 m LiTFSI, électrode : GC

```

In[1]:= iOERm21[e_] := n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a21)
      Exp[ ((1 - α) n F) / (R T) ] (e - (1.026 - ((2.302 R T * pH) / F) - ((R T) / (2 F)) * Log[a21]))];
      |exponentielle |logarithme

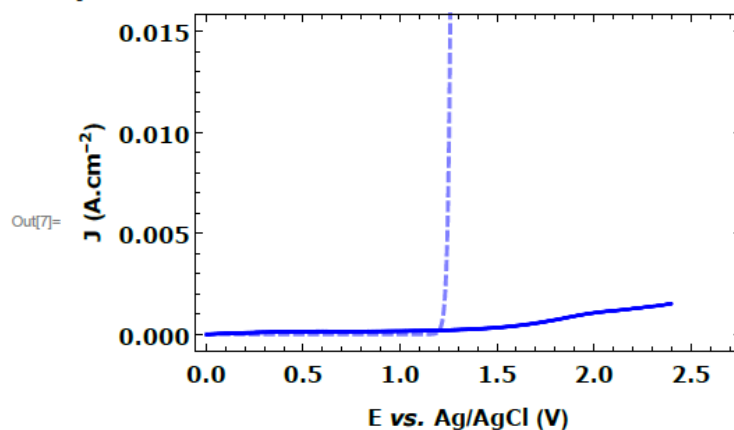
n = 4; F = 96485; k01 = 10-12; a21 = 0.04;
α = 0.5; pH = 0; R = 8.314; T = 298.15;

data21mGC =
  Import["C:\\Users\\mario\\OneDrive\\Bureau\\Programme_FIN\\Fin\\GC\\GC_21m_PL_pos -
  |importe |constante C
  Copie.xlsx"];
dataplot21mGC = ListPlot[data21mGC, PlotStyle → {Blue, Thick}];
      |tracé de liste |style de tracé |bleu |épais

functionplot21m =
  Plot[{iOERm21[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Blue, Thick, Dashed, Opacity[0.5]}];
      |tracé de courbes |style de tracé |bleu |épais |rayé |opacité

Show[dataplot21mGC, functionplot21m,
  |montre
  PlotRange → {{0, 2.7}, {0, 0.015}},
  |zone de tracé
  FrameLabel → {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
  |titre de cadre |nombre e
  LabelStyle → {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
  |style d'étiquette |directive |noir |gras |directive |noir |gras
  Frame → True,
  |cadre |vrai
  FrameStyle → {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold],
  |style de cadre |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
  Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
  |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
]

```



3.6.4.7. Comparaison théorie ajustée par Tafel et expérience

3.6.4.7.1. Conditions : 1 m LiTFSI, électrode : Au

In[8]:=

```

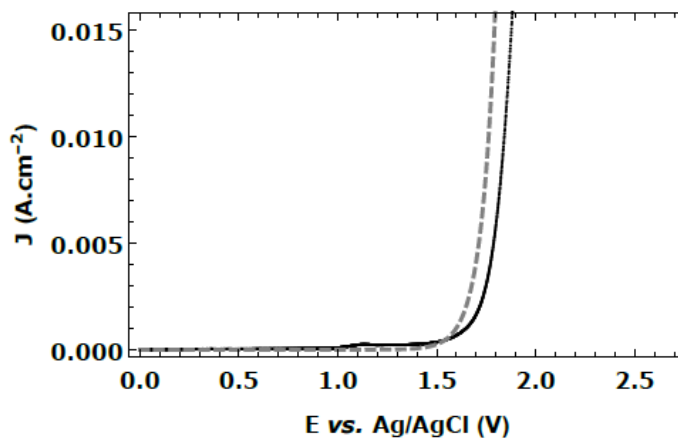
iOERm1[e_] := n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a1)
  Exp[(((1 - α) n F) / (R T)) (e - (1.026 - ((2.302 R T * pH) / F) - (((R T) / (2 F)) * Log[a1])))]];
  |exponentielle |logarithme
n = 4; F = 96485; k01 = 1.8 * 10-11; a1 = 0.88;
α = 0.91; pH = 0; R = 8.314; T = 298.15;

data1mAu =
  Import["C:\\Users\\mario\\OneDrive\\Bureau\\Programme_FIN\\Fin\\Au\\Au_1m_PL_pos -
  |importe |constante C
  Copie.xlsx"];
dataplot1mAu = ListPlot[data1mAu, PlotStyle → {Black, Thick}];
  |tracé de liste |style de tracé |noir |épais
functionplot1m = Plot[{iOERm1[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Gray, Thick, Dashed}];
  |tracé de courbes |style de tracé |gris |épais |rayé

Show[dataplot1mAu, functionplot1m,
  |montre
  PlotRange → {{0, 2.7}, {0, 0.015}},
  |zone de tracé
  FrameLabel → {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
  |titre de cadre |nombre e
  LabelStyle → {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
  |style d'étiquette |directive |noir |gras |directive |noir |gras
  Frame → True,
  |cadre |vrai
  FrameStyle → {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold],
  |style de cadre |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
  Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
  |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
]

```

Out[14]=



3.6.4.7.2. Conditions : 12 m LiTFSI, électrode : Au

```

In[22]:= iOERm12[e_] := n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a12)
      Exp[(((1 - α) n F) / (R T)) (e - (1.026 - ((2.302 R T * pH) / F) - ((R T) / (2 F)) * Log[a12]))];
      |exponentielle |logarithme

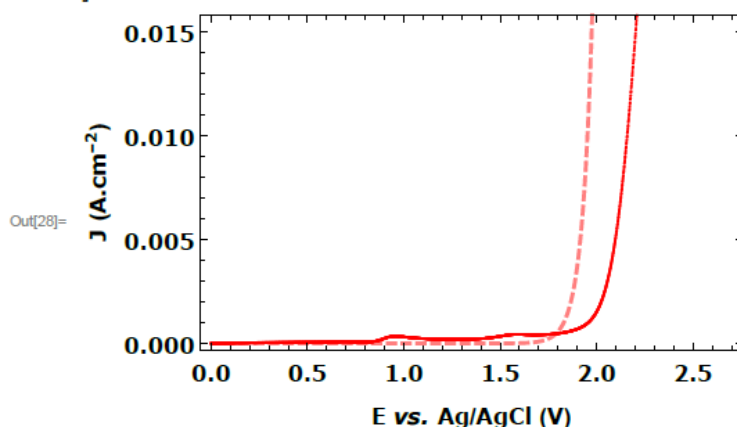
n = 4; F = 96485; k01 = 5.9 * 10-14; a12 = 0.19;
α = 0.88; pH = 0; R = 8.314; T = 298.15;

data12mAu =
  Import["C:\\Users\\mario\\OneDrive\\Bureau\\Programme_FIN\\Fin\\Au\\Au_12m_PL_pos -
  |importe |constante C
  Copie.xlsx"];
dataplot12mAu = ListPlot[data12mAu, PlotStyle -> {Red, Thick}];
      |tracé de liste |style de tracé |ro... |épais

functionplot12m =
  Plot[{iOERm12[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle -> {Red, Thick, Dashed, Opacity[0.5]}];
      |tracé de courbes |style de tracé |ro... |épais |rayé |opacité

Show[dataplot12mAu, functionplot12m,
  |montre
  PlotRange -> {{0, 2.7}, {0, 0.015}},
  |zone de tracé
  FrameLabel -> {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
  |titre de cadre |nombre e
  LabelStyle -> {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
  |style d'étiquette |directive |noir |gras |directive |noir |gras
  Frame -> True,
  |cadre |vrai
  FrameStyle -> {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]},
  |style de cadre |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
  Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
  |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
]

```



3.6.4.7.3. Conditions : 21 m LiTFSI, électrode : Au

```

In[43]:= iOERm21[e_] := n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a21)
      Exp[ ((1 - α) n F) / (R T) ) (e - (1.026 - ((2.302 R T * pH) / F) - ((R T) / (2 F)) * Log[a21]))];
      |exponentielle |logarithme

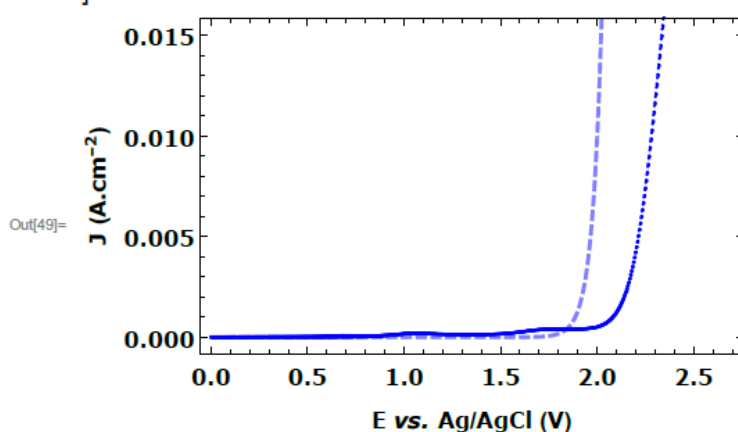
n = 4; F = 96485; k01 = 1.2 * 10-14; a21 = 0.04;
α = 0.87; pH = 0; R = 8.314; T = 298.15;

data21mAu =
  Import["C:\\Users\\mario\\OneDrive\\Bureau\\Programme_FIN\\Fin\\Au\\Au_21m_PL_pos -
  |importe |constante C
  Copie.xlsx"];
dataplot21mAu = ListPlot[data21mAu, PlotStyle -> {Blue, Thick}];
      |tracé de liste |style de tracé |bleu |épais

functionplot21m =
  Plot[{iOERm21[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle -> {Blue, Thick, Dashed, Opacity[0.5]}];
      |tracé de courbes |style de tracé |bleu |épais |rayé |opacité

Show[dataplot21mAu, functionplot21m,
  |montre
  PlotRange -> {{0, 2.7}, {0, 0.015}},
  |zone de tracé
  FrameLabel -> {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
  |titre de cadre |nombre e
  LabelStyle -> {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
  |style d'étiquette |directive |noir |gras |directive |noir |gras
  Frame -> True,
  |cadre |vrai
  FrameStyle -> {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]},
  |style de cadre |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
  Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
  |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
]

```



3.6.4.7.4. Conditions : 1 m LiTFSI, électrode : Pt

```

In[238]:= iOERm1[e_] := n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a1)
      Exp[(((1 - α) n F) / (R T)) (e - (1.026 - ((2.302 R T * pH) / F) - ((R T) / (2 F)) * Log[a1]))];
      |exponentielle |logarithme

n = 4; F = 96485; k01 = 3 * 10-10; a1 = 0.88;
α = 0.93; pH = 0; R = 8.314; T = 298.15;

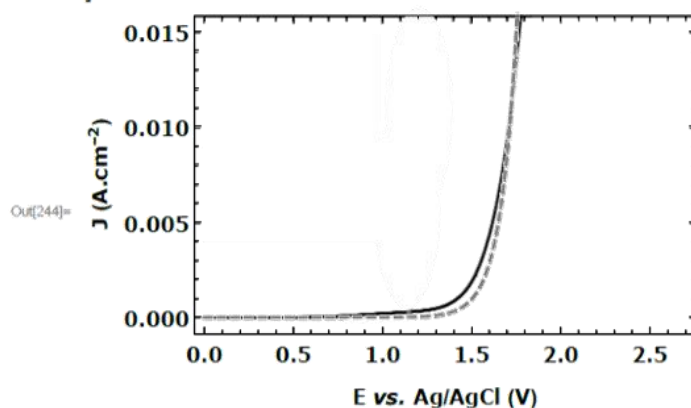
data1mPt = Import[
  |importe
  "C:\\Users\\mario\\OneDrive\\Bureau\\Programme_FIN\\Fin\\Pt\\Pt_1m_PL_pos_E_vs_I.xlsx"];
  |constante C |no... |unité imaginai

dataplot1mPt = ListPlot[data1mPt, PlotStyle → {Black, Thick}];
  |tracé de liste |style de tracé |noir |épais

functionplot1m = Plot[{iOERm1[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Gray, Thick, Dashed}];
  |tracé de courbes |style de tracé |gris |épais |rayé

Show[dataplot1mPt, functionplot1m,
  |montre
  PlotRange → {{0, 2.7}, {0, 0.015}},
  |zone de tracé
  FrameLabel → {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
  |titre de cadre |nombre e
  LabelStyle → {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
  |style d'étiquette |directive |noir |gras |directive |noir |gras
  Frame → True,
  |cadre |vrai
  FrameStyle → {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]},
  |style de cadre |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
  Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]
  |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
]

```



3.6.4.7.5. Conditions : 12 m LiTFSI, électrode : Pt

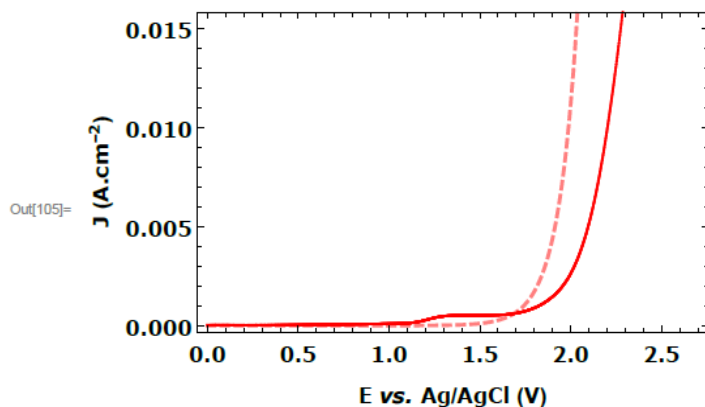
```

In[99]:= iOERm12[e_] := n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a12)
      Exp[(((1 - α) n F) / (R T)) (e - (1.026 - ((2.302 R T * pH) / F) - ((R T) / (2 F)) * Log[a12]))];
      |exponentielle |logarithme
n = 4; F = 96485; k01 = 2 * 10-10; a12 = 0.19;
α = 0.94; pH = 0; R = 8.314; T = 298.15;

data12mPt = Import[
      |importe
      "C:\\Users\\mario\\OneDrive\\Bureau\\Programme_FIN\\Fin\\Pt\\Pt_12m_PL_pos_E_vs_I.xlsx"];
      |constante C |no... |unité imaginai
dataplot12mPt = ListPlot[data12mPt, PlotStyle → {Red, Thick}];
      |tracé de liste |style de tracé |ro... |épais
functionplot12m =
      Plot[{iOERm12[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Red, Thick, Dashed, Opacity[0.5]}];
      |tracé de courbes |style de tracé |ro... |épais |rayé |opacité

Show[dataplot12mPt, functionplot12m,
      |montre
      PlotRange → {{0, 2.7}, {0, 0.015}},
      |zone de tracé
      FrameLabel → {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
      |titre de cadre |nombre e
      LabelStyle → {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
      |style d'étiquette |directive |noir |gras |directive |noir |gras
      Frame → True,
      |cadre |vrai
      FrameStyle → {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold],
      |style de cadre |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
      Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
      |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
]

```



3.6.4.7.6. Conditions : 21 m LiTFSI, électrode : Pt

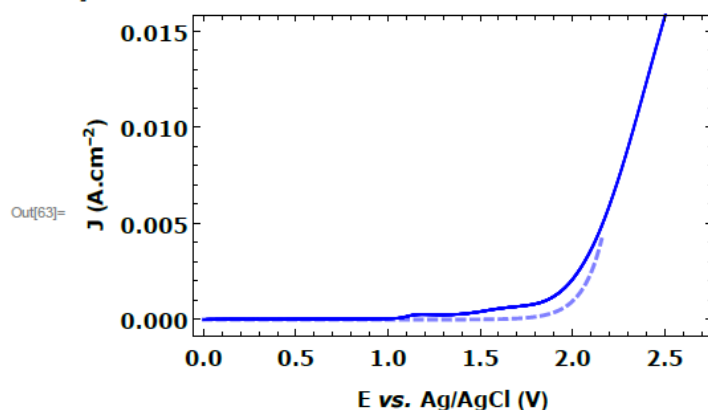
```

In[57]:= iOERm21[e_] := n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a21)
      Exp[(((1 - α) n F) / (R T)) (e - (1.026 - ((2.302 R T * pH) / F) - ((R T) / (2 F)) * Log[a21]))];
      |exponentielle |logarithme
n = 4; F = 96485; k01 = 3 * 10-11; a21 = 0.04;
α = 0.94; pH = 0; R = 8.314; T = 298.15;

data21mPt = Import[
  |importe
  "C:\\Users\\mario\\OneDrive\\Bureau\\Programme_FIN\\Fin\\Pt\\Pt_21m_PL_pos_E_vs_I.xlsx"];
  |constante C |no... |unité imaginai
dataplot21mPt = ListPlot[data21mPt, PlotStyle → {Blue, Thick}];
  |tracé de liste |style de tracé |bleu |épais
functionplot21m =
  Plot[{iOERm21[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Blue, Thick, Dashed, Opacity[0.5]}];
  |tracé de courbes |style de tracé |bleu |épais |rayé |opacité

Show[dataplot21mPt, functionplot21m,
  |montre
  PlotRange → {{0, 2.7}, {0, 0.015}},
  |zone de tracé
  FrameLabel → {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
  |titre de cadre |nombre e
  LabelStyle → {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
  |style d'étiquette |directive |noir |gras |directive |noir |gras
  Frame → True,
  |cadre |vrai
  FrameStyle → {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold],
  |style de cadre |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
    Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
  |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
]

```



3.6.4.7.7. Conditions : 1 m LiTFSI, électrode : GC

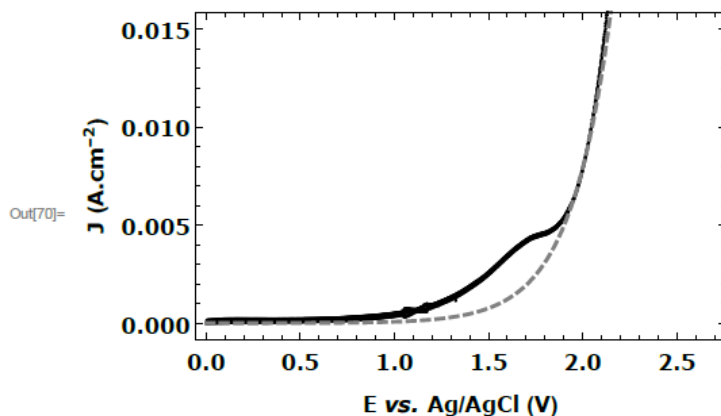
```

In[64]:= iOERm1[e_] := n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a1)
      Exp[(((1 - α) n F) / (R T)) (e - (1.026 - ((2.302 R T * pH) / F) - ((R T) / (2 F)) * Log[a1]))];
      |exponentielle |logarithme
n = 4; F = 96485; k01 = 4.5 * 10-9; a1 = 0.88;
α = 0.97; pH = 0; R = 8.314; T = 298.15;

data1mGC =
  Import["C:\\Users\\mario\\OneDrive\\Bureau\\Programme_FIN\\Fin\\GC\\GC_1m_PL_pos -
  |importe |constante C
  Copie.xlsx"];
dataplot1mGC = ListPlot[data1mGC, PlotStyle → {Black, Thick}];
      |tracé de liste |style de tracé |noir |épais
functionplot1m = Plot[{iOERm1[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle → {Gray, Thick, Dashed}];
      |tracé de courbes |style de tracé |gris |épais |rayé

Show[dataplot1mGC, functionplot1m,
  |montre
  PlotRange → {{0, 2.7}, {0, 0.015}},
  |zone de tracé
  FrameLabel → {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
  |titre de cadre |nombre e
  LabelStyle → {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
  |style d'étiquette |directive |noir |gras |directive |noir |gras
  Frame → True,
  |cadre |vrai
  FrameStyle → {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold],
  |style de cadre |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
    Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
  |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
]

