THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP² - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production
Spécialité : 2MGE - Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie
Unité de recherche : CEA/LITEN - Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les Nanomatériaux

Exploration d'électrolytes à base d'eau pour accumulateurs Li-Ion bas coûts à large fenêtre de stabilité en potentiel. Ouverture vers les systèmes Na-Ion et K-Ion

Exploration of water based electrolytes for low cost Li-Ion cells with a wide potential stability window. Towards Na-Ion and K-Ion systems

Présentée par :

Léa FLORES

Direction de thèse :

Sébastien MARTINET DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA - Centre de Grenoble	Directeur de thèse
Jean-Frédéric MARTIN INGENIEUR CHERCHEUR, CEA - Centre de Grenoble	Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

Véronique BALLAND
PROFESSEURE DES UNIVERSITES, Université Paris Cité
Magali GAUTHIER
INGENIEURE DE RECHERCHE, CEA centre de Paris-Saclay

Thèse soutenue publiquement le **26 novembre 2025**, devant le jury composé de :

Lorenzo STIEVANO, PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Montpellier	Président
Sébastien MARTINET, DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA centre de Grenoble	Directeur de thèse
Véronique BALLAND, PROFESSEURE DES UNIVERSITES, Université Paris Cité	Rapporteure
Magali GAUTHIER, INGENIEURE DE RECHERCHE, CEA centre de Paris-Saclay	Rapporteure
François TRAN-VAN, PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Tours	Examinateur
Fannie ALLOIN, DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS délégation Alpes	Examinatrice

Invités :

Linda OUKACINE
INGENIEURE DOCTEURE, Département Expertise et Technologies de Défense Direction Générale de l'Armement/Agence Innovation Défense Ministère des Armées
Jean-Frédéric MARTIN
INGENIEUR DOCTEUR, CEA

Remerciements

Ce travail de thèse est l'aboutissement de trois années fortes d'émotions et de recherches qui n'auraient pas pu être aussi enrichissantes sans le soutien, l'encadrement et les échanges scientifiques et humains de toutes les personnes que j'ai pu côtoyer durant toute cette période.

Dans un premier temps, j'aimerais remercier Sébastien MARTINET qui a dirigé cette thèse mais qui a surtout su se montrer toujours disponible quels que soient les aléas du quotidien. Tu as su m'épauler tout au long de cette aventure et répondre toujours présent pour apporter ton expertise et tes conseils. J'aimerai aussi adresser un grand merci à mon encadrant Jean-Frédéric MARTIN qui a toujours su libérer un peu de temps quel que soit la question ou l'inquiétude que j'apportais avec moi à la porte de son bureau. Je n'aurai pas pu espérer mieux comme encadrement que notre petite équipe ! Un grand merci à vous deux pour avoir su m'orienter pendant ces trois ans et faire de nos réunions de vrais moments de convivialité et des moments décisifs pour ma progression dans ces travaux.

J'aimerais ensuite remercier les membres de mon jury pour avoir évalué mes travaux mais aussi pour toutes les discussions enrichissantes que nous avons pu avoir lors de ma soutenance.

Je tiens aussi à remercier tous ceux sans qui ce manuscrit n'existerait pas à l'heure actuelle. Merci à toi Pierre-Alain BAYLE de m'avoir appris à maîtriser les mesures d'autodiffusion par RMN aussi bien avec des noyaux classiques que pour tout le temps que tu as passé avec moi à montrer le programme pour les mesures avec ^{15}N. Je tiens aussi à remercier Pierre TOUDRET, avec qui j'ai découvert le SAXS lors de mon stage de fin d'étude, qui a répondu présent pour me permettre d'en intégrer dans ma thèse, de la réalisation des expériences à l'interprétation des résultats obtenus. J'aimerai aussi remercier très fortement le Laboratoire de Rhéologie et Procédés pour m'avoir accueilli à plusieurs reprises dans leurs locaux mais surtout à Frédéric BOSSARD pour sa supervision et à Vincent VERDOOT et Emilio VELEZ de m'avoir formé sur l'équipement. En plus de toutes ces expériences présentées dans ce manuscrit, j'aimerai aussi remercier toutes les personnes qui m'ont permis d'explorer d'autres voies ou d'utiliser d'autres équipements que ceux de mon laboratoire. Pour cela, j'aimerai remercier le LMEA et le L2PC pour leur aide et leur bienveillance aux cours de ces trois ans et tous les échanges qui ont pu découler lors de mes passages au sein de leurs locaux.

Je remercie aussi bien évidemment tous mes collègues du LM. Merci à Caroline CELLE de m'avoir accueilli au sein de cette grande équipe. J'aimerais vraiment remercier tout le monde, aussi bien les permanents que les non permanents, pour les échanges scientifiques que j'ai pu avoir avec vous tous au cours de cette aventure. J'aimerais en particulier faire un clin d'œil à Chloé qui m'a aidé sur ma synthèse de sel mais qui est aussi venue régulièrement challenger mes connaissances d'électrochimie aussi bien que de chimie organique lors de nos discussions autour de nos thèses et de nos moments d'entraide. Nous avons commencé et fini ensemble, dans le soutien et la bonne humeur, dans cette petite équipe sur les électrolytes bien que travaillant sur des compositions diamétralement opposées. Ces trois années auraient aussi été bien différentes sans Mathieu, mon collègue de bureau, avec qui j'ai aussi partagé toute cette aventure. Que ce soient des conseils codage ou pour les manips, tu as su supporter mes questionnements quotidiens et il y en a eu autant que de schéma sur le tableau blanc dans notre bureau ! J'aimerais aussi remercier toutes ces belles rencontres qui ont contribué à cette bonne ambiance au quotidien : Dina, Julie, Alexis, Guislain, Benjamin, Rose, Yohan, Cassandra, Héloïse, Nicolas, Taos, Valentine, Malika, Louise, Etienne, Despoina, Léna, Anice, Sidney, Armando, Adolfo, Nathan, Yassin, Florian, Romain…

Et bien sûr que serait cette aventure sans mes amis hors LM ? Que ce soit les belles rencontres inattendues (Charlène et ton soutien émotionnel quel que soit le sujet) ou les amis d'école (Marius, Guillaume, Eugénie, Bastien, Pauline… tous dans le même bateau de la thèse, mais aussi ceux qui sont là depuis le premier jour d'école d'ingénieur comme Manon, Jouhaina et Chloé) ou les amis de longue date (Tristan, William, Christella…), ... Mention spéciale à la meilleure des amies avec qui j'ai partagé 3 ans à Phelma puis 3 belles années à partager les mêmes laboratoires au quotidien. Raky, ton soutien et nos pauses goûter étaient une vraie bouffée d'air frais ! Ne plus pouvoir papoter en faisant nos expériences respectives va vraiment beaucoup de manquer ! Merci donc à tous ces acteurs de l'ombre qui ont contribué aussi à ce projet sans trop le savoir !

J'aimerais conclure en exprimant toute ma gratitude à ma famille qui a su me soutenir à chaque instant de mon parcours jusqu'à l'obtention de ce nouveau diplôme.

Sommaire

Remerciements..... 1

Sommaire 3

Introduction 7

Chapitre I : Etat de l'art 11

I. Les accumulateurs Li-ion organiques : généralités 11

I.1. Principe de fonctionnement et principaux composants d'une batterie Li-ion 11

I.2. Positionnement de cette technologie Li-ion et les différents matériaux commercialement utilisés 13

I.3. Une limitation de la technologie Li-ion actuelle : la sécurité 17

II. Les batteries aqueuses à électrolyte dilué et surconcentré 18

II.1. L'eau comme solvant d'électrolyte 18

II.2. Les électrolytes surconcentrés : LiTFSI un sel de référence 19

III. Vers l'amélioration de la fenêtre de stabilité des électrolytes de type WiSE à base de LiTFSI.. 32

III.1. Les mélanges de sel : les électrolytes « water-in-bisalt » 32

III.2. L'utilisation d'agents encombrants avec LiTFSI : l'exemple du polyéthylène glycol 35

III.3. L'utilisation de diluants ou co-solvant avec LiTFSI : les électrolytes hybrides 36

IV. L'utilisation de sels moins coûteux pour les électrolytes aqueux 38

IV.1. L'importance du choix du sel : l'impact de l'anion sur l'électrolyte 38

IV.2. Les sels de lithium pouvant être des candidats pour remplacer LiTFSI dans un électrolyte surconcentré 40