```



3.6.4.7.8. Conditions : 12 m LiTFSI, électrode : GC

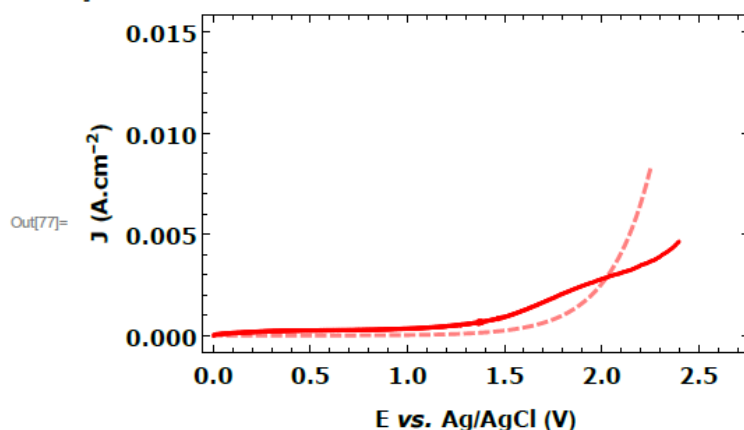
```

In[71]:= iOERm12[e_] := n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a12)
      Exp[ ((1 - α) n F) / (R T) ] (e - (1.026 - ((2.302 R T * pH) / F) - ((R T) / (2 F)) * Log[a12]))];
      |exponentielle |logarithme
n = 4; F = 96485; k01 = 3.9 * 10-9; a12 = 0.19;
α = 0.97; pH = 0; R = 8.314; T = 298.15;

data12mGC =
  Import["C:\\Users\\mario\\OneDrive\\Bureau\\Programme_FIN\\Fin\\GC\\GC_12m_PL_pos -
  |importe |constante C
  Copie.xlsx"];
dataplot12mGC = ListPlot[data12mGC, PlotStyle -> {Red, Thick}];
      |tracé de liste |style de tracé |ro... |épais
functionplot12m =
  Plot[{iOERm12[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle -> {Red, Thick, Dashed, Opacity[0.5]}];
      |tracé de courbes |style de tracé |ro... |épais |rayé |opacité

Show[dataplot12mGC, functionplot12m,
  |montre
  PlotRange -> {{0, 2.7}, {0, 0.015}},
  |zone de tracé
  FrameLabel -> {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
  |titre de cadre |nombre e
  LabelStyle -> {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
  |style d'étiquette |directive |noir |gras |directive |noir |gras
  Frame -> True,
  |cadre |vrai
  FrameStyle -> {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold],
  |style de cadre |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
  Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
  |directive |noir |étiquette |gras |directive |noir |étiquette |gras
]

```



3.6.4.7.9. Conditions : 21 m LiTFSI, électrode : GC

```

In[76]:= iOERm21[e_] := n F k01 * (0.01182 + 0.04165 * a21)
      Exp[(((1 - α) n F) / (R T)) (e - (1.026 - ((2.302 R T * pH) / F) - ((R T) / (2 F)) * Log[a21]))];
      |exponentielle |logarithme

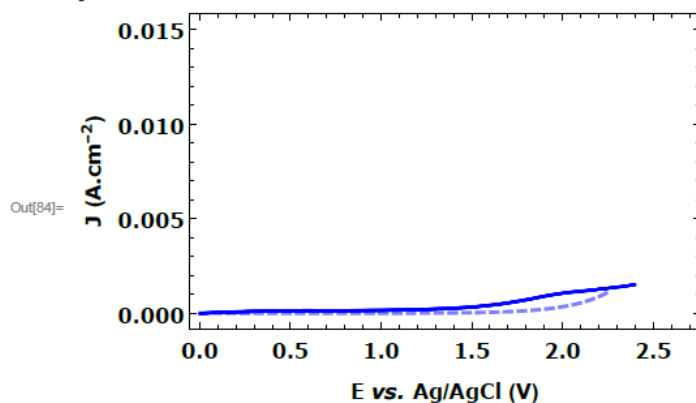
n = 4; F = 96485; k01 = 8.5 * 10-10; a21 = 0.04;
α = 0.97; pH = 0; R = 8.314; T = 298.15;

data21mGC =
  Import["C:\\Users\\mario\\OneDrive\\Bureau\\Programme_FIN\\Fin\\GC\\GC_21m_PL_pos -
  |importe |constante C
  Copie.xlsx"];
dataplot21mGC = ListPlot[data21mGC, PlotStyle -> {Blue, Thick}];
      |tracé de liste |style de tracé |bleu |épais

functionplot21m =
  Plot[{iOERm21[e]}, {e, 0, 2.5}, PlotStyle -> {Blue, Thick, Dashed, Opacity[0.5]}];
      |tracé de courbes |style de tracé |bleu |épais |rayé |opacité

Show[dataplot21mGC, functionplot21m,
  |montre
  PlotRange -> {{0, 2.7}, {0, 0.015}},
  |zone de tracé
  FrameLabel -> {"E vs. Ag/AgCl (V)", "J (A.cm-2)"},
  |titre de cadre |nombre e
  LabelStyle -> {Directive[Black, Bold, 12], Directive[Black, Bold, 12]},
  |style d'étiquette |directif |noir |gras |directif |noir |gras
  Frame -> True,
  |cadre |vrai
  FrameStyle -> {Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold],
  |style de cadre |directif |noir |étiquette |gras |directif |noir |étiquette |gras
  Directive[Black, "Label", Bold], Directive[Black, "Label", Bold]}
  |directif |noir |étiquette |gras |directif |noir |étiquette |gras
]

```



3.7. Références

1. Coustan, L., G. Shul, and D. Bélanger, *Electrochemical behavior of platinum, gold and glassy carbon electrodes in water-in-salt electrolyte*. 2017. Vol. 77: p. 89-92.
2. Yokoyama, Y., et al., *Origin of the Electrochemical Stability of Aqueous Concentrated Electrolyte Solutions*. Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(14): p. A3299-A3303.
3. Han, S., *Anionic effects on the structure and dynamics of water in superconcentrated aqueous electrolytes*. RSC Advances, 2019. **9**(2): p. 609-619.
4. Suo, L., et al., *How Solid-Electrolyte Interphase Forms in Aqueous Electrolytes*. Journal of the American Chemical Society, 2017. **139**(51): p. 18670-18680.
5. Dubouis, N., et al., *The role of hydrogen evolution reaction on the solid electrolyte interphase formation mechanism for “Water-in-Salt” electrolytes*. Energy & Environmental Science, 2018. **11**: p. 3491-3499.
6. Yamada, Y. and A. Yamada, *Superconcentrated Electrolytes to Create New Interfacial Chemistry in Non-aqueous and Aqueous Rechargeable Batteries*. Chemistry Letters, 2017. **46**(8): p. 1056-1064.
7. Suo, L., et al., *“Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries*. Science, 2015. **350**(6263): p. 938-943.
8. Bouchal, R., et al., *Competitive salt precipitation/ dissolution during free-water reduction in water-in-salt electrolyte*. Angewandte Chemie International Edition, 2020. **59** : p.15913–15917.
9. Vatamanu, J. and O. Borodin, *Ramifications of Water-in-Salt Interfacial Structure at Charged Electrodes for Electrolyte Electrochemical Stability*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2017. **8**(18): p. 4362-4367.
10. McEldrew, M., et al., *Theory of The Double Layer in Water-in-Salt Electrolytes*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018. **9**: p. 5840–5846.
11. Dai, H. and T.A. Zawodzinski, *The dependence of lithium transference numbers on temperature, salt concentration and anion type in poly (vinylidene fluoride)–hexafluoropropylene copolymer-based gel electrolytes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998. **459**(1): p. 111-119.
12. I.Reya, et al., *Infrared and Raman study of the PEO-LiTFSI polymer electrolyte*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(10-11): p. 1505-1510.

13. Borodin, O., et al., *Li⁺ Transport in Lithium Sulfonylimide–Oligo(ethylene oxide) Ionic Liquids and Oligo(ethylene oxide) Doped with LiTFSI*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(47): p. 24266-24274.
14. A.J. Bard and C.G. Zoski, *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, 2015. **26**.
15. Cherevko, S., et al., *Gold dissolution: towards understanding of noble metal corrosion*. The Royal Society of Chemistry, 2013. **3**: p. 16516–16527.
16. Lannelongue, P., et al., “*Water-in-Salt*” for Supercapacitors: A Compromise between Voltage, Power Density, Energy Density and Stability. Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(3): p. A657-A663.
17. Youngmi Yia, et al., *Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode*. Catalysis Today, 2017. **295**: p. 32 - 40.
18. Droessler, J., K. Czerwinski, and D. Hatchett, *Electrochemical Measurement of Gold Oxide Reduction and Methods for Acid Neutralization and Minimization of Water in Wet Ionic Liquid*. Electroanalysis, 2014. **26**.
19. Coustan, L., K. Zaghib, and D. Bélanger, *New insight in the electrochemical behaviour of stainless steel electrode in water-in-salt electrolyte*. Journal of Power Sources, 2018. **399**: p. 299-303.
20. Nakagawa, T., C.A. Beasley, and R.W. Murray, *Efficient Electro-Oxidation of Water near Its Reversible Potential by a Mesoporous IrOx Nanoparticle Film*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(30): p. 12958-12961.
21. Cui, H.-F., et al., *Electrocatalytic reduction of oxygen by a platinum nanoparticle/carbon nanotube composite electrode*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005. **577**(2): p. 295-302.
22. Chen, L., et al., *Enabling safe aqueous lithium ion open batteries by suppressing oxygen reduction reaction*. Nature Communications, 2020. **11**(1): p. 2638.
23. Shen, Y., et al., *Simple preparation method of Pd nanoparticles on an Au electrode and its catalysis for dioxygen reduction*. New Journal of Chemistry, 2003. **27**(6): p. 938-941.
24. Whipple, G.C. and M.C. Whipple, *SOLUBILITY OF OXYGEN IN SEA WATER*. Journal of the American Chemical Society, 1911. **33**(3): p. 362-365.
25. MacArthur, C.G., *Solubility of Oxygen in Salt Solutions and the Hydrates of These Salts*. The Journal of Physical Chemistry, 1916. **20**(6): p. 495-502.

26. Fisher, B.J. and R. Eisenberg, *Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by using macrocycles of nickel and cobalt*. Journal of the American Chemical Society, 1980. **102**(24): p. 7361-7363.
27. Tremiliosi-Filho, G., L.H. Dall Antonia, and G. Jerkiewicz, *Growth of surface oxides on gold electrodes under well-defined potential, time and temperature conditions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005). **578**: p. 1–8.
28. Katsounaros, I., et al., *Hydrogen peroxide electrochemistry on platinum: towards understanding the oxygen reduction reaction mechanism*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012. **14**(20): p. 7384-7391.
29. Auinger, M., et al., *Near-surface ion distribution and buffer effects during electrochemical reactions*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(36): p. 16384-16394.
30. Liu, B. and A.J. Bard, *Scanning Electrochemical Microscopy. 45. Study of the Kinetics of Oxygen Reduction on Platinum with Potential Programming of the Tip*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**: p. 12801-12806.
31. Rothmel, S., et al., *Dual-graphite cells based on the reversible intercalation of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anions from an ionic liquid electrolyte*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(10): p. 3412-3423.
32. Diaz-Morales, O., et al., *Electrochemical water splitting by gold: evidence for an oxide decomposition mechanism*. Chemical Science, 2013. **4**(6): p. 2334-2343.
33. Surendranath, Y., M.W. Kanan, and D.G. Nocera, *Mechanistic Studies of the Oxygen Evolution Reaction by a Cobalt-Phosphate Catalyst at Neutral pH*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(46): p. 16501-16509.
34. Tian, M., W.G. Pell, and B.E. Conway, *Nanogravimetry study of the initial stages of anodic surface oxide film growth at Au in aqueous HClO₄ and H₂SO₄ by means of EQCN*. Electrochimica Acta, 2003. **48**(18): p. 2675-2689.
35. García-Osorio, D.A., et al., *The Kinetic Parameters of the Oxygen Evolution Reaction (OER) Calculated on Inactive Anodes via EIS Transfer Functions: •OH Formation*. Journal of The Electrochemical Society, 2017. **164**(11): p. E3321-E3328.
36. Schuler, T., et al., *Towards a generic understanding of oxygen evolution reaction kinetics in polymer electrolyte water electrolysis*. Energy & Environmental Science, 2020. **13**(7): p. 2153-2166.

37. Partanen, L., G. Murdachaew, and K. Laasonen, *Oxygen Evolution Reaction Kinetic Barriers on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(24): p. 12892-12899.
38. Dau, H., et al., *The Mechanism of Water Oxidation: From Electrolysis via Homogeneous to Biological Catalysis*. ChemCatChem, 2010. **2**(7): p. 724-761.
39. Conway, B.E., *Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process*. Progress in Surface Science, 1995. **49**(4): p. 331-452.
40. Miomandre, F., et al., *Électrochimie : Des concepts aux applications - Cours et exercices corrigés*. 3^{ème} ed. 2014.
41. Meng, N., K.H.L. Michael, and Y.C.L. Dennis. *Electrochemistry Modeling of Proton Exchange Membrane (PEM) Water Electrolysis for Hydrogen Production*. WHEC16: 16 World Hydrogen Energy Conference. 2006. France. 37088811.37.
42. Chan, S.H. and Z.T. Xia, *Polarization effects in electrolyte/electrode-supported solid oxide fuel cells*. Journal of Applied Electrochemistry, 2002. **32**(3): p. 339-347.
43. Waagele, M.M., et al., *How Surface Potential Determines the Kinetics of the First Hole Transfer of Photocatalytic Water Oxidation*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(30): p. 10632-10639.
44. Yang, C., et al., *4.0 V Aqueous Li-Ion Batteries*. Joule, 2017. **1**(1): p. 122-132.
45. Sheng, W., H.A. Gasteiger, and Y. Shao-Horn, *Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 2010. **157**(11): p. B1529.
46. Li, Z., et al., *Transport Properties of Li-TFSI Water-in-Salt Electrolytes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2019. **123**(49): p. 10514-10521.

Chapitre 4

Les facteurs responsables du décalage du potentiel d'oxydation de l'eau et la difficulté de caractériser les systèmes électrode/électrolyte WIS

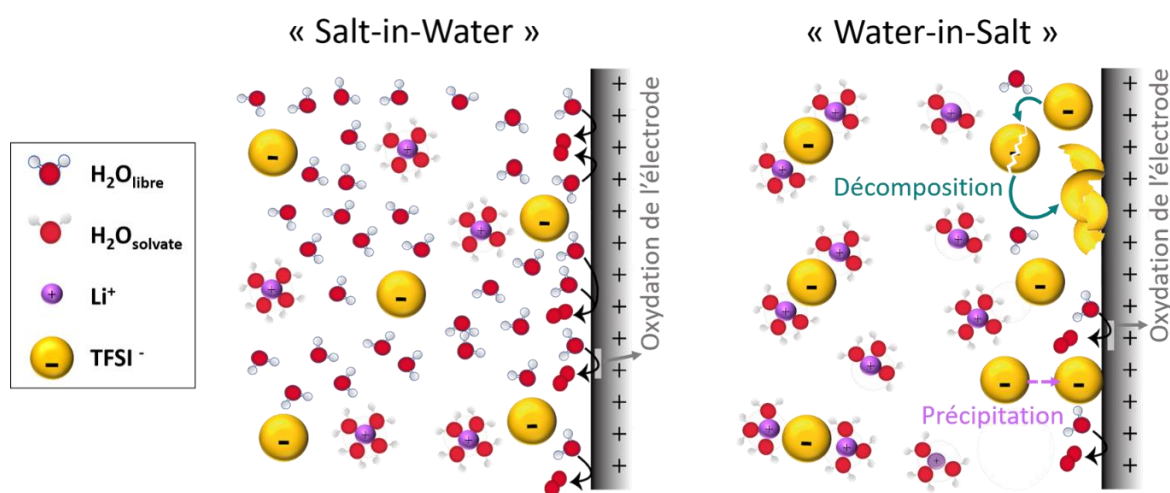


Illustration de la complexification des processus à de l'interface électrode/électrolyte lors d'une passage d'une solution diluée « Salt-in-Water » à concentrée « Water-in-Salt ».

Table des matières

4.1. Introduction.....	129
4.2. Etude électrochimique des processus redox en potentiels positifs	129
4.2.1. Electrode tournante disque-anneau : une technique limitée mais capable de mettre en évidence la formation d'un film	130
4.2.2. Spectrométrie de masse couplée à l'électrochimie : un moyen de confirmer que l'oxydation de l'eau n'est pas la seule réaction en potentiels positifs	135
4.3. La difficulté de confirmer la présence d'un film en potentiels positifs.....	139
4.3.1. La microbalance à cristal de quartz : limité par la viscosité des solutions WIS	139
4.3.1.1. La variation de fréquence de résonance de l'électrode	140
4.3.1.2. Détermination du profil de viscosité.....	141
4.3.1.3. La contribution de la viscosité sur le gain de masse.....	143
4.3.2. La spectroscopie infra-rouge in situ : une analyse qualitative.....	145
4.4. La difficulté de caractériser le film formé	148
4.4.1. Caractérisation du film par spectrométrie XPS	148
4.4.2. Les processus de formation du film	150
4.4.2.1. La précipitation du sel.....	150
4.4.2.2. La décomposition du sel par réaction chimique.....	152
4.4.2.3. La décomposition du sel par son oxydation.....	153
4.5. Conclusion	153
4.6. Annexes.....	156
4.7. Références.....	169

4.1. Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons mis en évidence que les prévisions du décalage du potentiel d'OER étaient sous-évaluées par les équations de Nernst et de Butler-Volmer. De plus nous avons proposé la présence de contribution(s) autre(s) que l'oxydation de l'eau en potentiels positifs dans les électrolytes WIS. Les objectifs de ce chapitre sont d'identifier les facteurs responsables du décalage du potentiel d'OER, tout comme les éventuelles difficultés de caractérisation associées aux électrolytes WIS, en raison de l'hyperconcentration en sel. Pour cela des mesures électrochimiques sont réalisées dans ce chapitre, tel que l'électrode tournante disque-anneau, la spectrométrie de masse couplée à l'électrochimie et la microbalance à cristal de quartz.

Dans un premier temps, les contributions de l'oxydation de l'eau et de l'oxydation de l'électrode seront évaluées. Pour cela deux mesures électrochimiques seront réalisées. L'électrode tournante disque-anneau sera utilisée pour déterminer la quantité de dioxygène produite pouvant être réduite. La spectrométrie de masse couplée à l'électrochimie (DEMS) nous permettra d'évaluer les gaz produits lorsque l'électrode est polarisée à des potentiels positifs. Dans un second temps, l'oxydation de l'électrode sera étudiée par microbalance à cristal de quartz (EQCM). De plus, la spectroscopie infra-rouge in situ sera employée pour déterminer l'effet de l'application d'un potentiel sur l'environnement de l'eau et des anions TFSI⁻. L'ensemble des résultats collectés vont mettre en évidence un certain nombre de limites associé aux techniques employées. Néanmoins la formation d'un dépôt en potentiel positif sera démontrée.