V. Les prototypes aqueux Li-ion : quels matériaux d'électrode sont utilisés ? 46

VI. Les objectifs de thèse 49

Chapitre II : Matériels et méthodes 51

I. Formulation d'électrolytes 51

I.1. Formulation des électrolytes à base de sels et solvants commerciaux 51

I.2. Synthèse du $LiNO_3$ marqué ^{15}N 53

II. Caractérisations physicochimiques et électrochimiques des électrolytes 54

II.1. Conductivité ionique 54

II.2. Viscosité et densité 54

II.3. Spectroscopie de résonnance magnétique nucléaire (RMN) 55

II.4. Spectroscopie Infrarouge (IR-ATR) 56

II.5. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS) 56
II.6. Fenêtre de stabilité électrochimique 58
III. Formulation et caractérisation des électrodes à base de matériaux actifs 59
III.1. Formulation d'électrodes 59
III.2. Caractérisation électrochimique des électrodes en montage trois électrodes 59
IV. Assemblage d'une pile bouton pour déterminer le courant acceptable pour la mesure d'une ESW 61

Chapitre III : Critères et paramètres de mesure d'une fenêtre de stabilité électrochimique 63
I. L'absence de convention dans la littérature 63
II. L'impact des conditions de mesures 66
II.1. L'électrode de travail 66
II.2. La vitesse de balayage 67
III. Définitions de critères de mesure de la fenêtre de stabilité 69
IV. Le nombre de cycles 71
V. Bilan sur le protocole de mesure de la fenêtre de stabilité 72

Chapitre IV : Caractérisation et compréhension de l'impact du choix du sel sur les propriétés de l'électrolyte aqueux : $LiNO_3$ vs LiTFSI 75
I. Mobilité ionique 76
I.1. Conductivité ionique et viscosité 76
I.2. Nombre de Walden et dissociation du sel en solution 82
I.3. Autodiffusion des ions par RMN 86
II. Structure de l'électrolyte par SAXS/WAXS 90
III. Environnement des molécules d'eau 93
III.1. Evolution des liaisons hydrogènes entre molécules d'eau 93
III.2. Réactivité des molécules d'eau par mesure de la fenêtre de stabilité 95
IV. Conclusion de l'étude comparative entre LiTFSI et $LiNO_3$ 97

Chapitre V : Exploration et optimisation d'électrolytes à base de $LiNO_3$ 99
I. Mélange de sels 100
I.1. Propriétés physico-chimiques et électrochimiques 100
I.2. Structure et environnement des molécules d'eau 107
I.3. Conclusion sur l'optimisation d'un électrolyte par l'utilisation un mélange de sels 109
II. Utilisation d'un solvant organique comme diluant 110
II.1. Sélection des diluants 110

II.2. Mobilité ionique et fenêtre de stabilité 115
II.3. Caractérisation complémentaire de l'électrolyte le plus intéressant : diffusion des différentes espèces 123
II.4. Structure des électrolytes et impact du diluant 124
II.5. Conclusion de l'amélioration d'un électrolyte par l'ajout d'un diluant 128
III. Conclusion sur l'amélioration de la formulation d'un électrolyte à base de $LiNO_3$ 130

Chapitre VI : Les premiers pas vers un prototype aqueux 133
I. Le choix du collecteur de courant 134
II. L'électrode positive 135
II.1. $LiFePO_4$ 135
II.2. $LiMn_2O_4$ 143
III. L'électrode négative 147
III.1. Mo_6S_8 148
III.2. Poly(N-n-hexyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic)imide (PTCI) 150
IV. Conclusion sur la sélection des électrodes pour un prototype 154

Conclusion générale 157

Annexes 161
Annexes du Chapitre IV 161
1. Adéquation des mesures de conductivité ionique et de viscosité au modèle VTF 161
2. Ionicité des solutions 163
3. SAXS/WAXS 164
4. Spectroscopie IR-ATR 165
Annexes du Chapitre V 169
1. Mélange de sels 169
2. Utilisation d'un solvant organique comme diluant 171
Annexes du Chapitre VI 178

Références 184
Résumé 194
Abstract 195

Introduction

Le dernier rapport du GIEC, publié en 2023, dresse un bilan sans ambiguïté du contexte écologique actuel : la température de la planète a gagné environ 1,1°C par rapport à l'ère préindustrielle. Malgré les engagements internationaux, les émissions mondiales de gaz à effet de serre (GES) continuent d'augmenter et ont atteint des niveaux historiques entre 2010 et 2019, jusqu'à 12% plus élevées en 2019 qu'en 2010 [1]. 79% des émissions mondiales en 2019 provenaient des secteurs de l'énergie, de l'industrie, des transports et du bâtiment [1], contre 73% en 2016 [2]. Un des principaux gaz à effet de serre émis par l'homme est le CO_2 généré notamment par la production d'énergie à partir de combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel), la déforestation, les processus industriels comme la production de ciment et de chaux ou encore avec la pétrochimie et la sidérurgie [3]. Un des secteurs ciblés pour réduire les GES est celui de l'énergie, sa décarbonation comprenant autant sa production que son utilisation dans le domaine du transport.

Pour cela, il est nécessaire de se tourner vers la production d'électricité à base d'énergies renouvelables comme l'hydroélectricité, l'éolien, le solaire, la bioénergie, la géothermie, et l'énergie des vagues et des marées [4]. Ainsi, si le mix énergétique est moins producteur de GES, utiliser des véhicules électriques permettra de décarboner le secteur du transport. Cependant, en 2023, les énergies renouvelables ne représentent que 13% du mix énergétique mondial [4], un peu plus de 21% de celui de l'Union Européenne (un peu plus de 17% pour l'Europe) [4,5] et 16% de celui de la France [4,5]. Comme le souligne la Figure 1, cette part ne fait que croitre depuis 1980 remplaçant petit à petit les énergies fossiles et notamment en Europe où cette part est passée de 5% en 1980 à 17% en 2023 [4].