4.2. Etude électrochimique des processus redox en potentiels positifs

L'oxydation de l'eau pourrait ne pas être l'unique contribution au courant anodique. Pour vérifier ceci, l'électrode tournante disque-anneau (RRDE) et la spectrométrie de masse couplée à l'électrochimie (DEMS) sont employées.

4.2.1. Electrode tournante disque-anneau : une technique limitée mais capable de mettre en évidence la formation d'un film

Afin d'évaluer la contribution du dioxygène produit en oxydation puis réduit en potentiel négatif, l'électrode tournante disque-anneau est utilisée [1]. Du fait de la rotation de l'électrode, la solution électrolytique arrivant au voisinage de la surface de l'électrode est expulsée du centre vers la périphérie, figure 1. Ainsi lorsqu'une réaction électrochimique est effectuée sur le disque, les produits générés sont balayés vers l'extérieur par diffusion et convection et peuvent alors être détectés électrochimiquement à l'anneau.

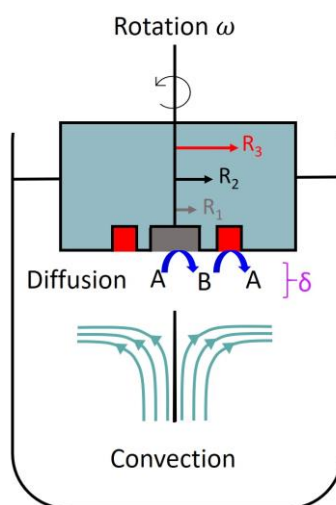


Figure 1 : Représentation schématique de l'électrode tournante disque-anneau et de la couche de diffusion stationnaire formée δ .

Dans cette étude, l'électrode tournante disque-anneau est employée afin que le dioxygène produit au disque soit réduit à l'anneau. Pour cela un balayage en potentiels positifs est appliqué à un disque de carbone vitreux (GC). Tandis que l'anneau en platine (Pt) est maintenu à un potentiel constant, correspondant au potentiel de réduction du dioxygène. Ce dernier a été obtenu expérimentalement lors de la polarisation linéaire en potentiel négatif sous dioxygène (chapitre 3, figure 4B) [2]. Il est de -0,7 ; -0,6 et -0,5 V vs. Ag/AgCl pour 1 ; 12 et 21 m LiTFSI, H₂O, respectivement.

La quantité d'espèces générées au disque ayant accès à l'anneau est traduite par l'efficacité de collecte, notée « N_0 ». Cette efficacité est un paramètre propre à la géométrie de l'électrode disque-anneau. Pour l'électrode disque de GC et anneau de Pt employée, elle a été évaluée à 0,38. Le détail de la détermination est présenté en annexe, à la section 4.6.2.2.

La figure 2 illustre les densités de courants obtenues au disque « J_{DISQUE} » et à l'anneau « J_{ANNEAU} » ainsi que l'efficacité de collecte correspondante, N_0 , à 300 rpm, à 10 mV.s^{-1} , sous barbotage de diazote en fonction du potentiel appliqué au disque de carbone vitreux (GC). En raison de la diminution de la densité de courant atteint en oxydation lors de la diminution de la concentration en eau, la plage de potentiel appliquée pour les électrolytes concentrés (12 et 21 m LiTFSI, H_2O) est augmentée. L'efficacité N_0 a été obtenue par le rapport entre la densité de courant de l'anneau « J_{ANNEAU} » et du disque « J_{DISQUE} » [3] (Eq. 1).

$$N_0 = - \frac{J_{ANNEAU}}{J_{DISQUE}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Le signe moins de l'équation provient du fait que les densités de courants anodique et cathodique sont de signe positif et négatif, respectivement.

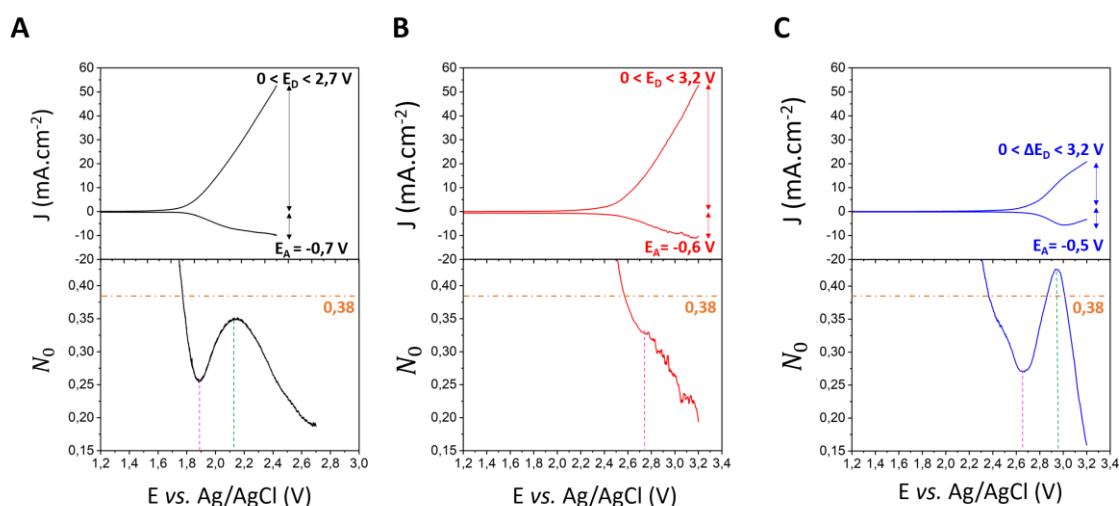


Figure 2: Variation de la densité de courant au disque de GC (J_{DISQUE}) et à l'anneau de Pt (J_{ANNEAU}) en fonction du potentiel appliqué à l'électrode disque (GC) et anneau (Pt), à 300 rpm, à 10 mV.s^{-1} , sous diazote dans différents électrolytes et variation correspondante de l'efficacité de collecte ($N_0 = - J_{DANNEAU} / J_{DISQUE}$) dans (A) 1 m LiTFSI, (B) 12 m LiTFSI et (C) 21 m LiTFSI. Variation correspondante de l'efficacité de collecte ($N_0 = - J_{DANNEAU} / J_{DISQUE}$).

La figure 2 montre que l'augmentation de la densité de courant au disque est accompagnée par une hausse de la densité de courant à l'anneau. Ceci indique que l'oxygène généré au disque de GC est électrochimiquement réduit à l'anneau de Pt. De plus, la figure 2 met en évidence que N_0 varie et n'atteint pas la valeur stable propre à l'électrode (0,38).

Trois zones se distinguent pour 1 et 21 m LiTFSI ; une première caractérisée par une diminution de N_0 (avant la délimitation en pointillé rose), une seconde marquée par une augmentation de N_0 (entre le rose et le vert) et une troisième définie par une nouvelle chute de N_0 (après la délimitation en pointillé vert). Pour 12 m LiTFSI, deux zones sont observées : une première, similaire à celle obtenue dans 1 et 21 m LiTFSI, caractérisée par une diminution de N_0 (avant la délimitation en pointillé rose) et une seconde marquée également par une diminution de N_0 mais avec beaucoup de variation, de bruit (après la délimitation en pointillé rose). Une combinaison de processus électrochimiques purs est caractérisée par une valeur constante et stable de N_0 [4]. Ainsi une possibilité est que l'oxydation de l'eau pourrait ne pas être l'unique réaction en potentiel positif. Dans ce cas la diminution de N_0 pourrait correspondre à la formation d'un dépôt qui serait ensuite dissout lorsque N_0 augmente. Néanmoins, une autre possible contribution importante à l'instabilité de N_0 correspond à la formation de bulles entre le disque et l'anneau, figure 3 [5].

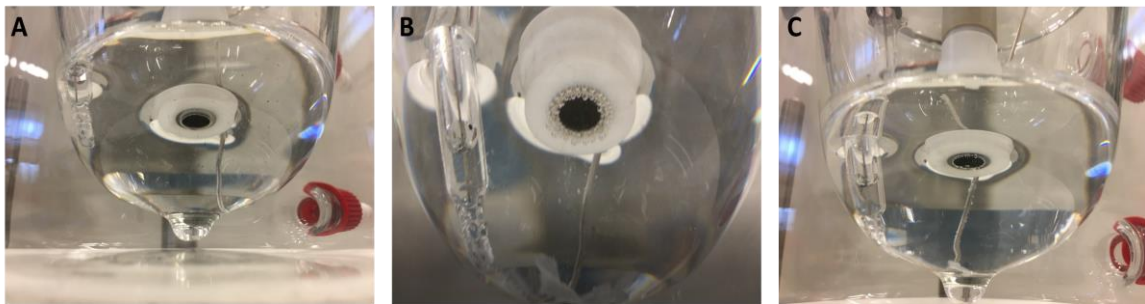


Figure 3 : Photo de l'accumulation des bulles de dioxygène entre un disque de GC et un anneau de Pt (A) pendant la variation de la densité de courant au disque (J_{DISQUE}) et à l'anneau ($J_{DANNEAU}$) à 300 rpm figure 1 et (B, C) en condition statique, après l'expérience dans 1 et 21 m LiTFSI, H_2O , respectivement.

La figure 3A montre une accumulation de bulles de dioxygène entre le disque et l'anneau lors de la rotation de l'électrode. Cette accumulation est également observable en condition statique, à la fin de l'expérience, figures 3B-C. Les bulles de dioxygènes formées au disque se concentrent dans l'inter-espace entre le disque et l'anneau. De plus les bulles formées dans 1 m LiTFSI sont plus nombreuses et de tailles plus importantes que dans 21 m LiTFSI.

Ceci révèle que l'accumulation de grosses bulles de dioxygène est favorisée lorsque la molalité en sel est faible. Une explication est que la hausse de la concentration en sel engendre une diminution de la réactivité de l'eau [35] et de la solubilité du dioxygène [6, 7]. Vos *et al.*, [4] ont également observé une accumulation de bulles de dioxygène entre un disque de GC et un anneau de Pt, durant la réaction d'OER. Ils ont démontré que la sursaturation de bulles entraîne une barrière physique entre le disque et l'anneau. Cela implique que toutes les espèces générées au disque n'ont pas accès à l'anneau. En conséquence, la densité de courant à l'anneau est affectée. L'efficacité de collecte, dépendante de la densité de courant à l'anneau (Eq. 1) se trouve alors également affectée. En se basant sur ces travaux et sur les observations faites, nous proposons que l'accumulation de bulles de dioxygène dans l'inter-espace en téflon contribue à l'instabilité de N_0 . Ceci implique que la RRDE est une technique limitée par la production de bulles de dioxygène qui crée une barrière entre le disque et l'anneau. Dans le but de limiter l'accumulation de bulles de dioxygène, la vitesse de rotation de l'électrode a été augmentée. La figure 4 illustre les densités de courants obtenus au disque « J_{DISQUE} » et à l'anneau « J_{ANNEAU} » ainsi que l'efficacité de collecte correspondante, N_0 , à 1000 rpm, à 10 mV.s^{-1} , sous barbotage de diazote en fonction du potentiel appliqué au disque de GC.

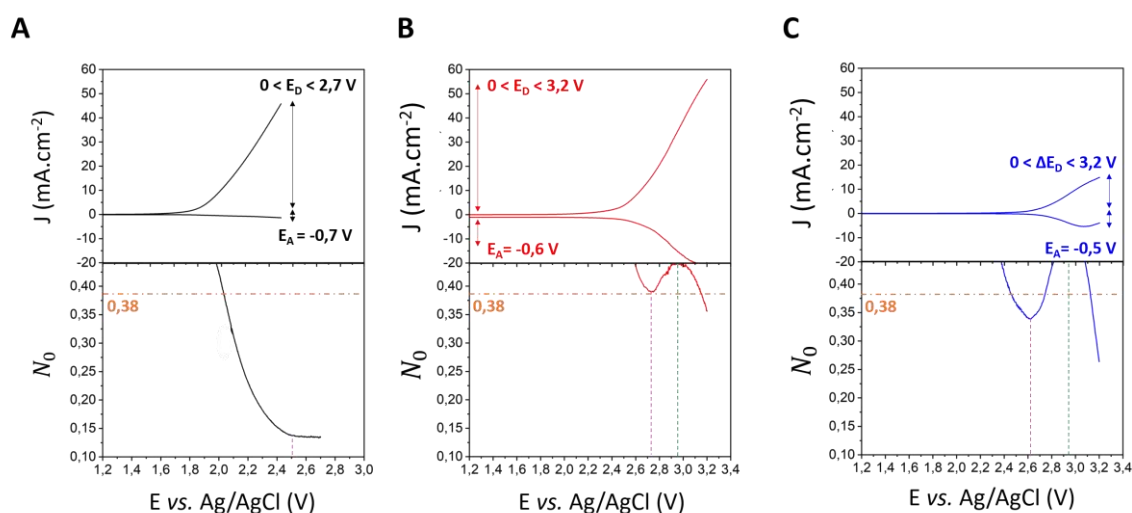


Figure 4: Variation de la densité de courant au disque de GC (J_{DISQUE}) et à l'anneau de Pt (J_{ANNEAU}) en fonction du potentiel appliqué à l'électrode disque (GC) et anneau (Pt), à 1000 rpm, à 10 mV.s^{-1} , sous diazote dans différents électrolytes et variation correspondante de l'efficacité de collecte ($N_0 = - J_{\text{DANNEAU}} / J_{\text{DISQUE}}$) dans (A) 1 m LiTFSI, (B) 12 m LiTFSI et (C) 21 m LiTFSI. Variation correspondante de l'efficacité de collecte ($N_0 = - J_{\text{DANNEAU}} / J_{\text{DISQUE}}$).

La figure 4 permet de faire deux observations. D'une part une augmentation simultanée de la densité de courant à l'anneau et au disque est observée. Ceci indique que l'oxygène généré au disque est réduit à l'anneau de Pt. D'autre part, une instabilité de l'efficacité de collecte est notée. Pour 1 m LiTFSI, N_0 diminue jusqu'à atteindre un palier correspondant à une efficacité de 14%. Pour 12 m LiTFSI, N_0 n'atteint jamais la valeur propre de l'électrode, 0,38. Enfin, pour 21 m LiTFSI, N_0 diminue puis augmente pour enfin diminuer de nouveau. Ces deux observations sont similaires aux résultats obtenus à 300 rpm, figure 2. Néanmoins les zones de variation de N_0 identifiées à 300 rpm sont modifiées à 1000 rpm. Ceci indique que N_0 dépend de vitesse de rotation. Un processus purement électrochimique est caractérisé par une efficacité de collecte indépendante de la vitesse de rotation [4]. Cette observation renforce l'hypothèse d'une contribution autre que l'oxydation de l'eau en potentiel positif. Cette possibilité est confirmée lors du nettoyage de l'électrode disque-anneau, figure 5.

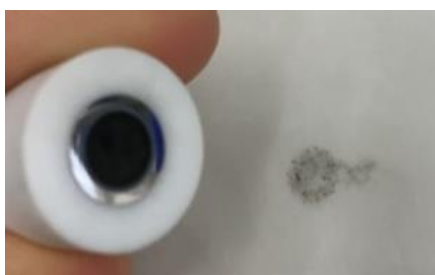


Figure 5 : Photographie du dépôt visible formé au disque de GC après une polarisation linéaire de 1,2 à 2,7 V vs. Ag/AgCl dans 1 m LiTFSI, à 10 mV.s⁻¹, à 300 rpm.

La figure 5 montre la présence d'un film à la surface du disque de GC après un balayage en potentiel positif. En conséquence, la contribution d'un processus électrochimique autre que l'oxydation de l'eau est confirmée. Nous sommes à notre connaissance, les premiers à avoir mis en évidence la formation d'un film en potentiels positifs. Cette observation nous permet de conclure que l'instabilité de N_0 pourrait avoir deux origines. D'une part l'accumulation de bulles de dioxygène, d'autre part la formation d'un dépôt au disque de GC.

Deux origines sont envisagées pour la formation du dépôt. La première est l'oxydation de l'électrode. Dans le chapitre 3, il a été montré que l'oxydation d'électrode de GC, Au et Pt précède la réaction de dégagement de dioxygène. Ainsi, une possible contribution à la densité de courant anodique est l'oxydation de la surface de l'électrode. La seconde est l'oxydation des anions TFSI (aux alentours de 2 V vs. Ag/AgCl [8-10]).

4.2.2. Spectrométrie de masse couplée à l'électrochimie : un moyen de confirmer que l'oxydation de l'eau n'est pas la seule réaction en potentiels positifs

Pour évaluer l'oxydation de l'électrode, la spectrométrie de masse couplée à l'électrochimie (DEMS) est employée. Cette technique permet d'analyser les gaz générés durant la polarisation d'une électrode [11]. Les gaz formés sont dirigés dans le spectromètre de masse (MS) par un flux continu d'argon, connecté à la cellule électrochimique. Ceci permet d'obtenir le flux de gaz généré (Eq. 2).

$$F_{GAZ} = \frac{\%gaz\ détecté}{\% Argon\ détecté} \cdot F_{Argon} \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec F_{GAZ} le flux de gaz détectés ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$) et F_{Argon} le flux d'argon imposé ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$).

Durant une expérience de DEMS, le courant et le flux de gaz générés sont enregistrés simultanément [11]. Le flux de gaz est converti en courant équivalent de gaz afin d'être comparé au courant, grâce à l'équation de Faraday [12] (Eq. 3).

$$I_{GAZ} = \frac{F_{GAZ} \cdot F \cdot z}{60} \quad (\text{Eq. 3})$$

Avec I_{GAZ} le courant équivalent (A), F_{GAZ} le flux de gaz formé ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$), F la constante de Faraday ($9,648 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) et z le nombre d'électrons impliqués dans la réaction de production de gaz.

La variation du courant et des courants équivalents de gaz obtenus lors d'une polarisation linéaire en potentiels positifs avec une électrode composite de carbone super P/PTFE (de ratio massique 90/10) dans différentes solutions électrolytiques à base de LiTFSI, à 0.1 mV s^{-1} est illustrée à la figure 6. Le choix de l'électrode de travail repose sur deux conditions. Une quantité suffisante de gaz doit être générée pour être détectée par le MS. En revanche, une quantité trop abondante de gaz ne doit pas être produite pour ne pas saturer le MS. Le mode opératoire de la préparation des électrodes super P/PTFE est présenté en annexe 4.6.3.

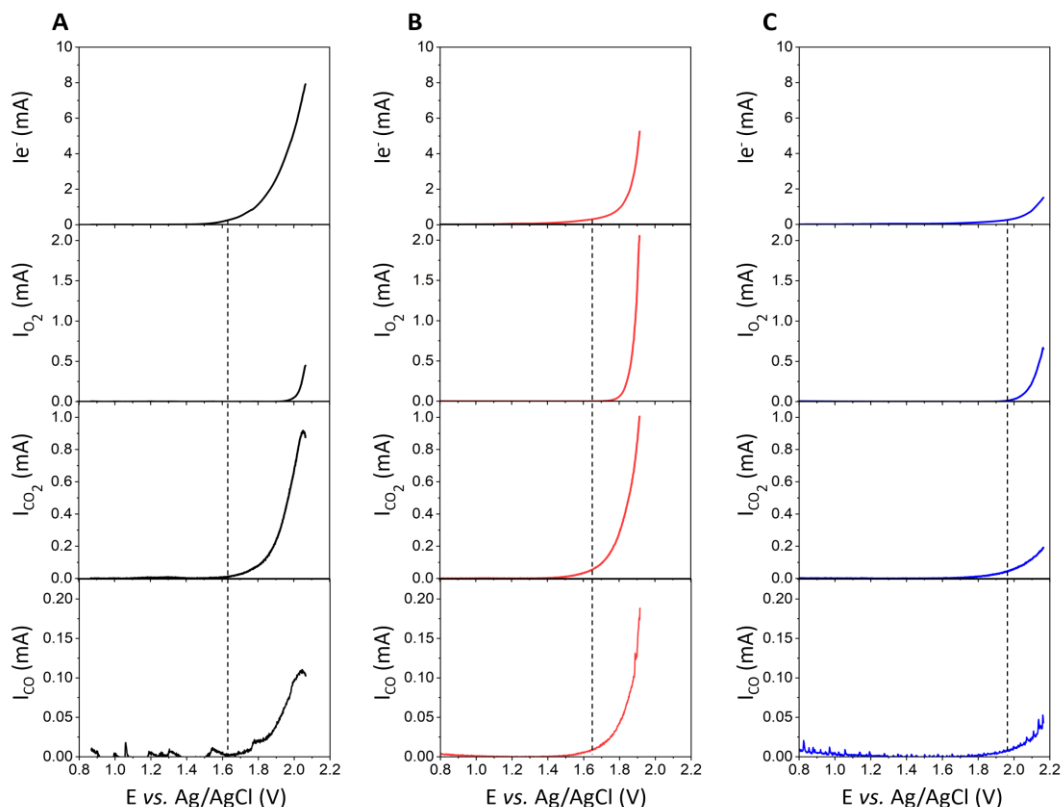


Figure 6 : Variation du courant (I_{e^-}) et du courant équivalent des gaz produits (I_{O_2} , I_{CO_2} et I_{CO}) obtenues par polarisation linéaire en potentiel positif d'une électrode composite super P/PTFE, à $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$, dans différentes solutions électrolytiques aqueuses à base de LiTFSI : (A) 1 m, (B) 12 m et (C) 21 m.

La figure 6 montre que trois gaz sont détectés durant la polarisation linéaire en potentiel positif, soit: O_2 , CO et CO_2 . Le courant équivalent de ces gaz a été calculé à partir de leur flux (Eq. 3). Le détail est présenté en annexe, section 4.6.3.2. La production de dioxygène est corrélée à l'oxydation de l'eau tandis que la présence de CO et de CO_2 est attribué à la corrosion de l'électrode de carbone [12].

La figure 6 met en évidence que la hausse du courant s'accompagne d'une augmentation des courants équivalents de CO et le CO_2 . Ils sont détectés aux alentours de 1,6 V pour 1 et 12 m LiTFSI et de 1,8 V pour 21 m LiTFSI. En revanche, la variation du courant équivalent de O_2 est observée à des potentiels plus élevés. Elle est visible aux alentours de 1,9 V pour 1 m LiTFSI, 1,8 V pour 12 m LiTFSI et 2,0 V pour 21 m LiTFSI. Ces observations indiquent que le premier processus électrochimique impliqué en potentiel positif correspond à l'oxydation de la surface de l'électrode de carbone. Ce résultat est conforme aux voltamogrammes présentés dans le chapitre 3.

De plus, la figure 6 montre une évolution du courant équivalent de génération de CO et de CO₂ (I_{CO_2} et I_{CO}) sur toute la zone de potentiel positif appliquée. Ceci suggère que l'oxydation de l'électrode ne se déroule pas seulement avant la réaction d'OER. Un moyen de confirmer ceci est de comparer le courant et le courant équivalent de dioxygène. La production de dioxygène par oxydation de l'eau nécessite quatre électrons (Eq. 4). Ainsi si le courant est uniquement dû à une contribution du dioxygène il devrait être identique au courant équivalent de dioxygène multiplié d'un facteur 4. La figure 7 illustre la variation du flux d'électrons (F_{e^-}) et du flux de dioxygène multiplié d'un facteur 4 ($4 \cdot F_{O_2}$).

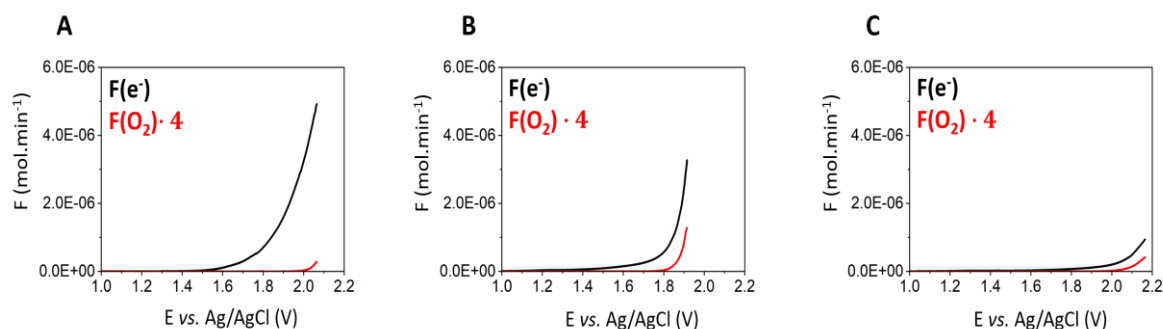
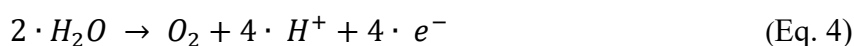


Figure 7: Variation du courant (I_{e^-}) et du courant équivalent de l'oxygène multiplié par un facteur 4 ($4 \cdot I_{O_2}$) obtenues par polarisation linéaire en potentiel positif d'une électrode composite super P/PTFE, à $0,1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, dans différentes solutions électrolytiques aqueuses à base de LiTFSI (A) 1 m, (B) 12 m et (C) 21 m.

La figure 7 met en évidence que le flux d'électrons est supérieur au courant équivalent de dioxygène multiplié d'un facteur 4. Ceci indique que l'oxydation de l'eau n'est pas l'unique réaction se déroulant à hauts potentiels positifs. De plus, cela permet de confirmer que l'oxydation de l'électrode contribue au courant anodique.

La figure 7 montre également que la différence entre le courant et le courant équivalent de dioxygène est d'autant plus grande que la molalité en sel est faible. Une possibilité est que la présence abondante de molécules d'eau dans la solution SIW favorise l'oxydation de l'électrode.

Afin de déterminer si les seules contributions au courant (I_{e^-}) correspondent aux réactions de formation de O_2 , CO et CO_2 , le courant est comparé à la somme des courants équivalents des gaz, figure 8.

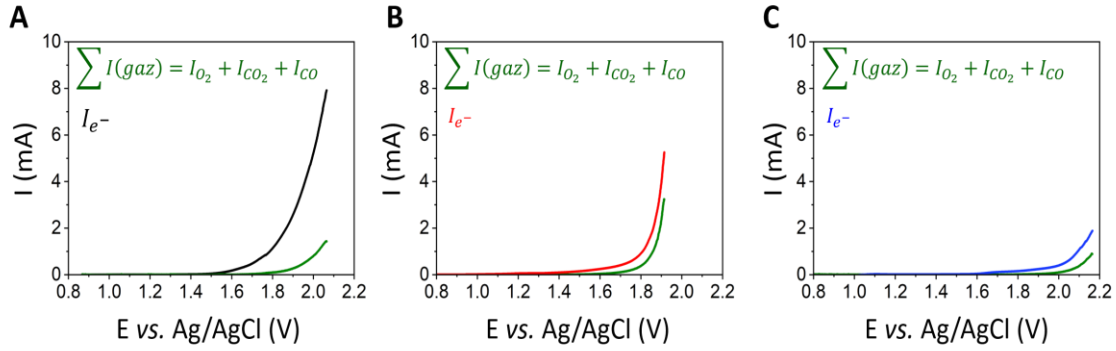


Figure 8: Comparaison du courant (I_{e^-}) et de la somme des courants équivalents des gaz produits $\sum I(gaz) = I_{O_2} + I_{CO_2} + I_{CO}$) obtenus par polarisation linéaire en potentiel positif d'une électrode composite super P/PTFE à $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ dans différentes solutions électrolytiques aqueuses à base de LiTFSI (A) 1 m, (B) 12 m et (C) 21 m.

La figure 8 met en évidence que le courant est supérieur à la somme des courants équivalents de gaz, pour 1, 12 et 21 m LiTFSI. De plus, ce phénomène est d'autant plus important que la molalité en sel est faible. Ces observations mènent à deux conclusions. La première est que le courant est issu l'oxydation de l'eau, de l'oxydation de l'électrode ainsi que d'un autre processus électrochimique. La seconde est que cet autre processus est favorisé en présence d'eau. Une possibilité est que ce processus correspond à l'oxydation de la surface du carbone en fonctions oxygénées. Ashton *et al.*, [12] ont étudié l'oxydation du noir de carbone (carbon black) dans 0,5 M H_2SO_4 par DEMS. Ils ont également observé un courant supérieur à la somme des courants équivalents de gaz détectés par le MS. Ils ont proposé, pour expliquer cette différence, que l'oxydation électrochimique du carbone mène à la formation de fonctions oxygénées de surface. Bien que la taille des particules et la surface d'une électrode de noir de carbone diffèrent de celle d'une électrode composite de carbone super P, nous proposons que la présence abondante d'eau favorise l'oxydation de la surface de l'électrode employée en fonctions oxygénées.

Le DEMS nous a permis de mettre en évidence que l'oxydation de l'électrode contribue de façon importante à la densité de courant anodique. Il est possible que cette réaction soit à l'origine du dépôt observé sur l'électrode de GC, figure 5. Toutefois d'autres origines sont envisageables. Tel que l'oxydation des anions TFSI⁻. Ue *et al.*, [8, 9] ont mesuré le potentiel d'oxydation des anions TFSI⁻ par voltamétrie à l'aide d'une électrode GC [8, 9]. Ils ont signalé que la stabilité anodique de l'anion TFSI⁻ dans le carbonate de propylène est de 5,3 V vs. Li⁺/Li. McOwen *et al.*, [10] ont évalué le potentiel d'oxydation des anions TFSI⁻ à 5,4 V vs. Li⁺/Li dans de l'éthylène carbonate. Bien que le solvant employé dans cette étude ne soit pas le même, la possibilité de l'oxydation des anions TFSI⁻ n'est pas écartée.

4.3. La difficulté de confirmer la présence d'un film en potentiels positifs

4.3.1. La microbalance à cristal de quartz : limité par la viscosité des solutions WIS

Afin de confirmer la présence d'un dépôt ainsi qu'identifier à quel potentiel il se forme, à l'électrode positive, la microbalance à cristal de quartz (EQCM) est employée. Cette technique permet de mesurer la variation de la fréquence de l'électrode immergée dans une solution électrolytique, lorsqu'un potentiel est appliqué.

Sauerbrey, en 1959, fut le premier à établir une équation associant un changement de fréquence à une variation de masse à l'électrode, Δf_m , [13]. Plus précisément selon l'équation de Sauerbrey une diminution de fréquence est associée à un gain de masse à la surface de l'électrode [13], (Eq. 5).

$$\Delta f_m = - \frac{2 \cdot f_0^2 \cdot \Delta m}{n' \cdot A \cdot \sqrt{\mu_q} \cdot \rho_q} \quad (\text{Eq. 5})$$

Avec Δf_m la variation de fréquence issue de la variation de la masse à la surface de l'électrode (Hz), f_0 la fréquence fondamentale du quartz dans l'air (Hz), Δm la variation de la masse déposée (kg), n' l'ordre harmonique (1), A la surface active du quartz (m²), μ_q le module de cisaillement du quartz (2,947 x 10¹⁰ kg.m⁻¹.s⁻², à 25°C), ρ_q la masse volumique du quartz (2,648 x 10³ kg.m⁻³).

4.3.1.1. La variation de fréquence de résonance de l'électrode

Le voltamogramme sur l'électrode d'or ainsi que la réponse en fréquence mesurée par EQCM lors d'une polarisation linéaire vers les potentiels positifs dans 21 m LiTFSI, H₂O est présenté à la figure 9.

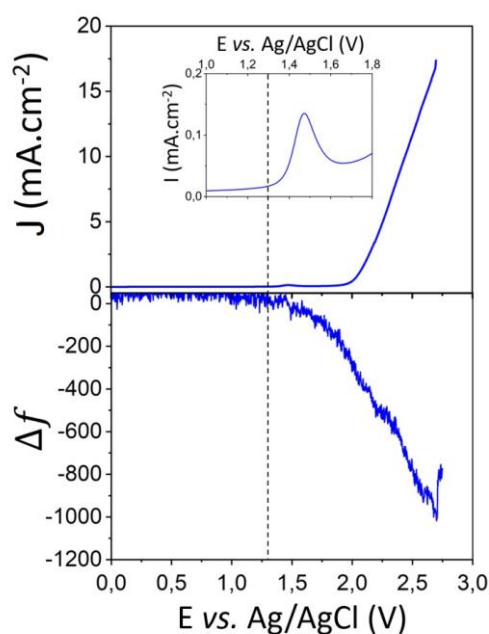


Figure 9 : Variation de la densité de courant (J) et de la fréquence (Δf) mesurée par EQCM sur un cristal de quartz recouvert d'or lors d'une polarisation linéaire vers les potentiels positifs dans 21 m LiTFSI, H₂O, à 10 mV.s⁻¹.

La figure 9 met en évidence une diminution continue de la fréquence qui débute au potentiel d'oxydation de l'or (1,3 V). Cela signifie que la masse de l'électrode augmente de façon continue à partir du moment où l'électrode d'or est oxydée pour former des oxydes d'or [14-16].

L'équation de Sauerbrey associe une diminution de la fréquence de l'électrode à un gain de masse lorsque la viscoélasticité à la surface de l'électrode est constante. En considérant que la viscosité de la solution ne varie pas, deux hypothèses sont possibles pour expliquer la diminution de la fréquence. La première est que ce gain de masse provient de l'oxydation de l'électrode uniquement. Le DEMS a mis en évidence que l'oxydation de l'électrode composite de carbone contribue de façon importante à la densité de courant anodique.

Bien que l'or soit un matériau d'électrode différent, cette piste est envisageable. La seconde est que le sel précipite à la surface de l'électrode. Bouchal *et al.*, [17] ont mis en évidence la précipitation du LiTFSI dans 15 et 20 m LiTFSI lorsque l'eau est réduite. Basé sur cela, il est probable que le sel précipite lorsque l'eau est oxydée, en potentiels positifs.

En considérant maintenant que l'équation de Sauerbrey n'est pas valable, c'est-à-dire que la viscoélasticité de la solution varie, la variation de fréquence pourrait provenir d'un changement de la viscosité de la solution. Il est envisageable que pour les solutions WIS le milieu entraîne une contrainte à la surface de l'électrode de quartz.

4.3.1.2. Détermination du profil de concentration en sel et du profil de viscosité

Il est possible d'identifier les contributions à la variation de fréquence de l'électrode, observée figure 9, lors d'une polarisation linéaire en potentiels positifs. D'une part la connaissance de la variation de la concentration en sel permet de savoir si la précipitation du sel participe à la variation de fréquence. D'autre part, la détermination de la variation de la viscosité de la solution donne accès à la contribution de la viscosité sur la variation de fréquence. Pour atteindre ces objectifs nous proposons d'employer le modèle mis en place par Bouchal *et al.*, [17]. Ils ont développé une équation qui permet de quantifier l'évolution de la concentration en eau dans la couche de diffusion stationnaire obtenue au voisinage immédiat de la surface d'une électrode tournante, d'épaisseur δ (de quelques μm) (Eq. 6).

$$C_x = x \cdot \frac{2 \cdot |Q|}{S \cdot \delta^2 \cdot n \cdot F} + C_{bulk} - \frac{2 \cdot |Q|}{S \cdot \delta \cdot n \cdot F} \quad (\text{Eq. 6})$$

Avec Q la charge relative du nombre de moles consommées (C), S la surface de l'électrode (m^2), n le nombre d'électrons échangés, la constante de Faraday ($9,64853 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), C_{bulk} la concentration en solution, en dehors de la première zone ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) et δ l'épaisseur de la couche de diffusion stationnaire (m). Cette épaisseur est accessible grâce l'équation de Levich (Eq. 7).

$$\delta = 1,61 \cdot \nu^{0,166} \cdot D^{0,33} \cdot \omega^{-0,5} \quad (\text{Eq. 7})$$

Nous proposons d'utiliser ce modèle pour quantifier le profil de concentration en eau, en sel mais également de viscosité. Pour cela, dans un premier temps, le profil de concentration en eau est évalué (Eq. 6). Dans un second temps, ce profil de concentration en eau est transposé en profil de concentration en sel. Ceci est rendu possible par la détermination de la relation entre la concentration en eau et en sel. Cette relation est illustrée en annexe, section 4.6.2.3. Basé sur le même raisonnement, le profil de viscosité est calculé à partir du profil de concentration en sel, grâce à la relation entre la concentration en sel et la viscosité. Cette relation est présentée en annexe, section 4.6.2.4.

La figure 10 montre la variation du courant obtenu avec une électrode tournante en or lors d'une polarisation linéaire en potentiel positif dans 21 m LiTFSI à 300 rpm et 10 mV.s^{-1} ainsi que le profil de concentration en eau, en LiTFSI et de viscosité correspondante.

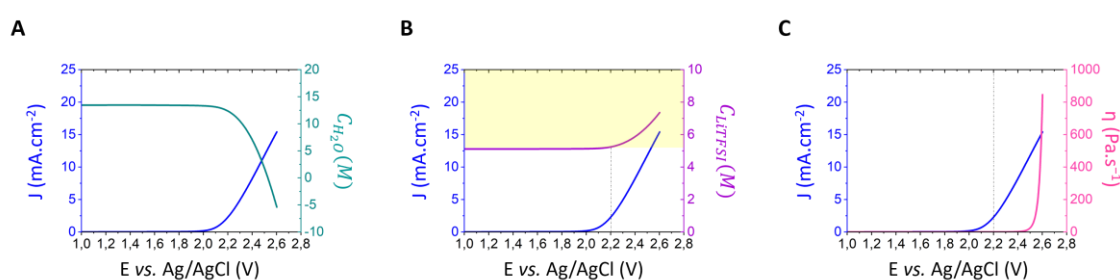


Figure 10 : Variation de la densité de courant (bleu) obtenues avec une électrode tournante en or lors d'une polarisation linéaire en potentiel positif dans 21 m LiTFSI, H₂O, à 300 rpm et 10 mV.s^{-1} et de : (A) la concentration en eau (vert), (B) la concentration en LiTFSI (violet) et (C) la viscosité (rose).

La figure 10 met en évidence que l'augmentation de la densité de courant s'accompagne d'une variation de la concentration en eau, en sel et de la viscosité. La figure 10A montre une diminution de la concentration en eau. Elle devient inférieure à zéro à partir de 2,9 V. Ceci traduit le fait que l'eau à l'interface électrode/électrolyte est oxydé. La figure 10B illustre une hausse importante de la concentration en sel proche de la surface de l'électrode. La concentration en sel à l'interface devient supérieure à la saturation (5,1 M) au-delà de 2,2 V. Ceci indique que le sel précipite à la surface de l'électrode.

La figure 10C indique une hausse importante de la viscosité au-delà de 2,5 V. Une conséquence directe est que l'équation de Sauerbrey n'est pas applicable. La viscoélasticité à la surface de l'électrode n'est pas constante.

Pour conclure, les profils déterminés ont permis de mettre en évidence deux potentielles contributions au gain de masse observée, figure 9. Il s'agit de la précipitation du LiTFSI et du changement important de viscosité de la solution lorsque l'eau est oxydée.