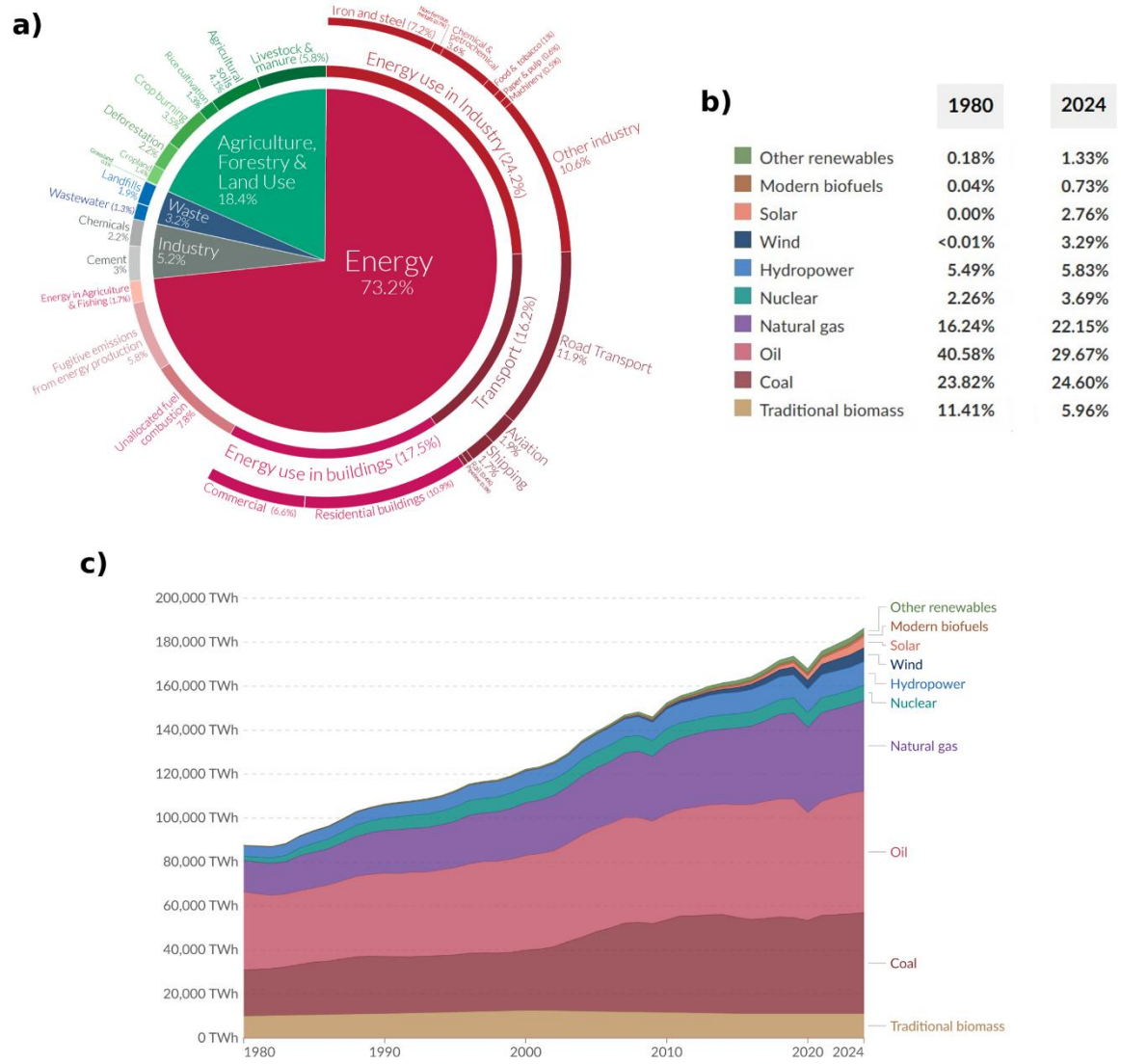


Figure 1 *: a) Émissions mondiales de GES par secteur en 2016 (adapté de [2]). b) Répartition de la consommation mondiale d'énergie en pourcentage en 1980 et 2024 (tiré de [4]). c) Consommation mondiale d'énergie primaire par source entre 1980 et 2024 (adapté de [4]).*

Cependant, pour pouvoir développer davantage la production d'électricité grâce aux énergies renouvelables, une limitation persiste : leur intermittence [6]. En effet, l'énergie tirée du vent et du soleil fluctue fortement au cours des saisons (meilleure insolation l'été par exemple) ce qui représente un défi pour la stabilité et la fiabilité du réseau électrique. Ainsi, lorsque ces sources produisent de l'électricité en excès ou en quantité insuffisante, elles ne peuvent pas être directement connectées au réseau électrique. C'est dans ce cadre que le développement de solutions de stockage revêt toute son importance pour garantir un approvisionnement constant.

Dans ce contexte, le développement de systèmes de stockage et de conversion est indispensable à l'essor des énergies renouvelables. Notamment, l'utilisation des batteries en stockage stationnaire (par opposition aux applications mobiles comme pour les véhicules électriques ou les objets électroniques portables) apparait comme nécessaire pour ajuster l'offre à la demande en énergie [7]. Depuis 1991, la batterie lithium ion (Li-ion) s'impose comme une technologie commercialisée en masse et très

développée. Elle est aussi bien adaptée aux applications pour le stockage d'énergie stationnaire et dans les appareils électroniques que pour tous types de véhicules électriques sur le marché [8].

Néanmoins, le volet sécurité de cette technologie reste un point d'amélioration. Ainsi, de nombreux accidents ont eu lieu pouvant conduire à l'emballement thermique des batteries [9]. La présence d'électrolytes organiques à base de carbonates, classiquement utilisés commercialement, peut engendrer des feux à cause de leur volatilité et leur inflammabilité [10]. L'utilisation de solvants organiques engendre ainsi une stabilité thermique limitée en cas d'emballement de la batterie et des difficultés lors du recyclage de celle-ci [8]. L'ajout d'additifs ou de solvants fluorés permet de meilleures performances au détriment d'une technologie respectueuse de l'environnement [8].

Cette thèse s'intéresse ainsi au développement d'électrolytes non-toxiques et ininflammables à base d'eau compatibles avec les matériaux utilisés pour la technologie Li-ion. L'utilisation de l'eau, très abondante sur Terre, permettrait aussi de réduire les coûts de production des batteries en évitant de devoir produire les cellules en milieu strictement anhydre et utiliser des salles sèches [11]. Les études réalisées dans ces travaux ont pour but de pouvoir être étendues facilement à d'autres technologies utilisant des matériaux moins critiques comme le sodium ou le potassium comme cation d'intérêt [8,12]. La stabilité de l'eau étant très limitée par la thermodynamique, cette thèse a pour but d'explorer des méthodes de formulation pour obtenir un électrolyte aqueux à large fenêtre de potentiel. Le plus souvent dans la littérature, ce sont des composés fluorés qui sont utilisés pour atteindre cet objectif et, par conséquent, il serait intéressant d'explorer d'autres alternatives permettant d'obtenir des électrolytes bas coût et plus respectueux de l'environnement.

Par conséquent, le premier chapitre de ce manuscrit dresse l'état de l'art des batteries Li-ion aqueuses, des matériaux utilisés pour composer une telle cellule mais aussi des méthodes mises en place pour améliorer la stabilité des électrolytes aqueux. Le chapitre II décrit les différentes techniques expérimentales employées au cours de cette thèse, allant de la réalisation des divers électrolytes aux techniques de caractérisations physicochimiques et électrochimiques de ceux-ci. Le chapitre III est consacré à la mise en place d'un protocole permettant d'évaluer la stabilité électrochimique d'un électrolyte et de le comparer avec ceux employés dans la littérature. Le chapitre IV présente l'étude approfondie de deux familles d'électrolytes aqueux. Le but est de comprendre quelles sont les caractéristiques nécessaires pour avoir une stabilité électrochimique suffisante. Cette dernière doit permettre de disposer d'un électrolyte s'appliquant à une large gamme de matériaux d'électrodes avec une tension de cellule élevée sans réactions parasites du solvant sur l'électrode. Le chapitre V s'inscrit dans la continuité du précédent en proposant plusieurs voies d'amélioration d'un électrolyte aqueux composé d'un sel de nitrate bas coût. Le chapitre VI s'intéresse aux différents matériaux pouvant être utilisés au sein d'un prototype aqueux et notamment de la compatibilité de ces matériaux évaluée lors de tests électrochimiques avec l'électrolyte issu de l'étude du chapitre V.

Chapitre I :
Etat de l'art

Pour réduire les émissions de gaz à effet de serre (GES), il est crucial de développer les énergies renouvelables comme l'hydroélectricité, l'éolien et le solaire. Cependant, en 2023, ces énergies ne représentent que 13% du mix énergétique mondial [4] et leur intermittence pose un défi pour la stabilité du réseau électrique [6]. Dans ce contexte, les accumulateurs électrochimiques, notamment les batteries lithium-ion, jouent un rôle crucial dans le stockage stationnaire [7]. Elles permettent d'emmagasiner l'énergie produite en excès lors des périodes de forte production et de la restituer lorsque la production est faible, assurant ainsi un approvisionnement stable et fiable en énergie renouvelable.

I. Les accumulateurs Li-ion organiques : généralités

I.1. Principe de fonctionnement et principaux composants d'une batterie Li-ion

Les batteries, ou accumulateurs électrochimiques, sont des dispositifs permettant de stocker et de restituer de l'énergie électrique sous forme chimique. Elles sont constituées d'un ensemble de cellules électrochimiques chacune composées de trois éléments principaux : deux électrodes, une négative et une positive, et d'un électrolyte. Les électrodes sont le siège des réactions d'oxydoréduction réversibles régies par l'intercalation et désintercalation du cation Li^+ dans les matériaux actifs qui la composent. Elles sont composées d'un collecteur de courant sur lequel a été déposé la couche composite contenant le matériau actif, le conducteur électronique et le liant. Elles sont isolées physiquement et électroniquement l'une de l'autre par un séparateur perméable aux ions contenus dans l'électrolyte. Ce

dernier, dans le cas des batteries Li-ion commerciales, est sous forme liquide. Il joue le rôle de conducteur ionique et permet le transfert des ions entre les électrodes tout en étant isolant électronique.

Lors de la décharge d'une batterie, l'électrode négative (anode dans ce cas) subit une réaction d'oxydation au cours de laquelle des électrons sont libérés vers le circuit externe, générant ainsi un courant électrique. Les ions Li^+ produits migrent à travers l'électrolyte vers l'électrode positive (la cathode). Cette dernière est le siège d'une réduction, où les électrons provenant du circuit externe sont captés pour réagir avec les ions arrivant par l'électrolyte. Il s'établit ainsi une double circulation : celle des électrons dans le circuit externe et celle des ions dans le milieu électrolytique interne (les ions lithium Li^+ se déplacent de l'électrode négative vers la positive et les anions associés dans le sens opposé), assurant la continuité du processus redox. Lors de la charge de l'accumulateur, un générateur impose les réactions inverses en apportant de l'énergie au système. Ces phénomènes ainsi que les différents composants de l'accumulateur sont schématisés sur la Figure I.1.