4.3.1.3. La contribution de la viscosité sur le gain de masse

Le but est de déterminer la contribution du changement important de viscosité de la solution lorsque l'eau est oxydée sur la variation de fréquence observée, figure 9. Pour cela la variation de fréquence en solution issue du changement de viscosité est déterminée.

L'équation de Kanazawa reflète la variation de la fréquence de l'électrode entre l'air et le milieu liquide dans lequel l'électrode est plongée (Eq. 8) [18-21].

$$\Delta f_{\eta d} = -f_0^{3/2} \cdot \sqrt{\frac{\eta \cdot d}{\pi \cdot \mu_q \cdot \rho_q}} \quad (\text{Eq. 8})$$

Avec $\Delta f_{\eta d}$ la variation de la fréquence de l'électrode dans un liquide par rapport à celle de l'air (Hz), f_0 la fréquence fondamentale du quartz dans l'air (Hz), η la viscosité du milieu en contact avec l'électrode (Pa.s^{-1}), d la densité du milieu en contact avec l'électrode (kg.m^{-3}), μ_q le module de cisaillement du quartz ($2,947 \times 10^{10} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$, à 25°C), ρ_q la masse volumique du quartz ($2,648 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$). Cette équation met en évidence l'effet important de la viscosité de la solution électrolytique sur la variation de fréquence entre l'air et le milieu dans lequel est immergée l'électrode.

Nous proposons d'ajuster l'équation de Kanazawa (Eq. 8) pour étudier la variation de la fréquence de l'électrode à deux instants dans le milieu électrolytique.

Cette ajustement permet de traduire la variation de la fréquence de l'électrode dû à la variation de viscosité au sein de la solution (Eq. 9).

$$\Delta f'_{\eta d} = - \frac{f_0'^{\frac{3}{2}}}{(\pi \cdot \mu_q \cdot \rho_q)^{\frac{1}{2}}} \cdot \Delta(\eta \cdot d)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Avec $\Delta f'_{\eta d}$ la variation de fréquence de l'électrode dans le liquide issu du changement de viscosité de la solution (Hz), f_0' la fréquence fondamentale du quartz dans la solution électrolytique (8907680 Hz), μ_q le module de cisaillement du quartz ($2,947 \times 10^{10} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$, à 25°C), ρ_q la masse volumique du quartz ($2,648 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$) et $\Delta(\eta \cdot d)$ la variation de la viscosité et de la densité au sein de la solution. Cette variation correspond à la différence du produit de viscosité et densité à un instant t par rapport à la valeur initiale en solution.

La figure 11 représente la variation de la densité de courant d'une électrode tournante en or lors d'une polarisation linéaire en potentiel positif dans 21 m LiTFSI, H₂O à 300 rpm et 10 mV.s⁻¹ ainsi que la variation de la fréquence associée au changement de viscosité au sein de la solution. Ces variations ont été évaluées jusqu'à 2,2 V seulement. Ce choix est motivé par le fait, qu'au-delà de ce potentiel la concentration en LiTFSI est supérieure à la saturation. En conséquence, les phénomènes en solution deviennent alors complexes et l'homogénéité de la solution est compromise. La détermination des paramètres nécessaires au calcul de $\Delta f'_{\eta d}$ est illustrée en annexe, section 4.6.2.4.

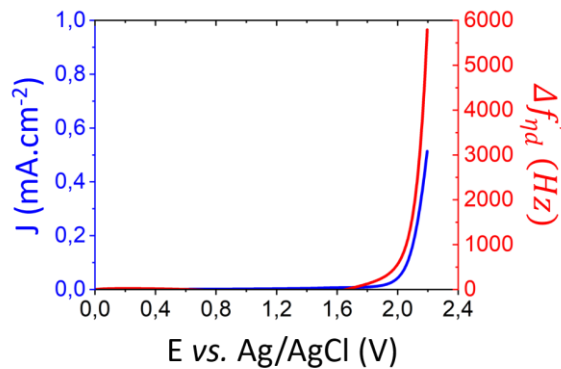


Figure 11 : Variation de la densité de courant (bleu) obtenue avec une électrode tournante en or lors d'une polarisation linéaire en potentiel positif dans 21 m LiTFSI, H₂O à 300 rpm et 10 mV.s⁻¹ et de la variation de fréquence associée au changement de viscosité au sein de la solution, (Eq. 9).

La figure 11 met en évidence que l'augmentation de la densité de courant engendre une augmentation importante de la variation de fréquence associée au changement de viscosité au sein de la solution (Eq. 9). La comparaison des figures 10 et 11 montre que $\Delta f'_{\eta d}$ est supérieure à la fréquence, Δf , mesurée par EQCM. Ceci révèle que la variation de fréquence, figure 9 provient essentiellement d'une augmentation de la viscosité. Elle ne provient pas d'un gain de masse comme le prévoit l'équation de Sauerbrey (Eq. 5).

L'EQCM a démontré une augmentation de la fréquence de résonance, en potentiel positif dans un électrolyte WIS. Cela traduit généralement un gain de masse à la surface de l'électrode. Cependant dans les électrolytes WIS la consommation d'eau entraîne une augmentation importante de la viscosité. En conséquence l'EQCM est une technique qui montre des limites. La variation de fréquence est essentiellement due à un changement de viscosité du milieu.

4.3.2. La spectroscopie infra-rouge in situ : une analyse qualitative

Dans le but d'obtenir plus d'informations sur la formation d'un film en potentiel positif la spectroscopie infra-rouge à transformé de fourrier in situ est employée. La figure 12 illustre les spectres IR pour des solutions 1, 12 et 21 m LiTFSI et ceux obtenus pour une surface d'une électrode d'or après l'application d'un potentiel de 3,2 V, durant 5 minutes.

La figure 12 montre la présence d'un certain nombre de bandes. La première observée entre 3000 et 3600 cm^{-1} correspond au mode d'élongation de la liaison OH de l'eau. La seconde aux alentours de 1600 cm^{-1} correspond au mode de déformation de l'eau. Ensuite le massif de bandes entre 1400 et 500 cm^{-1} reflète les différents modes d'élongation du TFSI, plus précisément des groupements, CF_3 , SO_2 ou encore de la liaison S-N-S [22-24]. L'identification et l'attribution des différentes bandes est résumée au tableau 1.

Tableau 1 : Attribution des bandes détectées sur le spectre IR de 1, 12 et 21 m LiTFSI, H₂O à 0 et 3,2 V, figure 12.

Assignement	Litt. [25-27]	1 m LiTFSI, H ₂ O		12 m LiTFSI, H ₂ O		21 m LiTFSI, H ₂ O	
		0 V	3,2 V	0 V	3,2 V	0 V	3,2 V
$\tilde{\nu}$ H ₂ O	3357	3371	3585	3556	3550	3555	3632
			3354		3520		3559
			3244		3275		3287
$\tilde{\delta}$ H ₂ O	1640	1632	1634	1632	1630	1632	1632
$\tilde{\nu}_a^{i,p}$ SO ₂	1354	1350	1349	1343	1346	1341	1343
$\tilde{\nu}_a^{o,p}$ SO ₂	1330	1331	1328	1328	1329	1325	1328
$\tilde{\nu}_s$ CF ₃	1237	1227	1229	1232	1236	1232	1232
$\tilde{\nu}_{a,s}$ CF ₃	1208	1202	1203	1190	1194	1191	1191
$\tilde{\nu}_s^{o,p}$ SO ₂	1139	1143	1143	1142	1142	1142	1142
$\tilde{\nu}_s^{i,p}$ SO ₂	1133	1137	1136	1128	1128	1126	1127
$\tilde{\nu}_a$ S-N-S	1056	1058	1058	1051	1052	1051	1052

$\tilde{\nu}$ mode d'étirement de la liaison, $\tilde{\delta}$ mode de déformation angulaire, $_a$ antisymétrique, $_s$ symétrique, ^{i,p} conformère cis du LiTFSI, ^{o,p} conformère trans du LiTFSI, les conformères cis et trans du LiTFSI, sont illustrés en annexe, section 4.6.5, figure A9.

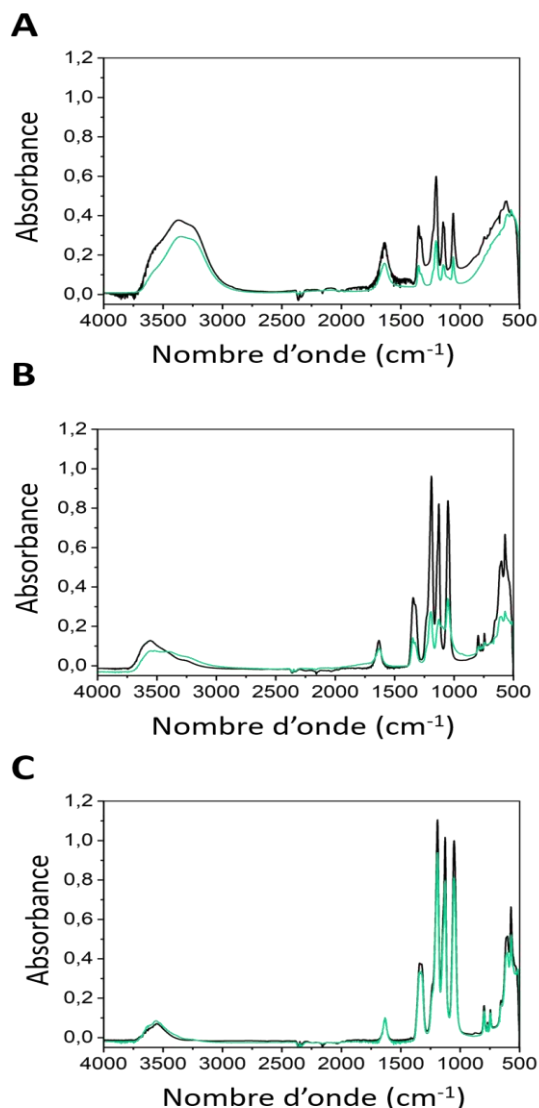


Figure 12 : Spectres IR obtenus à 0 (noir) et 3,2 V (vert) dans différents électrolytes aqueux : (A) 1 m (B) 12 m et (C) 21 m LiTFSI.

La figure 12 permet de faire différentes observations lorsque le potentiel appliqué augmente, pour toutes les molalités. La première est que l'intensité des bandes diminue. La diminution de l'intensité des bandes relatives à l'eau pourrait traduire la consommation des molécules d'eau. Tandis que la diminution des bandes liées aux anions TFSI⁻ pourrait traduire la précipitation ou la décomposition sel. La seconde est le changement de multiplicité du mode d'élongation de l'eau. Le tableau 1 démontre que la multiplicité de cette bande passe de 1 à 4 lorsque le potentiel appliqué passe de 1 à 3,2 V. Cela révèle que l'environnement chimique des molécules d'eau est fortement modifié lors du passage de 0 à 3,2 V.

La figure 12 et le tableau 1 montre également que les autres bandes ne sont pas déplacées vers des nombres d'ondes plus grands ou plus faibles. De plus l'apparition de nouvelles bandes n'est pas observée. La combinaison de ces deux dernières informations semble indiquer que l'environnement des anions TFSI n'est pas modifié lorsque le potentiel de l'électrode est varié de 0 à 3,2 V. Seule le mode d'élongation de l'eau est affecté par la concentration en sel et le potentiel appliqué.

4.4. La difficulté de caractériser le film formé

4.4.1. Caractérisation du film par spectrométrie XPS

Dans le but de déterminer la composition du film potentiellement formé la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est employée. La polarisation à un potentiel fixe d'électrodes de GC dans 1, 12 et 21 m LiTFSI conduit à la formation d'un film. La surface de ces électrodes est étudiée par XPS. La figure 13 montre les spectres XPS d'électrode de GC, après une polarisation à 2,7 V dans 1, 12 et 21 m LiTFSI et à 3,2 V dans 12 et 21 m LiTFSI, pendant 2 minutes. Les pourcentages atomiques correspondants sont résumés dans le tableau 2.

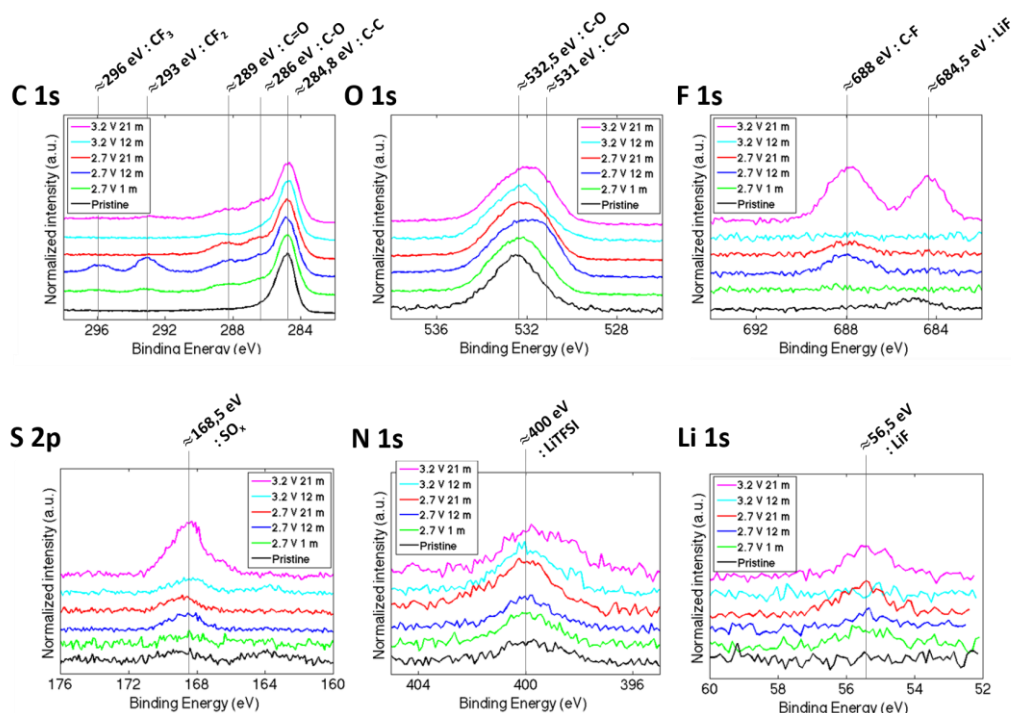


Figure 13 : Spectres hautes résolution du C 1s, O 1s, F 1s S 2p, N 1s et Li 1s, d'électrodes de GC polarisés à 2,7 V dans 1, 12 et 21 m LiTFSI et à 3,2 V dans 12 et 21 m LiTFSI.

Tableau 2 : Pourcentage atomique issu de l'analyse XPS d'électrode de GC après l'application d'un potentiel constant durant 2 minutes de 2,7 V dans 1, 12 et 21 m LiTFSI et de 3,2 V dans 12 et 21 m LiTFSI.

% At	C 1s	O 1s	F 1s	S 2p	N 1s	Li 1s
3.2 V 21 m	63.9	24.6	3.6	0.9	1.7	5.4
2.7 V 21 m	65.7	27.6	0.5	0.3	1.9	4.0
3.2 V 12 m	82.0	15.4	0.0	0.3	2.1	0.1
2.7 V 12 m	72.8	24.0	0.7	0.3	1.2	1.0
2.7 V 1 m	74.8	21.8	0.1	0.1	1.4	1.8
Pristine	89.4	8.8	0.5	0.2	0.9	0.2

Le spectre du C 1s révèle la présence de liaisons C-C (284,8 eV), C-O (286 eV) et C=O (289 eV), pour tous les échantillons, figure 13. La présence des deux dernières contributions est retrouvée sur le spectre O 1s. Ceci indique l'oxydation de l'électrode de GC pour toutes les molalités et tous les potentiels appliqués. Le spectre du C 1s montre également la présence de deux pics à 293 et 296 eV. Ils sont observés pour 21 m LiTFSI à 2,7 V et 3,2 V tout comme dans 12 m LiTFSI à 2,7 V. Ils correspondent aux groupements CF₂ et CF₃ et sont également visibles sur le spectre F 1s à 688 eV.

Pour 21 m LiTFSI, le spectre du F 1s met en évidence que l'intensité du pic de la liaison C-F est différente selon la polarisation du GC. Le pic obtenu à 3,2 V est plus intense que celui obtenu à 2,7 V. Le pourcentage atomique du F 1s est 7 fois supérieur à 3,2 V, tableau 2. Les spectres du F 1s et Li 1s mettent en évidence la présence d'une contribution du LiF pour le GC polarisé à 3,2 et 2,7 V dans 21 m LiTFSI. Finalement le spectre S 2p révèle la présence de SO_x dans 21 m LiTFSI à 2,7 et 3,2 V.

De plus le pourcentage atomique du soufre à 3,2 V est supérieure à celui obtenu à 2,7 V, tableau 2. L'ensemble de ses informations semble indiquer que la quantité de sel à la surface de l'électrode dépend du potentiel appliqué. De plus la présence de LiF pourrait indiquer la décomposition du sel.

Pour 12 m LiTFSI les groupes CF₂ et CF₃ sont observés lorsque l'électrode est polarisée à 2,7 V. Ils sont absents lors d'une polarisation à 3,2 V. Le groupe de SO_x est observé à 2,7 et 3,2 V sur le spectre S 1s. Ces résultats ne sont pas clairs et rendent leur compréhension difficile. Une explication possible est que le rinçage de l'électrode ait conduit à la dissolution du dépôt formé.

Pour toutes les électrodes, l'oxydation du GC est observée. Pour 1 m LiTFSI, aucun groupement caractéristique du sel n'est présent. Ceci n'est pas le cas pour les électrolytes WIS. Des groupements caractéristiques du sel sont visibles, tel que CF_2 , CF_3 , LiF et SO_x . La présence de CF_2 , CF_3 et SO_x pourrait indiquer la précipitation tout comme la décomposition du sel. Pour l'électrode de GC polarisée dans 21 m LiTFSI, la présence de LiF indique la décomposition du LiTFSI.

La limite de la caractérisation des électrodes de GC repose sur un certain nombre de points. D'une part il n'est pas possible de différencier la décomposition de la précipitation du sel, d'autre part le rinçage de l'électrode à l'eau pourrait induire une dissolution du LiTFSI qui aurait pu précipiter. Ainsi il n'est pas possible de proposer un mécanisme de formation du film observé.

4.4.2. Les processus de formation du film

Nous proposons plusieurs hypothèses afin d'expliquer la formation d'un film en potentiels positifs (précipitation et ou la décomposition du sel, oxydation de l'électrode et/ou des agrégats de LiTFSI). Elles sont présentées dans cette section.

4.4.2.1. La précipitation du sel

Pour déterminer si l'oxydation de l'eau engendre une précipitation des anions TFSI à la surface de l'électrode, le profil de concentration de l'eau et des ions TFSI à l'interface électrode/ électrolyte a été déterminé. Pour cela, conformément à la section 4.3.1.2, le modèle mis en place dans les travaux de Bouchal *et al.*, [17], sur la précipitation du LiTFSI à la surface d'une électrode de GC durant l'HER, a été employé.

La figure 14 illustre la variation de la densité de courant et de la concentration en LiTFSI lors d'une polarisation linéaire en potentiels positifs dans différents électrolytes à base de LiTFSI.

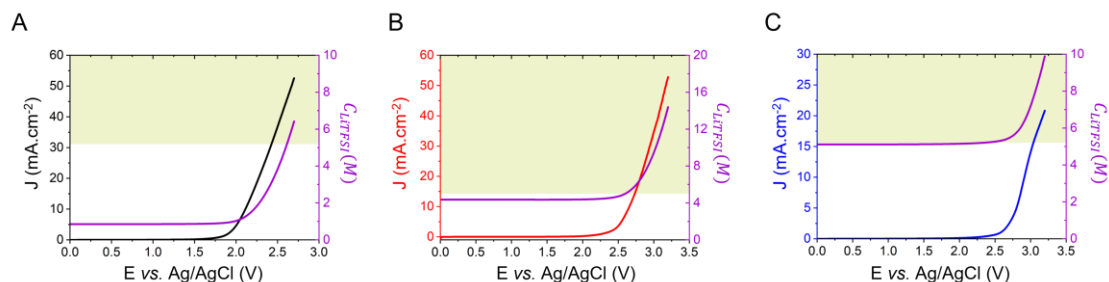


Figure 14 : Variation de la densité de courant (noir, rouge et bleu) et de la concentration en LiTFSI (violet) lors d'une polarisation linéaire en potentiels positifs dans différentes solutions électrolytiques aqueuses à base de LiTFSI : (A) 1 m, (B) 12 m et (C) 21 m.

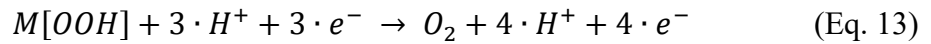
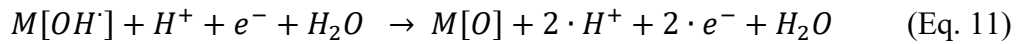
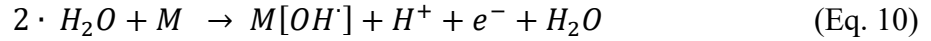
La figure 14 montre que l'augmentation de la densité de courant engendre une hausse importante de la concentration en sel proche de la surface de l'électrode. La concentration en sel à l'interface devient supérieure à la saturation (5,1 M) au-delà de 2,5 V pour 1, 12 et 21 m LiTFSI. Ceci indique que l'oxydation de l'eau conduit à la précipitation du LiTFSI à la surface de l'électrode.

Bouchal *et al.*, [17] ont proposé la formation d'une SEI dynamique issue de la compétition entre la précipitation et la dissolution du sel à l'interface, en potentiels négatifs. Ils ont démontré que pour les solutions SIW le LiTFSI qui précipite à la surface de l'électrode est dissout en raison de la quantité abondante d'eau. À l'inverse pour les électrolytes WIS le LiTFSI qui précipite à la surface de l'électrode n'est pas dissout.

La mise en évidence de la précipitation du sel, figure 14 ainsi que la caractérisation des électrodes de GC après polarisation dans 1, 12 et 21 m LiTFSI pourrait indiquer la formation d'une SEI dynamique en potentiels positifs. Pour les solutions SIW, la quantité d'eau est abondante. Dans ce cas, le LiTFSI qui précipite à la surface de l'électrode est dissout. Aucun groupement caractéristique du sel après la polarisation d'une électrode de GC à 2,7 V dans 1 m LiTFSI est observée, figure 13. Pour les solutions WIS, la quantité d'eau libre tend vers zéro. Dans ce cas, le LiTFSI précipite à la surface de l'électrode et n'est pas dissout. Ceci expliquerait la présence de CF_2 , CF_3 et SO_x , après la polarisation d'une électrode de GC dans 12 et 21 m LiTFSI, figure 13.

4.4.2.2. La décomposition du sel par réaction chimique

La décomposition du sel pourrait provenir d'une part de l'attaque des produits d'oxydation de l'eau [25, 26]. La réaction d'oxydation de l'eau est complexe et conduit à l'oxydation de l'électrode [27-29]. Cette dernière conduit à l'adsorption de différentes espèces intermédiaires à la surface du matériau d'électrode M, tel que des radicaux (Eq. 10-13) [30-33].



Les radicaux hydroxyles formés en oxydation (Eq. 10) peuvent être adsorbés à la surface de l'électrode tout comme être présents en solution [34]. Ils pourraient chimiquement attaquer le TFSI et conduire à la formation d'un film de passivation en oxydation dans les électrolytes aqueux à base de LiTFSI (Eq. 14).



Howlett *et al.*, [25] ont rapporté que la décomposition réductrice des anions TFSI était catalysée par l'eau ou ses produits de réduction tel que les anions hydroxyles, dans les liquides ioniques. De plus Neafsey *et al.*, [26] ont démontré que les groupements sulfonamides sont décomposés en solution aqueuse en présence de radicaux hydroxyles.

Cette hypothèse est controversée. Les radicaux hydroxyles devraient être formés dans toutes les solutions à base de LiTFSI. Dans ce cas, l'analyse XPS de la surface d'une électrode de GC polarisé à 2,7 V dans 1 m LiTFSI aurait dû témoigner de la présence de groupement tel que CF₂, CF₃ et SO_x.

4.4.2.3. La décomposition du sel par son oxydation

Une autre hypothèse est que la décomposition du sel pourrait provenir de l'oxydation des agrégats de Li_xTFSI . L'augmentation de la concentration en LiTFSI induit une diminution du nombre de molécules d'eau totale en solution. Ainsi le nombre de molécules d'eau libres tout comme le nombre de molécules qui solvatent les ions diminue. La diminution importante du nombre de molécules qui solvatent les ions mène à une solvation des ions lithium incomplète. Une conséquence directe de ceci est le développement d'interactions entre le cation Li et les anions TFSI . Suo *et al.*, [35] ont proposé que ceci entraîne la formation d'agrégats de type Li_2TFSI . Ils ont démontré par théorie fonctionnelle de la densité, que ces agrégats étaient réduits à des potentiels différents de celui des anions TFSI libres. En se basant sur ces résultats, il est envisageable que les agrégats de type Li_xTFSI formés dans les solution WIS s'oxyde à un potentiel différent des anions TFSI .

Une possibilité est que les anions TFSI libres ne sont pas oxydés en dessous de 2,7 V *vs.* Ag/AgCl contrairement aux agrégats de type Li_xTFSI formé dans les électrolytes WIS. Le potentiel d'oxydation des anions TFSI est estimé à environ 2 V *vs.* Ag/AgCl dans le carbonate de propylène [8, 9] et dans l'éthylène carbonate [10]. Dans notre cas le solvant est l'eau. Ceci pourrait induire un changement du potentiel d'oxydation des anions TFSI .

4.5. Conclusion

Dans ce chapitre il a été mis en évidence la difficulté de caractériser les électrolytes aqueux à base de LiTFSI . Des études à l'interface, à la surface de la solution ou encore en solution ont été réalisées, figure 15. Les gaz formés en potentiel positif ont été déterminés par spectrométrie de masse couplée à l'électrochimie. L'interface électrode/électrolyte a été étudiée par électrode tournante disque-anneau et FTIR *in situ*. Il a été mis en évidence la difficulté d'interpréter les résultats de RRDE en raison de la formation de bulles de dioxygène. Ensuite la surface de l'électrode a été investie au moyen de la microbalance à cristal de quartz et de la spectroscopie XPS. La première étude a révélé l'impossibilité d'assimiler une diminution de fréquence à un gain de masse en raison de la forte variation de la viscosité lorsque l'eau est réduite. La seconde étude a démontré la difficulté de mettre en évidence la formation d'une SEI dynamique.

Le sel précipité à la surface de l'électrode peut être dissout au moment du rinçage de l'électrode. Pour l'ensemble de ces raisons une attribution et une compréhension des processus chimiques et électrochimiques ayant lieu à des potentiels positifs ne sont actuellement pas possibles. Néanmoins il a été démontré que l'oxydation de l'eau n'est pas l'unique contribution à la densité de courant anodique pour cause il y a également l'oxydation de l'électrode et un processus lié à la formation d'un dépôt.

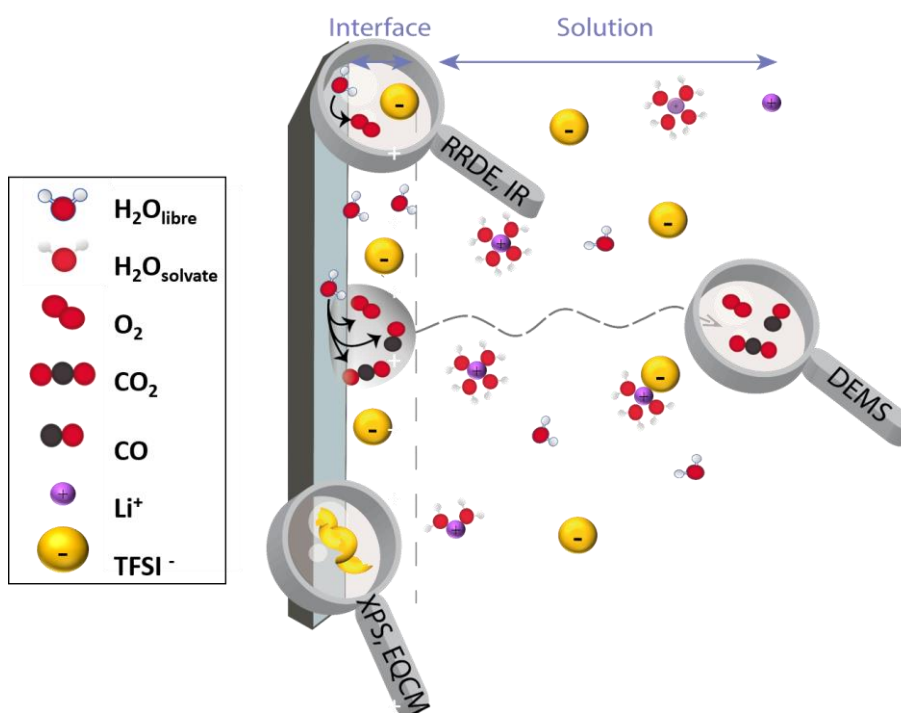


Figure 15 : Illustration des zones caractérisées par les techniques employées : la RRDE, le DEMS, l'EQCM, l'IR et l'XPS.

Des analyses complémentaires doivent être réalisées. La microscopie à force atomique (AFM) permet d'étudier la topographie d'une surface [36]. Cette technique pourrait être employée pour obtenir des informations sur l'oxydation de l'électrode et la formation d'un dépôt. Une proposition est d'étudier par AFM des électrodes de GC ou Au dans 1, 12 et 21 m LiTFSI polarisées à différents potentiels. La spectrométrie à résonance paramagnétique électronique (RPE) pourrait également être utilisée [37-39]. Ceci permettrait de confirmer ou réfuter la génération de radicaux hydroxyles. Il est également envisageable d'analyser les solutions à base de LiTFSI avant et après polarisation linéaire en potentiel positif. Notamment par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN) [35, 40], analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimètre différentiel à balayage (DSC) [41].

La RMN pourrait permettre d'identifier des modifications de l'environnement chimiques des espèces en solution. L'ATG permettrait de déterminer des changements de la stabilité thermique des solutions et enfin la DSC d'observer des modifications de la température de fusion et de transition vitreuse.

4.6. Annexes

4.6.1. Préparation des électrolytes

Le sel de bis (trifluorométhane sulfonyl) imide de lithium (LiTFSI) a été fourni par Solvionic SA et a été stocké dans une boîte à gants, sous atmosphère contrôlée, en raison de son caractère hygroscopique. Pour cette même raison, le sel a été pesé en boîte à gants. Puis de façon à obtenir les solutions électrolytiques souhaitées, de l'eau Nanopure a été ajoutée en dehors de la boîte à gants, une fois les pesées réalisées. Différentes solutions électrolytiques aqueuses composées de 1, 12 et 21 m LiTFSI ($\text{mol.kg}_{\text{solvant}}^{-1}$) ont été préparées. Avant chaque mesure électrochimique, les solutions ont été maintenues sous flux de diazote pendant dix minutes.

4.6.2. Electrode tournante disque-anneau

L'électrode tournante disque anneau est grandement utilisée pour l'étude des mécanismes réactionnels, plus précisément pour la détection et l'identification d'espèces intermédiaires. Elle se compose d'un disque et d'un anneau, cylindrique, qui peuvent être de nature variée : or, carbone vitreux, platine, ... Ils sont isolés l'un de l'autre par une matrice isolante en téflon. De ce fait, ils peuvent être polarisés à des potentiels différents lorsqu'ils sont reliés à un bipotentiostat dont les boucles de régulation sont indépendantes.

4.6.2.1. Partie expérimentale

Pour les expériences d'électrode tournante disque-anneau (RRDE), la voltamétrie cyclique a été réalisée dans une cellule électrochimique à trois électrodes. L'électrode de référence, la contre électrode et l'électrode de travail employé sont respectivement : Ag/AgCl (3 M KCl), une grille Pt, une électrode tournante de disque (GC)-anneau (Pt).

L'électrode disque-anneau utilisé provient de chez PINE Research, États-Unis. Elle est nettoyée par un polissage sur une feuille d'alumine avec un mélange poudre d'alumine (1 μm) et eau suivi d'un rinçage à l'eau, avant toutes les mesures. Les mesures électrochimiques ont été réalisées pour 1, 12 et 21 m LiTFSI, H_2O à 10 mV.s^{-1} , sous barbotage de diazote, à l'aide d'un multipotentiohistat VMP-300- Bio-Logic, exécuté sous le logiciel EC-Lab.

4.6.2.2. Détermination de l'efficacité de collecte des électrodes disque-anneau

L'efficacité de collecte, N_0 , dépend du rayon du disque (R_1) ainsi que du rayon interne (R_2) et externe (R_3) de l'anneau. Sa valeur représente le pourcentage des espèces produites au disque qui sont détectées à l'anneau. Il est possible de déterminer N_0 théoriquement et expérimentalement. Les deux techniques sont décrites.

La détermination par le calcul repose sur l'équation suivante (Eq. A1).

$$N_0 = 1 - F\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) + \beta^{\frac{2}{3}}[1 - F(\alpha)] - (1 + \alpha + \beta)^{\frac{2}{3}} \left(1 - F\left[\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)(1 + \alpha + \beta)\right] \right) \quad (\text{Eq. A1})$$

Les paramètres α et β dépendent des rayons : R_1 , R_2 et R_3 , (Eq. A2 et Eq. A3, respectivement). De plus les fonctions $F(\theta)$ associées à ces paramètres sont exprimées (Eq. A4).

$$\alpha = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^3 - 1 \quad (\text{Eq. A2})$$

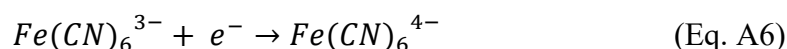
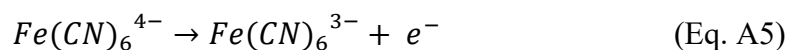
$$\beta = \left(\frac{R_3}{R_1}\right)^3 - \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^3 \quad (\text{Eq. A3})$$

$$F(\theta) = \frac{\sqrt{3}}{4 \cdot \pi} \cdot \ln\left(\frac{\left(1 + \theta^{\frac{1}{3}}\right)^3}{1 + \theta}\right) + \frac{3}{2 \cdot \pi} \cdot \arctan\left(\frac{2 \cdot \theta^{\frac{1}{3}} - 1}{\theta^{\frac{1}{3}}}\right) + \frac{1}{4} \quad (\text{Eq. A4})$$

La géométrie de l'électrode composée d'un disque de GC et d'un anneau de Pt est de $R_1=2,6$ mm, $R_2 = 3,08$ mm et $R_3 = 3,97$ nm. N_0 a été déterminé théoriquement de 0,37.

La détermination expérimentale de N_0 repose sur le rapport entre la densité de courant de l'anneau (I_{ANNEAU} , en mA.cm⁻²,) et du disque (I_{DISQUE} , en mA.cm⁻²), (Eq. 1). Pour ce faire, une solution composée de 0,5 mM Fe(CN)₆⁴⁻ et 1 M KCl est employée. Ce choix réside dans le fait qu'elle est composée d'une seule espèce électroactive et que les réactions de réduction et d'oxydation du couple Fe(CN)₆⁴⁻ / Fe(CN)₆³⁻ (ferrocyanure/ferricyanure) sont réversibles et impliquent le transfert d'un seul électron.

La figure A1 présente le voltamogramme obtenu avec une électrode de GC dans 0,5 mM Fe (CN)₆⁴⁻, 1 M KCl à 10 mV.s⁻¹ lors d'un balayage entre -0,5 et 1,0 puis -0,5 V vs. Ag/AgCl. Deux processus électrochimiques sont observés, une vague entre -0.2 et 0.6 V vs. Ag/AgCl correspondant à la réaction d'oxydation du ferrocyanure en ferricyanure (Eq. A5) et une vague entre 0,6 et -0,2 V vs. Ag/AgCl correspond à la réduction du ferricyanure en ferrocyanure (Eq. A6).



Dans 0,5 mM Fe(CN)₆⁴⁻, 1 M KCl, le ferrocyanure peut être oxydé en ferricyanure au disque et ensuite être réduit à l'anneau. Pour cela une polarisation linéaire entre -0,5 et 1 V vs. Ag/AgCl, au disque, et un potentiel fixe de -0.1 V vs. Ag/AgCl à l'anneau, doivent être appliqués. La figure A1 B illustre les densités de courants obtenus au disque « J_{DISQUE} » et à l'anneau « J_{ANNEAU} », à 300 rpm, à 10 mV.s⁻¹, sous diazote en fonction du potentiel appliqué au disque de GC. Le rapport de ses densités de courants permet la détermination de N_0 (eq. 1) [4]. La variation de N_0 en fonction du potentiel appliqué au disque est illustrée à la figure A1 C. Le plateau atteint donne deux informations. La première est que les processus d'oxydation du ferrocyanure et réduction du ferricyanure correspondent à la combinaison de processus électrochimiques purs [4]. La seconde est que la valeur expérimentale de N_0 est de 0,38. Cette valeur est très proche de la valeur théoriquement

calculée (0,37). Ainsi l'efficacité de collecte de notre électrode GC-Pt est estimée entre 0,37 et 0,38.

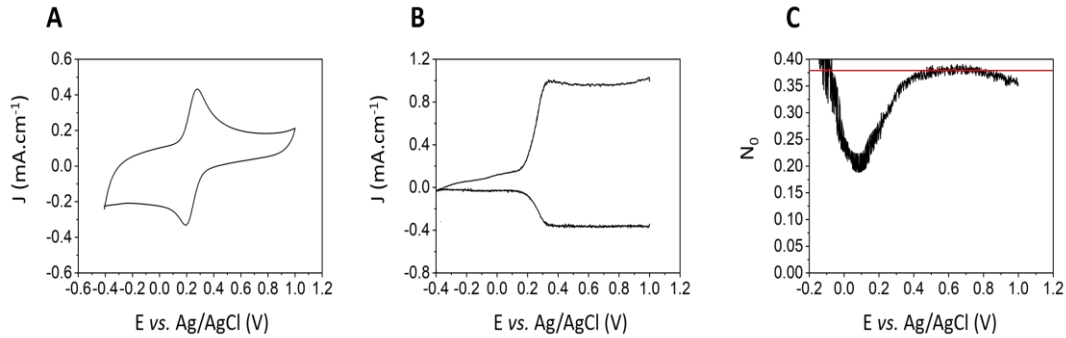


Figure A1 : (A) Voltammogramme obtenu avec une électrode de GC dans 0,5 mM Fe (CN)₆⁴⁻, 1 M KCl à 10 mV.s⁻¹. (B) Variation de la densité de courant au disque (J_{DISQUE}) et à l'anneau (J_{ANNEAU}) en fonction du potentiel appliqué à une électrode de disque (GC) anneau (Pt) électrode dans 0.5 mM Fe (CN)₆⁴⁻, 1 M KCl, à 300rpm, à 10 mV.s⁻¹. (C) Variation de l'efficacité de la collection N_0 calculé à partir des densités de courants obtenues ($-J_{\text{RING}}/J_{\text{DISK}}$).