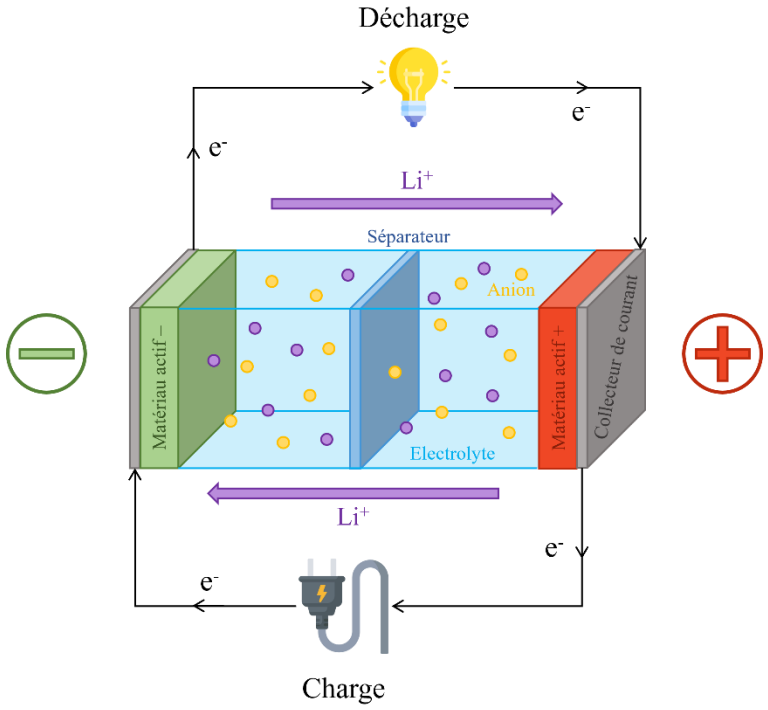


Figure I.1 *: Principe de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique en charge ou décharge, avec ses principaux éléments constitutifs. Les transports ionique et électronique qui se produisent selon le mode de fonctionnement sont détaillés.*

La performance d'un accumulateur est un critère central autant pour son développement que pour réaliser un choix judicieux adapté au cahier des charges d'applications telles que le stationnaire, l'automobile ou encore l'électronique. Elle dépend de nombreux paramètres liés aux matériaux d'électrodes, à l'électrolyte, à la conception de la cellule elle-même ainsi qu'aux conditions de son utilisation. Pour la quantifier, plusieurs grandeurs peuvent être utilisées : sa densité d'énergie (la quantité d'énergie par unité de masse ou de volume), sa densité de puissance, son efficacité coulombique (la différence entre la charge électrique stockée lors de la charge et celle libérée lors de la décharge de la cellule [13], qui permet de rendre compte de la réversibilité des réactions électrochimiques) ou encore sa durée de vie. Cette dernière notion dépend souvent de l'application et de son cahier des charges. C'est souvent la durée pendant laquelle la cellule reste opérationnelle c'est-à-dire lorsque sa capacité est généralement supérieure à 75% ou 80% de sa capacité initiale.

La densité d'énergie massique ε (en $Wh.g^{-1}$) d'un accumulateur est directement reliée à sa tension, c'est-à-dire la différence de potentiel entre ses deux bornes ΔE (en V), à la capacité spécifique (la charge électrique que peut stocker une électrode par unité de masse) de l'électrode limitante $Q_{limitante}$ (en $Ah.g^{-1}$) de la cellule. Elle dépend aussi du poids total de cette dernière noté $m_{cellule}$ (en g). Ainsi, elle s'exprime selon l'équation (I.1), avec m_{MA} la masse de matériau actif de l'électrode (en g) de capacité spécifique $Q_{limitante}$:

$$\varepsilon = \frac{\Delta E \times Q_{limitante} \times m_{MA}}{m_{cellule}} \quad \text{(I.1)}$$

La capacité spécifique théorique d'un matériau $Q_{théo}$ (en $mAh.g^{-1}$) est la quantité de charges pouvant être stockées par unité de masse du matériau considéré. Elle est calculée en appliquant la loi de Faraday [13] selon l'équation (I.2) :

$$Q_{théo} = \frac{F \times n_e}{M_{MA} \times 3{,}6} \quad \text{(I.2)}$$

où F est la constante de Faraday (96500 $C.mol^{-1}$), n_e le nombre d'électrons échangés, M_{MA} la masse molaire du matériau considéré (en $g.mol^{-1}$) et 3,6 un facteur multiplicatif (1 mAh pour 3,6 C) pour exprimer $Q_{théo}$ dans les unités usuelles et non dans les unités du Système International (SI). La capacité d'électrode limitante dans la cellule est le minimum entre la capacité surfacique théorique (ou pratique), en $mAh.cm^{-2}$, de l'électrode positive et celle de la négative.

La puissance et l'énergie délivrées par la batterie sont liées à la durée de charge/décharge. Pour cela et afin de comparer aisément des accumulateurs de capacités différentes, une unité de standardisation est utilisée : le régime de courant ou C-rate. C'est un paramètre qui indique la vitesse à laquelle une batterie est chargée ou déchargée à courant constant par rapport à sa capacité nominale. Cette dernière correspond à la capacité que la batterie peut délivrer (en A.h) dans des conditions standard définies par le fabricant (température, taux de décharge, vitesse de décharge, etc. [14]) [15]. Ainsi, dans le cas d'une décharge en n heures qui équivaut à un régime C/n, le courant I (en A) à appliquer s'exprime selon l'équation (I.3) [16] :

$$I = \frac{Q_{théo} \times m_{MA}}{n} \quad \text{(I.3)}$$

Par conséquent, l'évaluation des performances électriques à différents régimes de courant constant (C-rate) permet de caractériser le comportement dynamique d'une batterie.

I.2. Positionnement de cette technologie Li-ion et les différents matériaux commercialement utilisés

La première batterie rechargeable commercialisée à grande échelle a été développée par Gaston Planté en 1859 [16] : les batteries au plomb. Plus de cent ans plus tard, cette technologie aqueuse est toujours utilisée de nos jours notamment pour le démarrage des moteurs automobiles. Au cours du siècle suivant, les accumulateurs nickel-cadmium (Ni-Cd) et nickel métal-hydrure (Ni-MH) ont été conçus offrant une densité d'énergie supérieure [16]. Cependant, ces technologies, bien que plus intéressantes que les batteries au plomb, présentent une tension de fonctionnement relativement basse, une énergie spécifique et une densité énergétique assez faibles, de l'ordre de 100 à 110 $Wh.kg^{-1}$ pour les meilleures cellules Ni-MH [17]. En 1991, les batteries Li-ion proposées par Sony viennent marquer une rupture [16–18]. Leur technologie est basée sur l'intercalation et désintercalation de l'ion Li^+ au sein du matériau actif d'électrode positive $LiCoO_2$ (LCO) et entre les feuillets du graphite comme matériau actif d'électrode négative. L'utilisation de ces deux électrodes conduit à plus de 3,6 V de tension nominale,

ce qui a permis un gain non négligeable en densité d'énergie volumique et massique (une multiplication par trois de la densité d'énergie massique par rapport au Ni-Cd) [17,19] comme le présente la Figure I.2 a). Depuis lors, les batteries Li-ion sont de plus en plus utilisées dans l'électronique portable, les véhicules électriques et le stockage stationnaire, comme le montre la Figure I.2 b) [20]. Cette technologie se place ainsi au cœur de la transition énergétique mondiale avec une augmentation forte de la demande liée à l'électrification croissante des transports notamment [21].

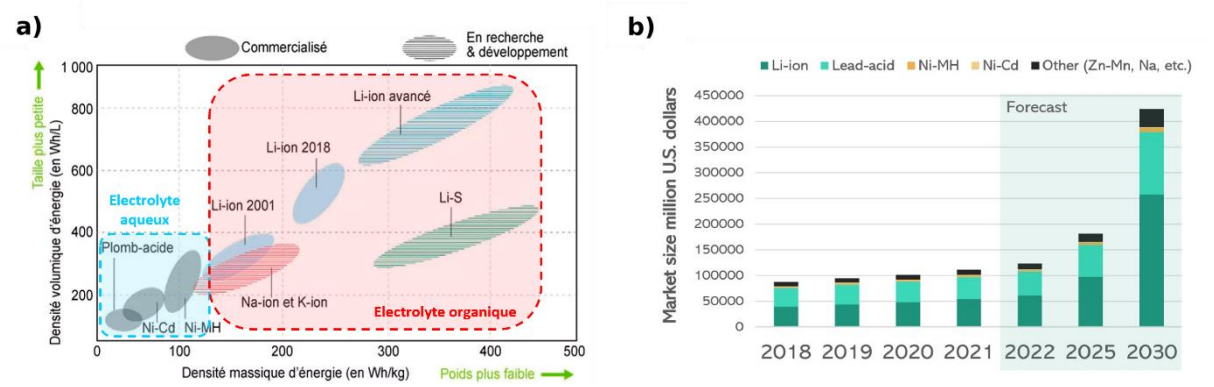


Figure I.2 *: a) Technologies d'accumulateurs selon leurs densités d'énergie volumique et massique (adapté de [19]). b) Marché mondial des batteries entre 2018 et 2030 en fonction des différentes technologies commercialisées (extrait de [20] et données de [21]).*

Les performances d'une batterie Li-ion dépendent fortement des matériaux actifs choisis pour les électrodes. Les plus couramment utilisés sont présentés dans le Tableau I.1. Les structures et les comportements électrochimiques des différents matériaux d'électrode positive sont présentés Figure I.3 [22]. Habituellement, les matériaux d'électrode positive sont enduits sur une feuille d'aluminium et, à l'électrode négative, sur une de cuivre [23].

Tableau I.1 *: Récapitulatif des matériaux couramment utilisés pour les batteries Li-ion et de leurs propriétés.*

Matériau	Type d'électrode	Potentiel (V vs. Li^+/Li)	Capacité spécifique ($mAh.g^{-1}$)	Structure cristallographique	Source
$LiCoO_2$ (LCO)	Positive	3,8-3,9	145	Lamellaire	[17,18,22]
$LiFePO_4$ (LFP)	Positive	3,5	170	Olivine	[23–25]
$LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$ (NCA)	Positive	3,7	200	Lamellaire	[22]
$LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O_2$ (NMC111)	Positive	3,7	160	Lamellaire	[22]
$LiMn_2O_4$ (LMO)	Positive	4,1	120	Spinelle	[22,23]
Graphite	Négative	0,1	372	Lamellaire	[22]
$Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO)	Négative	1,55	175	Spinelle	[22]

Si les performances d'une batterie Li-ion dépendent en grande partie des matériaux d'électrodes utilisés, elles ne peuvent être pleinement exploitées qu'en leur associant un électrolyte adapté. En plus de permettre la conduction ionique au sein du système, celui-ci doit également garantir la stabilité chimique et électrochimique du système. Contrairement aux technologies aqueuses présentées précédemment, un électrolyte organique est au cœur des batteries Li-ion. Sa formulation est un point clé pour obtenir des tensions de cellules supérieures à 3 V sans décomposition du solvant. La plupart des

électrolytes organiques sont composés d'un sel de lithium dans des mélanges de deux solvants ou plus, les compositions à solvant unique étant très rares [26].

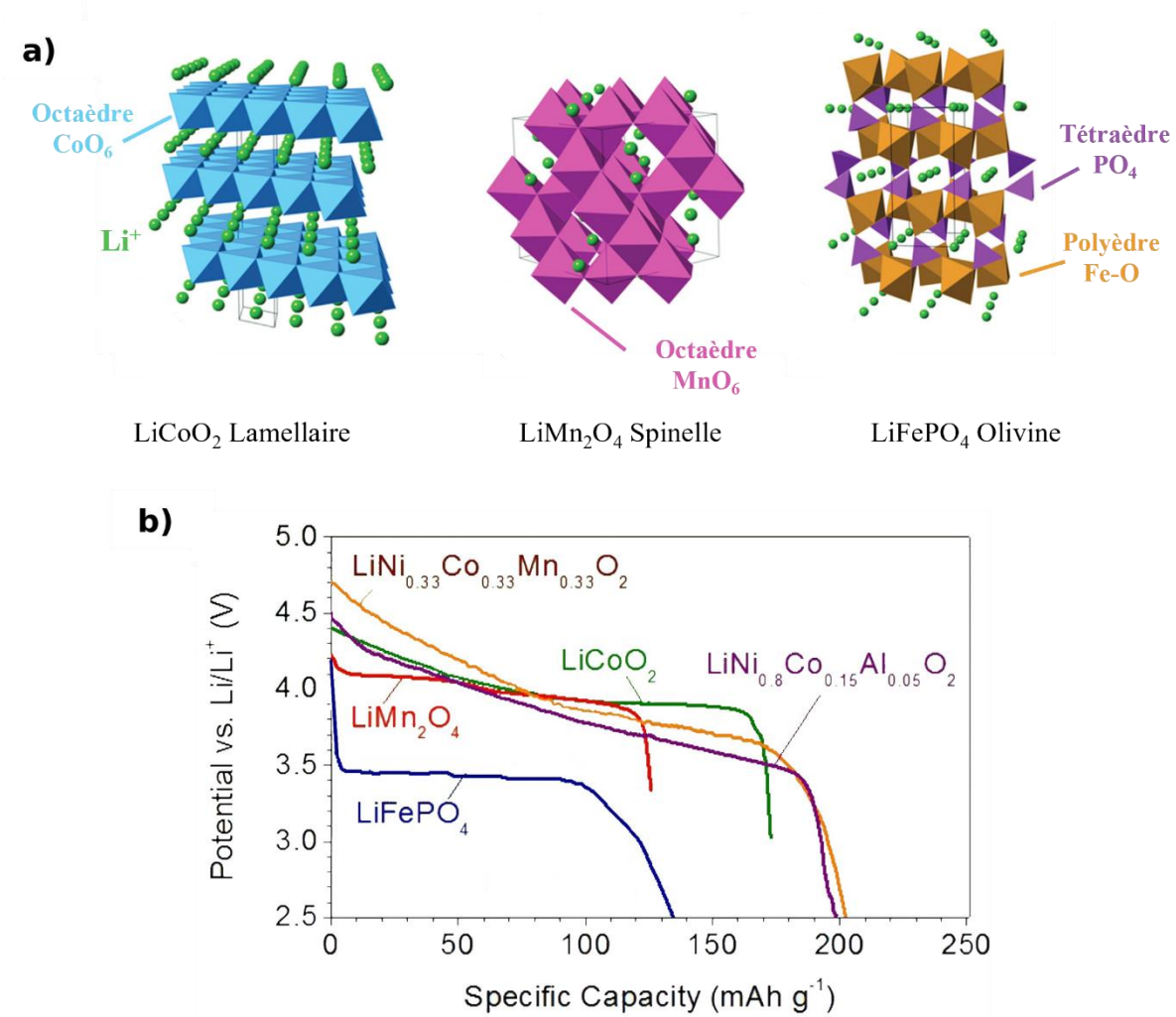


Figure I.3 *: a) Structures cristallographiques des matériaux d'électrode positive pour les batteries Li-ion. b) Profil en potentiel des différents matériaux d'électrodes positives citées dans le Tableau I.1 (extraits de [22]).*

Suite à de nombreuses exigences pour la formulation d'un électrolyte dans une batterie, un mélange de solvants aux propriétés physicochimiques très différentes est nécessaire pour remplir ce cahier des charges [26]. Un bon solvant d'électrolyte doit avoir les caractéristiques suivantes [26,27] :

- Dissoudre le sel de lithium.
- Avoir une faible viscosité pour favoriser la mobilité ionique.
- Avoir une grande fenêtre de stabilité électrochimique (ESW : Electrochemical Stability Window) et une grande stabilité thermique.
- Être inerte chimiquement vis-à-vis de tous les composants de la cellule (matériaux actifs et passifs).
- Contribuer à la formation d'une couche passivante d'interphase électrolyte solide (SEI) stable, isolante électronique mais hautement conductrice ionique, sur les deux électrodes, en particulier sur la négative.

Le choix du solvant est donc crucial notamment pour la formation de la SEI. En se réduisant sur l'électrode négative, les produits de décomposition forment un film protecteur, idéalement insoluble dans l'électrolyte et ayant une bonne adhésion à l'électrode, lors de la première charge. Cela empêche ainsi la poursuite de la dégradation de l'électrolyte et de l'électrode. Par conséquent, la capacité obtenue après le premier cycle est stable dans le temps ce qui conduit à de bonnes performances [13,26]. Les principaux solvants utilisés sont des carbonates ou des esters. Les plus couramment utilisés sont le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC), le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC) et le carbonate d'éthyle méthyle (EMC) [26].