4.6.2.3. Détermination du profil de concentration grâce à la RRDE

Le modèle de profil de concentration de Bouchal *et al.*, [17] repose sur la considération que le flux d'espèces de la solution à l'électrode est laminaire. Un flux est considéré laminaire pour un nombre de Reynolds « Re » inférieur à 10⁵, (Eq. A7).

$$Re = \frac{R_{ex}^2 \cdot \omega}{\nu} \quad (\text{Eq. A7})$$

Avec R_{ex} le rayon externe du corps de l'électrode (m), ν la viscosité cinématique (m².s⁻¹) et ω la vitesse angulaire de l'électrode (rad.s⁻¹).

Le rayon externe du corps de l'électrode est de 0,7 cm pour l'électrode disque-anneau (GC-Pt). La vitesse angulaire de l'électrode exprimée en rotation par minute « rpm » est convertie en radian par seconde (Eq. A8). La viscosité cinématique de la solution est obtenue grâce à la viscosité dynamique et la masse volumique de la solution (Eq. A9).

$$\omega = \frac{2 \cdot \pi \cdot f}{60} \quad (\text{Eq. A8})$$

$$\nu = \frac{\eta}{\rho_{sol}} = \frac{\eta}{\rho_{H_2O} \cdot d} \quad (\text{Eq. A9})$$

Avec f la vitesse angulaire (rpm), ω la vitesse angulaire de l'électrode (rad.s^{-1}), ν la viscosité cinématique de la solution ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), η la viscosité dynamique (Pa.s^{-1}), ρ_{sol} la masse volumique de la solution (kg.m^{-3}), ρ_{H_2O} la masse volumique de l'eau ($998,29 \text{ kg.m}^{-3}$, à 25°C) et d la densité de la solution.

Les valeurs de viscosité dynamique, masse volumique et la densité de la solution sont issues des travaux de Li *et al.*, [42]. Le tableau A1 résume l'ensemble des valeurs employées et obtenues.

Tableau A1 : Détermination du nombre de Reynolds.

molalité	$\rho_{sol}(\text{kg.m}^{-3})$,	$\eta (\text{Pa.s}^{-1})$,	$\nu (\text{m}^2.\text{s}^{-1})$	Re	Re
				300 rpm	1000 rpm
0,3	$1,0.10^6$	$1,0.10^{-3}$	$9,9.10^{-10}$	$1,6.10^4$	$5,2.10^4$
1,0	$1,1.10^6$	$1,3.10^{-3}$	$1,2.10^{-9}$	$1,3.10^4$	$4,4.10^4$
3,5	$1,3.10^6$	$3,1.10^{-3}$	$2,3.10^{-9}$	$6,6.10^3$	$2,2.10^4$
7,0	$1,5.10^6$	$5,0.10^{-3}$	$3,3.10^{-9}$	$4,6.10^3$	$1,5.10^4$
12,0	$1,6.10^6$	$1,4.10^{-2}$	$8,8.10^{-9}$	$1,7.10^3$	$5,8.10^3$
15,0	$1,7.10^6$	$2,2.10^{-2}$	$1,3.10^{-8}$	$1,2.10^3$	$3,8.10^3$
20,0	$1,7.10^6$	$5,1.10^{-2}$	$3,1.10^{-8}$	$5,0.10^2$	$1,7.10^3$
21,0	$1,7.10^6$	$8,9.10^{-2}$	$5,2.10^{-8}$	$2,9.10^2$	$9,9.10^2$

Selon le modèle de couche de diffusion, l'électrolyte peut être divisé en deux zones, figure A2. Une première région au voisinage immédiat de la surface de l'électrode, d'épaisseur δ (de quelque μm). Cette couche est nommée couche de diffusion stationnaire. Elle est caractérisée par un seul mode de transport, le transport de masse. Une deuxième zone à l'extérieur de la première région (d'épaisseur supérieure à δ). Elle est caractérisée par une forte convection et les concentrations d'espèces correspondent à celle en solution (aussi appelé solution bulk). Elles sont inchangées pendant le mécanisme redox.

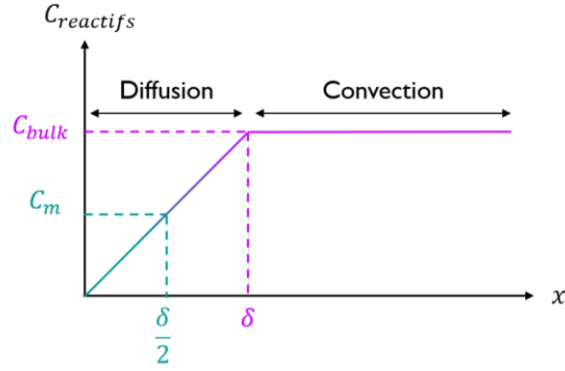


Figure A2 : Représentation du profil de concentration en fonction de la distance x à l'électrode.

La première zone est assimilée à une droite, figure A2, la concentration dans cette zone peut être exprimée en fonction de la pente et de la concentration à $x = 0$ « $C_{x=0}$ » (Eq. A10).

$$C_x = x \cdot \text{pente} + C_{x=0} \quad (\text{Eq. A10})$$

L'expression de la concentration en eau dans la couche de diffusion dépend de la pente et de la concentration à $x = 0$ « $C_{x=0}$ » (Eq. A9). La pente est déterminée grâce à l'équation suivante (Eq. A11).

$$\text{pente} = \frac{C_{bulk} - C_m}{\delta - \frac{\delta}{2}} \quad (\text{Eq. A11})$$

Avec C_{bulk} la concentration en solution (mol.m^{-3}), δ l'épaisseur de la couche de diffusion stationnaire (m) et C_m la concentration correspondant à la moitié de la couche de diffusion stationnaire (mol.m^{-3}). Cette dernière dépend de la concentration en eau consommée, C_{cons} , (Eq. A12).

$$C_m = C_{cons} - C_{bulk} \quad (\text{Eq. A12})$$

La concentration consommée est liée à la charge d'eau consommée, Q (Eq. A13).

$$C_{cons} = \frac{|Q|}{S \cdot \delta \cdot n \cdot F} \quad (\text{Eq. A13})$$

Avec Q la charge relative au nombre de moles consommées (C), S la surface de l'électrode (m^2), n le nombre d'électrons échangés, δ l'épaisseur de la couche de diffusion stationnaire (m) et F la constante de Faraday ($9,64853 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$).

La combinaison de l'ensemble de ces équations conduit à l'expression de la pente (Eq. A14).

$$pente = \frac{2 \cdot C_{cons}}{\delta} = \frac{2 \cdot |Q|}{S \cdot \delta^2 \cdot n \cdot F} \quad (\text{Eq. A14})$$

L'expression de la concentration en eau au maximum de l'épaisseur de la couche de diffusion (Eq. A15) permet de déterminer $C_{x=0}$ (Eq. A16).

$$C_{x=\delta} = C_{bulk} = \delta \cdot \frac{2 \cdot |Q|}{S \cdot \delta^2 \cdot n \cdot F} + C_{x=0} \quad (\text{Eq. A15})$$

$$C_{x=0} = C_{bulk} - \delta \cdot \frac{2 \cdot |Q|}{S \cdot \delta^2 \cdot n \cdot F} \quad (\text{Eq. A16})$$

L'expression de la concentration en eau dans la zone de diffusion en fonction de l'épaisseur de la couche de diffusion est obtenue par combinaison des équations précédentes (Eq. A15-A16).

La variation de la densité de courant et de la concentration en eau lors d'une polarisation linéaire en potentiels positifs dans différentes solutions électrolytiques aqueuses à base de LiTFSI est illustrée à la figure A3.

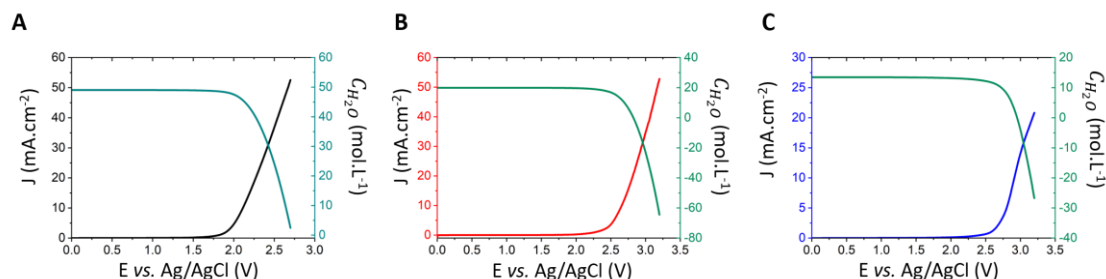


Figure A3 : Variation de la densité de courant (noir, rouge et bleu) et de la concentration en eau (vert) lors d'une polarisation linéaire en potentiels positifs dans différentes solutions électrolytiques aqueuses à base de LiTFSI : (A) 1 m (B) 12 m et (C) 21 m.

La figure A3 met en évidence que l'augmentation de la densité de courant s'accompagne d'une variation de la concentration en eau, pour toutes les molalités. Ceci signifie que l'eau s'oxyde à la surface de l'électrode. Pour 1 m LiTFSI, H₂O, à 2,7 V la concentration en eau est légèrement supérieure à zéro, figure A3 A. Ceci n'est pas le cas pour les électrolytes WIS, elle est inférieure dans 12 et 21 m LiTFSI, figures A3 B et C, respectivement. Une explication est que dans les solutions SIW, la quantité d'eau libre correspond à la population majoritaire de la solution, ainsi de l'eau provenant de la solution peut venir s'oxyder à la surface de l'électrode. Ceci n'est plus le cas pour les électrolytes WIS, dans lesquelles la quantité d'eau libre est restreinte voire nulle.

Il est possible de déterminer le profil de concentration en LiTFSI en utilisant la relation entre la concentration en eau et en sel. La figure A4 représente la variation de la concentration en sel en fonction de la concentration en eau. Elle met en évidence que la variation de la concentration en LiTFSI en fonction de la concentration en eau est linéaire. L'équation de la droite est la suivante (Eq. A17).

$$C_{LiTFSI} = -0,11956 \cdot C_{H_2O} + 6,7125 \quad (\text{Eq. A17})$$

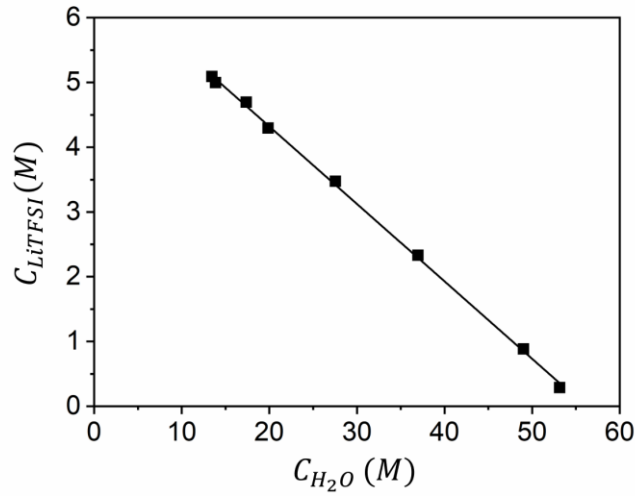


Figure A4 : Variation de la concentration en LiTFSI en fonction de la concentration en eau.

4.6.2.4. Les relations entre la concentration en sel, la viscosité et la densité

La figure A5 illustre la variation de la viscosité et de la densité en fonction de la concentration en LiTFSI. Ces variations sont de type exponentiel (Eq. A18) et linéaire (Eq. A19) respectivement.

$$\eta = 4,06615 + 7,30683 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(4,09026 \cdot C_{LiTFSI}) \quad (\text{Eq. A18})$$

$$d = 0,13665 \cdot C_{LiTFSI} + 1,01033 \quad (\text{Eq. A19})$$

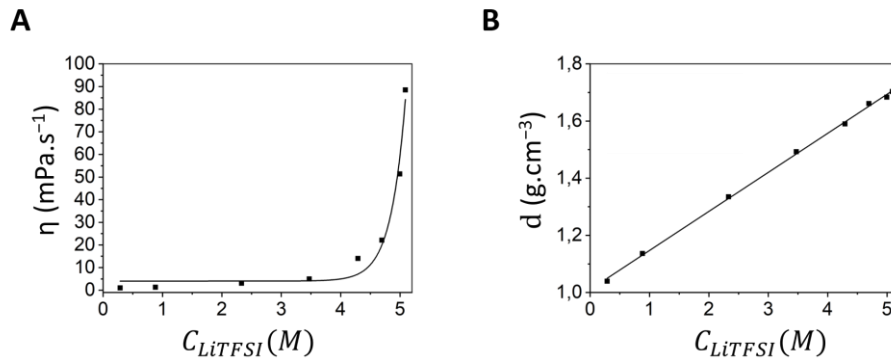


Figure A5 : Effet de la concentration en LiTFSI sur : (A) la viscosité de la solution et (B) la densité de la solution.

La figure A6 illustre la variation de la racine carré du produit de la densité et de la viscosité ainsi que la variation associée.

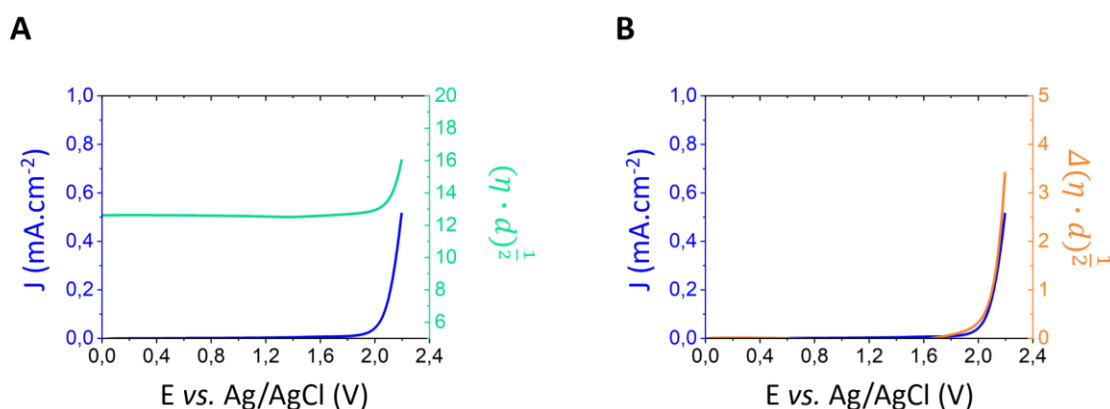


Figure A6 : Effet de la concentration en LiTFSI sur : (A) le produit de la racine carré de la densité et de la viscosité et (B) de la variation associée.

4.6.3. La spectrométrie de masse couplée à l'électrochimie

La spectrométrie de masse couplée à l'électrochimie (DEMS) permet d'analyser les gaz générés durant la polarisation d'une électrode [11]. Les expériences ont été réalisées sous la supervision de Stefan Freunberger, à l'université technique de Graz en Autriche. L'électrode de travail employée est un composite carbone super P/PTFE (de ratio massique 90/10). La contre électrode et l'électrode de référence utilisées sont des électrodes complètement délithiées de LiFePO_4 et partiellement délithiées de LiFePO_4 , respectivement.

Le mode opératoire de la préparation de l'électrode de travail est le suivant. Le carbone super P et le PTFE ont été mélangés avec un rapport massique de 90 pour 10. Une fois les pesées réalisées, 5 ml d'alcool isopropylique sont ajoutés avant de porter le mélange à 60°C, sous agitation, jusqu'à évaporation du solvant. La pâte résultante est ensuite pétrie jusqu'à ce qu'il en résulte un film homogène d'une épaisseur d'environ 150 μm . Le film est alors séché durant 30 minutes à 60°C. Finalement le film est lavé dans un mélange acétone : eau, de rapport volumique 1:1 avant d'être séché toute une nuit avant d'être utilisé.

Les expériences de DEMS ont été réalisées pour les solutions électrolytiques aqueuses composées de 1, 12 et 21 m LiTFSI, à 0,1 mV.s⁻¹, à l'aide d'un multipotentiohistat VMP-300-Bio-Logic, exécuté sous le logiciel EC-Lab. Les potentiels obtenus (V vs. LiFePO₄) sont convertis en V vs. Ag/AgCl afin d'être comparés aux autres données électrochimiques (V vs. Ag/AgCl), (Eq. A20).

$$E \text{ vs. Ag/AgCl} = E \text{ vs. LiFePO}_4 - 2,835 \quad (\text{Eq. A20})$$

Le flux de gaz générés en fonction du potentiel appliqué est illustré à la figure A7.

La figure A7 montre la détection de O₂, CO et CO₂. Conformément à l'équation de Faraday, le flux des gaz est transposé en courant équivalent (Eq. 2). Pour cela le nombre d'électrons impliqués dans la réaction de production des différents gaz est déterminé (Eq. A21-A23).

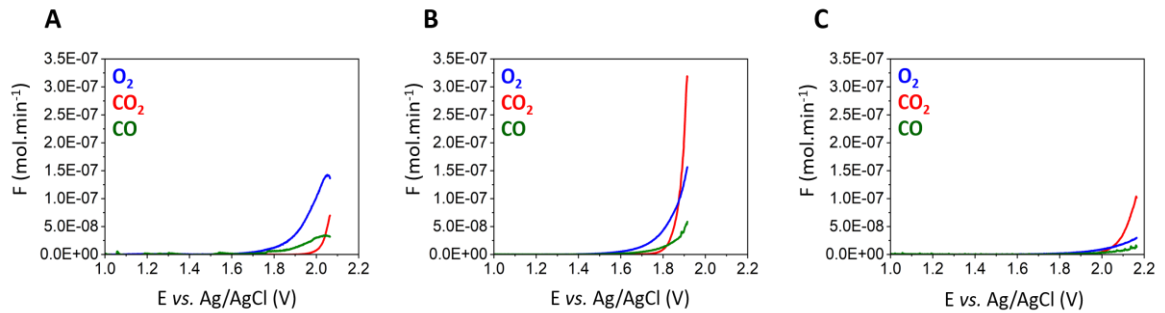
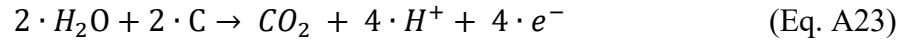
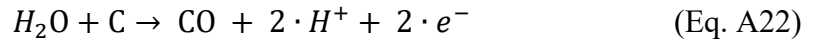
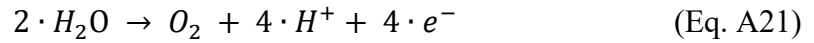


Figure A7 : Flux de gaz détectés par le spectromètre de masse pendant une polarisation linéaire en potentiel positif d'une électrode composite super P/PTFE, à 0.1 mV s⁻¹ dans différentes solutions électrolytiques aqueuses à base de LiTFSI (A) 1 m, (B) 12 m et (C) 21 m.

4.6.4. La microbalance à cristal de quartz

Les mesures de microbalance à cristal de quartz ont été réalisées avec une microbalance QCA922 de chez Princeton Applied Research. Le résonateur employé est une électrode recouverte d'or QA-A9M-AU(M)-25 de chez SEIKO EG&G et possède une rugosité de $0,06\ \mu\text{m}$ et une surface exposée à l'électrolyte de $0,015\ \text{cm}^2$. Les mesures et l'analyse des données ont été effectuées à l'aide d'un multipotentiohistat Solartron (modèle 187) contrôlé par un ordinateur avec les logiciels Corrware et CorrView.