A ces solvants sont ajoutés des sels de lithium qui doivent aussi remplir des critères bien précis [28]:

- Avoir une grande stabilité thermique et électrochimique (et stable lors de réactions thermiques induites avec le solvant).
- Se dissocier et se dissoudre totalement dans le solvant choisi.
- Présenter une forte conductivité ionique dans ce solvant pour composer l'électrolyte.
- Posséder un anion stable aux électrodes en oxydation et réduction et qui doit être inerte vis-à-vis des autres composants de la batterie.
- Être le moins toxique possible.

Selon la combinaison sel et solvants, les propriétés de l'électrolyte peuvent être fortement impactées. Un bon électrolyte doit avoir les qualités suivantes [13] :

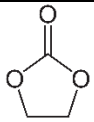
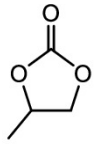
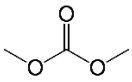
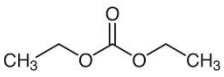
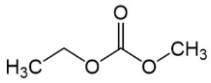
- Favoriser le transport ionique entre les électrodes.
- Être isolant électronique.
- Être stable chimiquement et électrochimiquement (ou l'être suite à la formation d'une bonne SEI par décomposition de ses composants).
- Se présenter sous une unique phase (pour éviter des changements structuraux induisant des variations de température, pression, etc).
- Avoir une mouillabilité élevée des composants passifs et actifs de la batterie.

Les sels utilisés sont par exemple le perchlorate de lithium ($LiClO_4$), le trifluoromethanesulfonate de lithium (LiOTf), l'hexafluoroarsenate de lithium ($LiAsF_6$), l'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$) et le tetrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$) [26]. Le bis(trifluoromethanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI) et ses dérivés sont de plus en plus utilisés dans les années 1990 après les premiers développements de la technologie Li-ion pour palier à la faible conductivité ionique de LiOTf, aux dangers liés à l'utilisation du $LiClO_4$, à la toxicité du $LiAsF_6$ et au $LiBF_4$ instable thermiquement [26]. Cette famille de sel est stable jusqu'au potentiel de 5 V vs Li^+/Li ce qui reste inférieur à celui du $LiPF_6$ et $LiBF_4$ mais présente l'avantage d'être plus sûre, plus conductrice et stable thermiquement [26]. Malgré cela, à cause de sa forte capacité à corroder l'aluminium, matériau classiquement utilisé comme collecteur de courant à l'électrode positive, le LiTFSI a été écarté. Le $LiPF_6$ s'est ainsi imposé comme le sel de référence pour la formulation d'électrolyte organique [26]. Sa stabilité lorsqu'il est dissout dans un mélange de carbonates peut atteindre 5,1 V vs Li^+/Li et ce sel présente un bon compromis entre une forte dissociation du sel en solution et une bonne mobilité ionique, deux propriétés pouvant être contradictoires [26]. Cependant, ce sel fluoré est instable thermiquement [29] et réactif en présence d'eau [30,31] ce qui implique de travailler en salle anhydre notamment.

I.3. Une limitation de la technologie Li-ion actuelle : la sécurité

Malgré leurs nombreux avantages en termes de densité énergétique et durée de vie, les batteries Li-ion présentent des risques de sécurité liés à la nature de leurs composants comme notamment les solvants organiques utilisés pour leurs électrolytes. Ces derniers, présentés dans la partie I.2, ont un point d'ébullition inférieur à 140°C (sauf pour EC et PC) [32] ce qui signifie qu'ils se transforment facilement en gaz lors de l'emballement thermique et vont ainsi conduire à l'explosion de la cellule qui voit sa température fortement augmenter. De plus, les points éclair sont inférieurs à 25°C pour DMC, DEC et EMC (Tableau I.2) ce qui fait d'eux des solvants hautement inflammables et susceptibles de réagir violemment en cas de dysfonctionnement de la batterie. Un des phénomènes les plus brutaux est l'emballement thermique, une réaction exothermique auto-entretenue qui peut être déclenchée par des causes diverses comme une surcharge, une décharge excessive, un court-circuit interne ou externe à la batterie, une surchauffe ou un endommagement mécanique [32,33].

Tableau I.2 *: Récapitulatif des différents solvants organiques utilisés dans les batteries Li-ion et leurs caractéristiques (source : Sigma-Aldrich).*

Solvant	Formule chimique	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Point d'ébullition (°C)	Point éclair (°C) (coupelle fermée)
Carbonate d'éthylène (EC)		88,06	243 – 244 (à 987 hPa)	143
Carbonate de propylène (PC)		102,09	242	135
Carbonate de diméthyle (DMC)		90,08	90	16
Carbonate de diéthyle (DEC)		118,13	125 – 126 (à 1013 hPa)	25
Carbonate d'éthyle méthyle (EMC)		104,1	101 (à 992 hPa)	22

Lors de l'emballement thermique, de nombreuses réactions ont lieu au sein de la cellule et notamment entre le solvant organique de l'électrolyte, les composants de la SEI et les matériaux d'électrodes [32,33]. Ces réactions libèrent une grande quantité de gaz dont la composition varie avec la technologie de batterie utilisée [32]. Les gaz produits sont : le monoxyde de carbone (CO), le méthane (CH_4), l'éthylène (C_2H_4), l'éthane (C_2H_6), le dihydrogène (H_2), le dioxygène (O_2) [32–34]. Par exemple, le méthane, le monoxyde de carbone et l'éthylène ont été identifiés dans une étude en quantité suffisante pour se situer dans leur plage d'explosivité [34]. Dans certains cas, de l'acide fluorhydrique (HF) (provenant de la décomposition du sel $LiPF_6$ fluoré) [33–35] et du cyanure d'hydrogène (HCN) (obtenu

par réaction avec NH_3 provenant de la décomposition de polyamide contenu dans l'aluminium laminé constituant l'emballage dans les cellules « pouch cell » de l'étude) [34], respectivement un acide très fort et un composé très toxique par inhalation d'après les données de l'INRS, ont aussi pu être détectés lors d'un emballement thermique.

II. Les batteries aqueuses à électrolyte dilué et surconcentré

II.1. L'eau comme solvant d'électrolyte

Face à ces problématiques de sécurité au sein des accumulateurs Li-ion, la technologie aqueuse est une alternative plus sûre et moins coûteuse, intrinsèquement mais également de par les coûts de production moindres car n'exigeant plus de travailler en conditions anhydres [11]. Un autre avantage non négligeable est la conductivité ionique de ces électrolytes pouvant être de l'ordre de 100 $mS.cm^{-1}$ ce qui est dix fois supérieur aux électrolytes organiques [36,37]. Cependant, l'eau présente une fenêtre de stabilité limitée par la thermodynamique à 1,23 V. Elle s'oxyde en dioxygène et se réduit en dihydrogène selon les réactions (I.4) et (I.5) en milieu acide [38] :

$$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2 \quad \text{(I.4)}$$

$$2H_2O \leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad \text{(I.5)}$$

Et en milieu basique, les réactions (I.6) et (I.7) [38] :

$$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2HO^- \quad \text{(I.6)}$$

$$4OH^- \leftrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^- \quad \text{(I.7)}$$

Ces réactions sont directement liées au pH de la solution comme illustré sur la Figure I.4 [38]. Par conséquent, selon le pH de la solution choisie, des électrodes peuvent être plus ou moins adéquates à la conception d'un prototype. La Figure I.4 [38] souligne notamment que le graphite, classiquement utilisé dans les accumulateurs Li-ion organiques, ne peut pas être employé pour la technologie aqueuse car il se situe très clairement hors de la fenêtre de stabilité de l'eau quel que soit le pH.

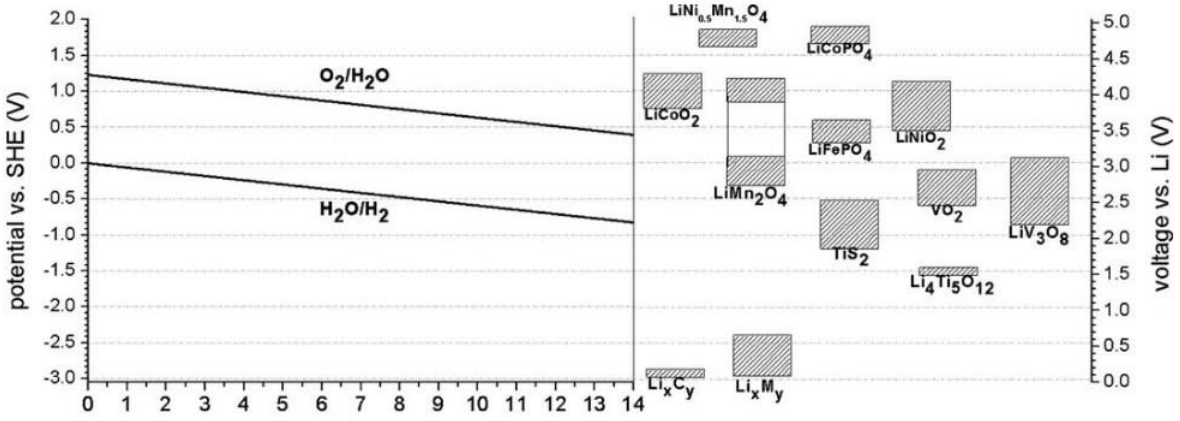


Figure I.4 *: Diagramme potentiel-pH de l'eau et exemple de matériaux actifs d'électrodes Li-ion (extrait de [38]).*

Ces équations d'électrolyse de l'eau soulignent aussi que la dégradation du solvant de l'électrolyte ici conduit majoritairement à la formation de gaz ne permettant pas de créer une SEI stable [39,40]. De plus, une autodécharge due aux réactions entre le matériau actif d'électrode et l'eau ajoute un autre inconvénient au développement d'électrolyte aqueux [36].

En 1994, motivé par les avantages de la technologie aqueuse vis-à-vis de l'organique, la première batterie Li-ion à base d'eau voit le jour [37]. Elle se compose d'une électrode positive de $LiMn_2O_4$, d'une négative de $VO_2(\beta)$ et d'un électrolyte à base de 5 $mol.L^{-1}$ de $LiNO_3$ et 0.001 $mol.L^{-1}$ de LiOH. Elle délivre une tension limitée de 1,5 V avec une capacité de 10 mAh. Le prototype obtenu présente une densité d'énergie plus intéressante que les technologies aqueuses sur le marché comme celles au plomb ou au nickel [37].

II.2. Les électrolytes surconcentrés : LiTFSI un sel de référence

La tension de la première cellule aqueuse reste cependant bien moindre par rapport à celle des cellules Li-ion conventionnelles utilisant le graphite comme anode (qui s'élève à 3,6 V [17,19]) à cause de la fenêtre de stabilité restreinte des électrolytes aqueux dits dilués. Face à ce constat, plusieurs optimisations de l'électrolyte ont été mises en œuvre pour conserver à la fois les avantages de l'utilisation de l'eau comme solvant mais aussi améliorer les performances de l'accumulateur en agrandissant la fenêtre de stabilité.

II.2.A. Le premier électrolyte de type "water-in-salt" à base de LiTFSI : une amélioration de la fenêtre de stabilité électrochimique

En 2015, le premier article présentant une nouvelle classe d'électrolyte appelé les « water-in-salt » (WiSE) est publié [40]. Un tel électrolyte est obtenu en dissolvant un sel, ici le LiTFSI, dans l'eau en très forte concentration de sorte à ce que la quantité de sel dépasse celle de l'eau en poids et en volume [40]. Pour ce sel, cela correspond à une concentration de 5 m (5 $mol.kg_{eau}^{-1}$). Dans de telles conditions, le comportement électrochimique de l'électrolyte s'éloigne des comportements déjà connus pour des solutions diluées (proche de 1 m) [13,40]. Dans la littérature, deux unités sont très utilisées : la molalité, en moles par kilogrammes de solvant ($mol.kg^{-1}$) noté m, et la molarité, en moles par litre de solution ($mol.L^{-1}$) noté M. La conversion en molalité sera effectuée dès que nécessaire dans la suite de ce chapitre.

Lors de l'apparition des WiSE, l'idée d'ajouter une grande quantité de sel dans un électrolyte n'est pas nouvelle. En effet, les pionniers des électrolytes surconcentrés, McKinnon et Dahn, ont présenté un électrolyte de $LiAsF_6$ saturé dans PC en 1985 [41]. Quelques années plus tard, en 1993, le concept de « polymer-in-salt » apparait avec des travaux sur les oxydes de polypropylène et de polyéthylène [42]. Le premier « solvent-in-salt » a été présenté en 2013 par Suo *et al.* pour un électrolyte organique de batterie Li-ion à base de LiTFSI et d'un mélange de solvants organiques 1,3-dioxolane: dimethoxyéthane (1:1 en volume) pour des applications pour la technologie lithium soufre [43]. Dans la configuration « solvent-in-salt », il a été possible d'atteindre un nombre de transfert du lithium de 0,73 contre 0,2 ou 0,4 pour les électrolytes dilués tout en permettant d'améliorer les performances en cyclage et la sécurité de la batterie [43].

La notion de nombre de transport est très importante pour un accumulateur électrochimique. Il quantifie la mobilité relative de chaque espèce au sein de l'électrolyte que ce soit le mouvement de l'ion uniquement ou d'un complexe ionique [13]. Ainsi, le nombre de transport de Li^+ est distinct de $[Li^+2X^-]^-$ et de $[2Li^+X^-]^+$ par exemple dans le cas d'un électrolyte non idéal où des paires d'ions ont tendance à se former. Sa valeur est bornée entre 0 et 1, la borne haute représentant l'idéal à atteindre pour l'ion Li^+ car cela signifierait qu'il aurait une forte mobilité. Par abus de langage, cette notion est parfois confondue avec le nombre de transfert qui n'est pas borné et peut même avoir une valeur négative car il

prend en compte aussi le mouvement des ions dans le sens opposé à celui que l'ion aurait dû avoir au regard de sa charge, donc sous l'influence d'un champ électrique [13]. En effet, il prend aussi en compte le déplacement des espèces sous forme d'agrégat ionique avec l'anion X^- comme $[2Li^+X^-]^+$ qui se déplace dans le même sens que Li^+ et $[Li^+2X^-]^-$ dans le sens inverse. Le nombre de transfert de Li^+ contient donc trois contributions : le nombre de transport de Li^+ parfaitement solvaté et celui de $[2Li^+X^-]^+$ et enfin celui de $[Li^+2X^-]^-$ par exemple [13]. Par conséquent, le nombre de transfert est plus représentatif de la chimie d'une cellule de batterie car il permet de savoir combien de moles de lithium sont déplacées et dans quel sens. Dans le cas d'une solution idéale, le nombre de transport et de transfert sont égaux car l'ion Li^+ et son anion sont parfaitement dissociés et peuvent se mouvoir parfaitement indépendamment l'un de l'autre [13]. De plus, le gradient de concentration des ions Li^+ entre les électrodes peut conduire à une surtension s'opposant à la tension de la cellule si sa mobilité est limitée [44]. Plus le nombre de transport de Li^+ est élevé, plus la surtension due à la concentration dans une cellule complète est limitée [45]. Par conséquent, les travaux sur les « solvent-in-salt » présentent une véritable avancée pour les électrolytes liquides organiques en alliant amélioration des caractéristiques physicochimiques et des performances électrochimiques.

De même, les électrolytes de type WiSE représentent un réel intérêt pour la technologie aqueuse. Le choix du sel est guidé par la grande solubilité du LiTFSI dans l'eau. Comme la quantité de sel est très importante et impacte fortement le volume de la solution, dans la littérature, l'unité la plus utilisée est la molalité (m en $mol.kg_{eau}^{-1}$) plutôt que la molarité (M en $mol.L_{solution}^{-1}$) classiquement utilisée pour les solutions diluées. L'ajout en très forte concentration de LiTFSI a permis d'augmenter considérablement la fenêtre de stabilité des électrolytes. La valeur de 1,23 V imposée par l'électrolyse de l'eau est dépassée pour atteindre 3,0 V à 21 m pour une mesure sur acier inoxydable par Suo *et al.* (Figure I.5) [40].