La microbalance à cristal de quartz (EQCM) est une technique permettant d'étudier l'interface électrode/électrolyte. Elle nécessite l'emploi d'une électrode, sous forme de disque plat, composé d'un cristal de quartz recouvert de part et d'autre d'un métal (tel que l'or ou le platine). La figure A8 illustre un cristal de quartz recouvert d'or.

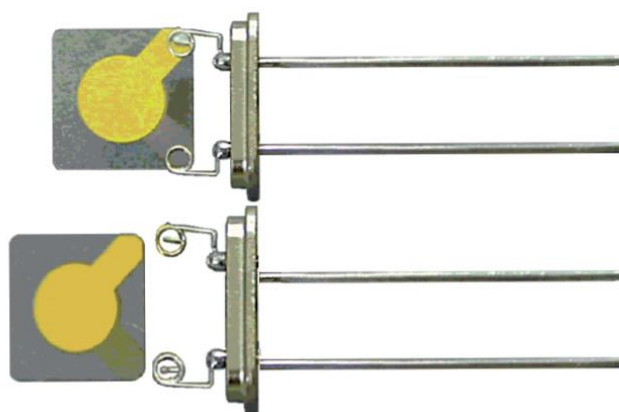


Figure A8 : Représentation d'un cristal de quartz recouvert d'or, employé comme électrode de travail.

Le cristal de quartz est un matériau piézoélectrique. Cela signifie qu'il se déforme sous l'application d'un champ électrique et se polarise sous l'application d'une contrainte mécanique. Recouvert par un métal de part et d'autre, un champ électrique alternatif est appliqué ce qui fait vibrer le quartz à sa fréquence de résonance

4.6.5. La spectroscopie IR

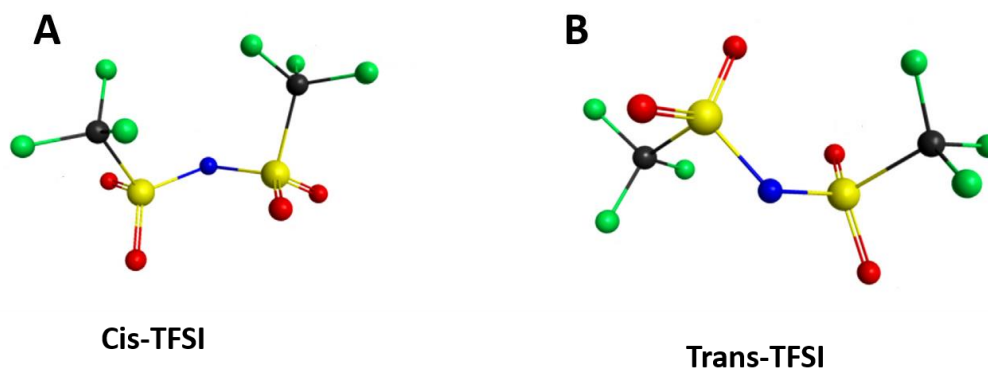


Figure A 9 : Représentation des conformères (A) cis et (B) trans du TFSI⁻.

4.6.6. La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Un système PHI VersaProbeIII a été utilisé pour étudier la composition de la surface par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS). La source de rayons X était de l'Al K α monochromatique (1486,7 eV) et l'analyseur hémisphérique concentrique a été positionné à un angle de 45° par rapport à la normale de l'échantillon. L'énergie de passage était de 26 eV. Les énergies de liaison ont été décalées pour fixer la position de la crête principale du C1 à 284,8 eV.

4.7. Références

1. Concepcion, J.J., et al., *Application of the Rotating Ring-Disc-Electrode Technique to Water Oxidation by Surface-Bound Molecular Catalysts*. Inorganic Chemistry, 2013. **52**(19): p. 10744-10746.
2. Coustan, L., K. Zaghib, and D. Bélanger, *New insight in the electrochemical behaviour of stainless steel electrode in water-in-salt electrolyte*. Journal of Power Sources, 2018. **399**: p. 299-303.
3. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*.
4. Vos, J.G. and M.T.M. Koper, *Examination and prevention of ring collection failure during gas-evolving reactions on a rotating ring-disk electrode*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019. **850**: p. 113363.
5. Kadija, I.V. and V.M. Nakić, *Ring electrode on rotating disc as a tool for investigations of gas-evolving electrochemical reactions*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1972. **34**(1): p. 15-19.
6. Whipple, G.C. and M.C. Whipple, *SOLUBILITY OF OXYGEN IN SEA WATER*. Journal of the American Chemical Society, 1911. **33**(3): p. 362-365.
7. MacArthur, C.G., *Solubility of Oxygen in Salt Solutions and the Hydrates of These Salts*. The Journal of Physical Chemistry, 1916. **20**(6): p. 495-502.
8. Ue, M., *Ionic Radius of (CF₃SO₂)₃C⁻ and Applicability of Stokes Law to Its Propylene Carbonate Solution*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**.
9. Ue, M., A. Murakami, and S. Nakamura, *Anodic Stability of Several Anions Examined by Ab Initio Molecular Orbital and Density Functional Theories*. Journal of The Electrochemical Society, 2002. **149**(12): p. A1572.
10. McOwen, D.W., et al., *Concentrated electrolytes: decrypting electrolyte properties and reassessing Al corrosion mechanisms*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(1): p. 416-426.
11. Oberacher, H., et al., *MASS SPECTROMETRIC METHODS FOR MONITORING REDOX PROCESSES IN ELECTROCHEMICAL CELLS*. Mass Spectrometry Reviews 2015, 2013. **34**: p. 64–92.
12. Ashton, S.J. and M. Arenz, *A DEMS study on the electrochemical oxidation of a high surface area carbon black*. Electrochemistry Communications 2011. **13** p. 1473–1475.

13. Yokoyama, Y., et al., *Origin of the Electrochemical Stability of Aqueous Concentrated Electrolyte Solutions*. Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(14): p. A3299-A3303.
14. Liu, B. and A.J. Bard, *Scanning Electrochemical Microscopy. 45. Study of the Kinetics of Oxygen Reduction on Platinum with Potential Programming of the Tip*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**: p. 12801-12806.
15. Droessler, J., K. Czerwinski, and D. Hatchett, *Electrochemical Measurement of Gold Oxide Reduction and Methods for Acid Neutralization and Minimization of Water in Wet Ionic Liquid*. Electroanalysis, 2014. **26**.
16. Coustan, L., G. Shul, and D. Bélanger, *Electrochemical behavior of platinum, gold and glassy carbon electrodes in water-in-salt electrolyte*. Vol. 77: p. 89-92.
17. Bouchal, R., et al., *Competitive salt precipitation/ dissolution during free-water reduction in water-in-salt electrolyte*. Angewandte Chemie International Edition, 2020. 59 : p.15913–15917.
18. Cooper, M. and V. Singleton, *A survey of the 2001 to 2005 quartz crystal microbalance biosensor literature: Applications of acoustic physics to the analysis of biomolecular interactions*. Journal of molecular recognition : JMR, 2007. **20**: p. 154-84.
19. Sasaya, N., et al., *Investigation into applicability of EQCM methods at elevated temperature for ionic liquids*. Electrochimica Acta, 2016. **194**: p. 304-309.
20. Ota, H., et al., *Investigation of electrodeposition behavior for Nd(III) in [P2225][TFSA] ionic liquid by EQCM methods with elevated temperatures*. Electrochimica Acta, 2016. **222**: p. 20-26.
21. Kanazawa, K.K. and J.G. Gordon, *Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid*. Analytical Chemistry, 1985. **57**(8): p. 1770-1771.
22. Lassègues, J.-C., et al., *Spectroscopic Identification of the Lithium Ion Transporting Species in LiTFSI-Doped Ionic Liquids*. The Journal of Physical Chemistry A, 2008. **113**: p. 305–314.
23. Kam, W., C.-W. Liew, and J.Y.L. Ramesh, *Electrical, structural, and thermal studies of antimony trioxide-doped poly(acrylic acid)-based composite polymer electrolytes*. International Journal of Ionics, 2013. **20**(5): p. 665–674.
24. I.Reya, et al., *Infrared and Raman study of the PEO-LiTFSI polymer electrolyte*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(10-11): p. 1505-1510.

25. Howlett, P.C., E.I. Izgorodina, and D.R. MacFarlane, *Electrochemistry at Negative Potentials in Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquids*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2006. **220**(10): p. 1483-1498.
26. Neafsey, K., X. Zeng, and A.T. Lemley, *Degradation of Sulfonamides in Aqueous Solution by Membrane Anodic Fenton Treatment*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010. **58**(2): p. 1068-1076.
27. Tian, M., W.G. Pell, and B.E. Conway, *Nanogravimetry study of the initial stages of anodic surface oxide film growth at Au in aqueous HClO₄ and H₂SO₄ by means of EQCN*. Electrochimica Acta, 2003. **48**(18): p. 2675-2689.
28. Cherevko, S., et al., *Gold dissolution: towards understanding of noble metal corrosion*. The Royal Society of Chemistry, 2013. **3**: p. 16516–16527.
29. Diaz-Morales, O., et al., *Electrochemical water splitting by gold: evidence for an oxide decomposition mechanism*. Chemical Science, 2013. **4**(6): p. 2334-2343.
30. García-Osorio, D.A., et al., *The Kinetic Parameters of the Oxygen Evolution Reaction (OER) Calculated on Inactive Anodes via EIS Transfer Functions: •OH Formation*. Journal of The Electrochemical Society, 2017. **164**(11): p. E3321-E3328.
31. Schuler, T., et al., *Towards a generic understanding of oxygen evolution reaction kinetics in polymer electrolyte water electrolysis*. Energy & Environmental Science, 2020. **13**(7): p. 2153-2166.
32. Partanen, L., G. Murdachaew, and K. Laasonen, *Oxygen Evolution Reaction Kinetic Barriers on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(24): p. 12892-12899.
33. Dau, H., et al., *The Mechanism of Water Oxidation: From Electrolysis via Homogeneous to Biological Catalysis*. ChemCatChem, 2010. **2**(7): p. 724-761.
34. Martínez-Huitle, C.A. and S. Ferro, *Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes*. Chemical Society Reviews, 2006. **35**(12): p. 1324-1340.
35. Suo, L., et al., *“Water-in-salt” electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries*. Science, 2015. **350**(6263): p. 938-943.
36. Skaife, J.J. and N.L. Abbott, *Quantitative Characterization of Obliquely Deposited Substrates of Gold by Atomic Force Microscopy: Influence of Substrate Topography on Anchoring of Liquid Crystals*. Chemistry of Materials, 1999. **11**(3): p. 612-623.

37. Häusser, A., M. Trautmann, and E. Roduner, *Spin trapping of hydroxyl radicals on Cu/HY zeolites suspended in aqueous solution*. Chemical Communications, 2011. **47**(24): p. 6954-6956.
38. Satoh, A.Y., J.E. Trosko, and S.J. Masten, *Methylene Blue Dye Test for Rapid Qualitative Detection of Hydroxyl Radicals Formed in a Fenton's Reaction Aqueous Solution*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(8): p. 2881-2887.
39. Mason, R.P., et al., *Detection of oxygen-derived radicals in biological systems using electron spin resonance*. Environmental Health Perspectives, 1994. **102**(suppl 10): p. 33-36.
40. Dubouis, N., et al., *The role of hydrogen evolution reaction on the solid electrolyte interphase formation mechanism for "Water-in-Salt" electrolytes*. Energy & Environmental Science, 2018. **11**: p. 3491-3499.
41. Perron, G., D. Brouillette, and J.E. Desnoyers, *Comparaison of the thermodynamic and transport properties of lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (LiTFSI) with LiClO₄ and Bu₄NBr in water at 25°C*. Canadian Journal of Chemistry, 1997. **75**: p. 1608-1614.
42. Li, Z., et al., *Transport Properties of Li-TFSI Water-in-Salt Electrolytes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2019. **123**(49): p. 10514-10521.

Conclusion : les électrolytes WIS une nouvelle classe d'électrolyte particulière

Au cours de cette thèse, nous avons étudié les électrolytes aqueux concentrés, dits « Water In Salt ».

Dans un premier volet, nous avons évalué le décalage des potentiels rédox de la HER et OER, prévu thermodynamiquement par l'équation de Nernst. Pour cela nous avons déterminé l'activité de l'eau, grâce à la relation de Gibbs-Duhem qui relie cette activité aux coefficients d'activités des ions en solution [15, 27]. Les coefficients d'activité des ions ont été calculés à partir de deux méthodes. La première correspond à la théorie de Debye-Hückel classique, c'est-à-dire considérant que la permittivité de l'électrolyte est équivalente à celle du solvant pur. La seconde est une extension de cette théorie qui a été développée en considérant, cette fois, la permittivité de l'électrolyte fonction de la quantité d'eau libre en solution. Pour les deux modèles nous avons démontré que si dans les électrolytes dilués, l'activité du solvant est égale à un, cela n'est plus le cas dans les électrolytes WIS où l'activité de l'eau tend vers zéro. La conséquence directe de ceci est un déplacement des potentiels d'oxydation et de réduction de l'eau vers des potentiels plus positifs et négatifs, respectivement, lorsque la concentration en sel augmente. L'ensemble de ces résultats nous a permis de faire deux conclusions. La première est que la théorie de Debye-Hückel s'applique également aux électrolytes concentrés. Nous avons observé une diminution de l'activité de l'eau pour les deux modèles. La seconde est que la diminution de la quantité d'eau libre en solution est un facteur du décalage des potentiels d'OER et d'HER.

Dans un second volet, nous avons adapté l'équation de Butler-Volmer à la réaction d'OER pour prévoir le décalage du potentiel d'oxydation de l'eau. Ce choix a été motivé par deux observations. La première est que les potentiels de Nernst d'OER et d'HER calculés se sont révélés être sous-évalués par rapport à ceux obtenus expérimentalement. La deuxième est que nous avons observé un décalage du potentiel d'OER plus important que celui d'HER. Ce second volet a mis en évidence que l'équation de Butler-Volmer permet une prévision plus juste du potentiel d'OER que l'équation de Nernst.

Néanmoins, elle ne permet pas une prévision exacte. Nous avons proposé deux explications. La première est qu'il est très complexe de déterminer les paramètres associés à l'équation de Butler-Volmer. La seconde est la contribution de réaction(s) autre(s) que l'oxydation de l'eau en potentiels positifs.

Ces deux conclusions nous ont conduit à étudier, au chapitre 4, les facteurs responsables du décalage du potentiel d'OER. Nous avons démontré qu'une attribution des processus chimiques et électrochimiques ayant lieu à des potentiels positifs est très complexe. L'hyperconcentration en sel engendre des difficultés de caractérisation des électrolytes WIS. Néanmoins, il a été démontré que l'oxydation de l'eau n'est pas l'unique contribution à la densité de courant anodique. En effet, l'oxydation de l'électrode et un processus lié à la formation d'un dépôt (non élucidé avec certitude) ont été mis en évidence. Ce dépôt composé de groupements caractéristiques du sel pourrait provenir de la précipitation du sel ou de l'oxydation du sel et/ou des agrégats de sel. Une autre piste envisagée est la décomposition du sel par attaque des radicaux hydroxyles formés à l'électrode durant l'oxydation.

L'ensemble de ces travaux ont permis de démontrer, pour la première fois à notre connaissance, la formation d'un film en potentiels positifs dans les électrolytes WIS. Des pistes sont envisageables pour identifier le mécanisme associé à ce dépôt. Notamment la topographie de la surface de l'électrode pourrait être étudiée par microscopie à force atomique (AFM). L'étude par AFM d'électrodes polarisées à différents potentiels pourrait permettre comprendre un peu plus l'oxydation de l'électrode et son rôle supposé dans la formation d'un film de passivation. De plus, la possible contribution des radicaux hydroxyles dans le mécanisme de formation du film pourrait être évalué par spectrométrie à résonance paramagnétique électronique (RPE). Cette technique permettrait de confirmer ou réfuter la génération de radicaux hydroxyles en potentiels positifs. Enfin, il est envisageable d'analyser les solutions à base de LiTFSI avant et après polarisation linéaire en potentiel positif par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN). Ceci permettrait d'identifier les modifications de l'environnement chimiques des espèces en solution.

Résumé :

Les électrolytes aqueux concentrés, appelés « water-in-salt » (WIS) ont récemment émergé comme une nouvelle classe d'électrolytes. Ils permettent d'augmenter la fenêtre de stabilité électrochimique de l'eau, thermodynamiquement limitée à 1,23 V, grâce au décalage des potentiels d'évolution de l'hydrogène (HER) et de l'oxygène (OER). Ils ouvrent ainsi la voie au développement de batteries rechargeables aqueuses.

Ce travail de thèse s'est concentré sur la détermination des facteurs responsables du décalage du potentiel d'OER lorsque la concentration en sel augmente. Dans le but d'atteindre notre objectif des études théoriques et expérimentales ont été menées. Dans un premier volet, la contribution de la diminution de la quantité d'eau libre sur le décalage du potentiel d'OER a été investie. Pour cela ; d'une part l'effet de la concentration en sel sur l'activité de l'eau a été quantifié. D'autre part, l'impact de l'activité de l'eau sur le potentiel de Nernst d'OER a été déterminé. Dans un second volet, l'effet de l'activité de l'eau ainsi que l'effet stérique des anions sur le potentiel d'OER ont été évalués, en employant l'équation de Butler-Volmer. Ces deux études ont été rendues possible par l'adaptation des formalismes communément utilisés pour les électrolytes classiques dilués. Dans un troisième volet, les processus chimiques et électrochimiques se produisant en potentiels positifs ont été étudiés. L'ensemble des travaux réalisés ont permis de démontrer que l'oxydation de l'eau n'est pas l'unique réaction en potentiels positifs. De plus, il a été mis en évidence que les processus redox impliqués sont complexes et conduisent à la formation d'un film à la surface de l'électrode positive.

Mots-clés : Électrolyte concentré, activité de l'eau, effet stérique, mécanisme électrochimique.

Abstract :

Concentrated aqueous electrolytes, called water-in-salt (WIS), have recently emerged as a new class of electrolytes. They permit to widen the electrochemical stability window of water, thermodynamically limited to 1.23 V. This is occurring because hydrogen reduction (HER) and oxygen oxidation (OER) reactions are shifted. They are currently attracting major interest for the trending development of aqueous rechargeable batteries

This thesis work focused on the factors causing the shift in the onset potential of the oxygen evolution reaction to more positive values with the increase of salt concentration. In order to reach our goal, theoretical and experimental studies were carried out. In a first part, the contribution of the decrease in the amount of free water on the shift of the water oxidation potential was investigated. For this, on one hand the effect of salt concentration on water activity was quantified. On the other hand, the impact of water activity on the Nernst potential of OER was determined. In a second part, the effect of water activity as well as the steric effect of anions on the OER potential was evaluated, using the Butler-Volmer equation. These two studies were realized by adapting the formalisms commonly used for conventional dilute electrolytes. In a third component, the chemical and electrochemical processes occurring in positive potentials were studied. All the work carried out has shown that water oxidation is not the only oxidation reaction occurring at a high positive potential. Moreover, it has been shown that the redox processes involved are complex and lead to the formation of a film on the surface of the positive electrode.

Keywords : Concentrated electrolyte, water activity, steric effect, electrochemical mechanism.