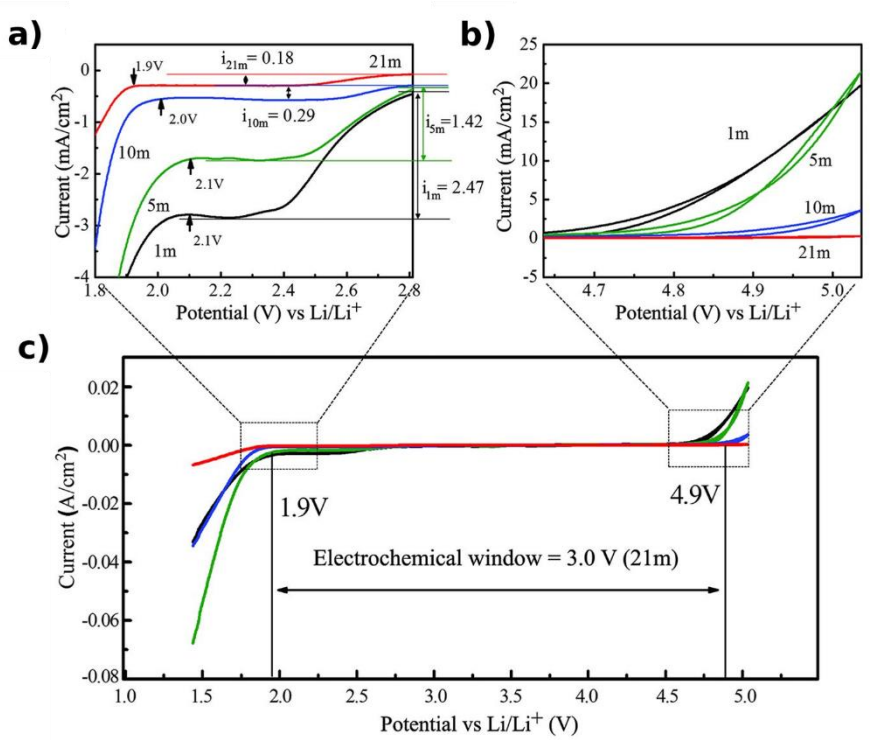


Figure I.5 *: La fenêtre de stabilité mesurée sur acier inoxydable à 10 $mV.s^{-1}$ en fonction de la concentration en LiTFSI avec un zoom en a) réduction et b) en oxydation avec la courbe globale en c) (extrait de [40]).*

Un premier processus de réduction avant celui de l'eau a lieu vers 2,8 V *vs.* Li^+/Li. Il a été attribué à la réduction de l'anion. Le courant mesuré diminue nettement avec l'augmentation de la fenêtre de stabilité ce qui a conduit Suo *et al.* à en déduire la formation d'une couche de passivation qui permet ainsi de repousser le potentiel de dégagement du dihydrogène de 2,63 V pour une concentration de 1 m à 1,90 V *vs.* Li^+/Li pour 21 m [40]. En ce qui concerne l'oxydation de l'eau, un décalage net de ce potentiel vers des valeurs plus élevées est observé sans qu'une couche de passivation ne semble présente. La principale explication avancée correspond à une diminution de la réactivité de l'eau en saturant la surface de l'électrode (couche de Helmholtz) par des ions $TFSI^-$ en augmentant la concentration en sel [40,46]. Cette observation a été confirmée par une étude postérieure par Coustan *et al.* sur l'impact de l'augmentation de la quantité de sel dans l'eau sur la fenêtre de stabilité électrochimique pour d'autres matériaux d'étude comme le platine, très bon catalyseur de l'électrolyse de l'eau [46], l'or et le carbone vitreux, tous deux moins actifs vis-à-vis de ces réactions. Les résultats sont présentés Figure I.6 accompagnés d'une illustration de l'impact de la concentration sur l'environnement moléculaire à la surface de l'électrode [46].

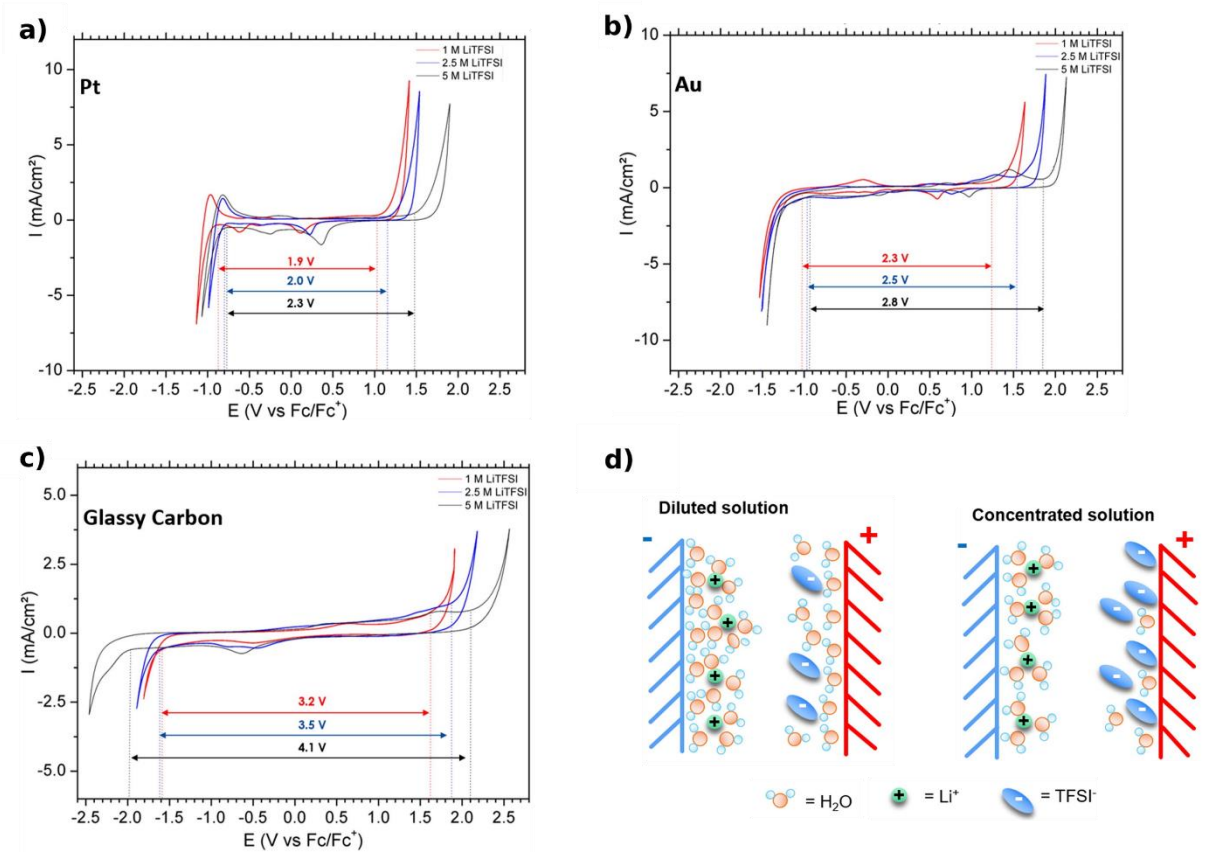


Figure I.6 *: Fenêtre de stabilité électrochimique mesurée sur a) platine, b) or et c) carbone vitreux (GC) à 100 mV/s en fonction de la concentration en LiTFSI (vs. Fc^+/Fc correspondant au couple ferrocène/ferrocénium). d) Schéma représentant l'environnement ionique proche de la surface de l'électrode sous l'effet d'un champ électrique pour une solution diluée et surconcentrée (extraits de [46]). Les concentrations 1 M, 2,5 M et 5 M correspondent environ à 1 m, 4,3 m et 20 m respectivement.*

Le substrat de mesure de la fenêtre de stabilité électrochimique influence très fortement les valeurs obtenues. En effet, comme le platine est un bon catalyseur des réactions d'électrolyse de l'eau, sur ce matériau, la valeur de la fenêtre de stabilité est plus faible que sur l'or et le carbone vitreux (GC). Cependant un net impact de la concentration est visible sur l'oxydation de l'eau plus que sur sa réduction pour le platine comme pour l'or [46]. Plus la concentration augmente, plus le potentiel de dégagement du dioxygène augmente due à une augmentation de la surtension d'activation pour le couple O_2/H_2O. Seul sur le GC, un impact est notable pour le potentiel de dégagement de dihydrogène. Selon l'électrode

choisie, la fenêtre de stabilité s'étend de 1,9 V pour LiTFSI 1 m à 2,3 V pour LiTFSI 20 m sur platine, de 2,3 V à 2,8 V sur l'or et de 3,2 V à 4,1 V sur carbone vitreux [46]. Les conclusions sur l'impact de l'utilisation du sel LiTFSI en très grande quantité dans l'eau sont en accord avec les premières observations faites sur l'acier inoxydable.

Face à cet intérêt d'utiliser les électrolytes de type WiSE, le premier prototype réalisé à partir de LiTFSI 21 m s'est aussi montré très prometteur. Avec $LiMn_2O_4$ comme électrode positive et Mo_6S_8 à la négative, à 0,15 C, pour 100 cycles, la rétention de capacité s'élève à 68% contre 78% pour 1000 cycles à 4,5 C (Figure I.7). Dans les deux régimes, une efficacité coulombique proche de 100% est observée pour une tension de cellule de 2,3 V [40].

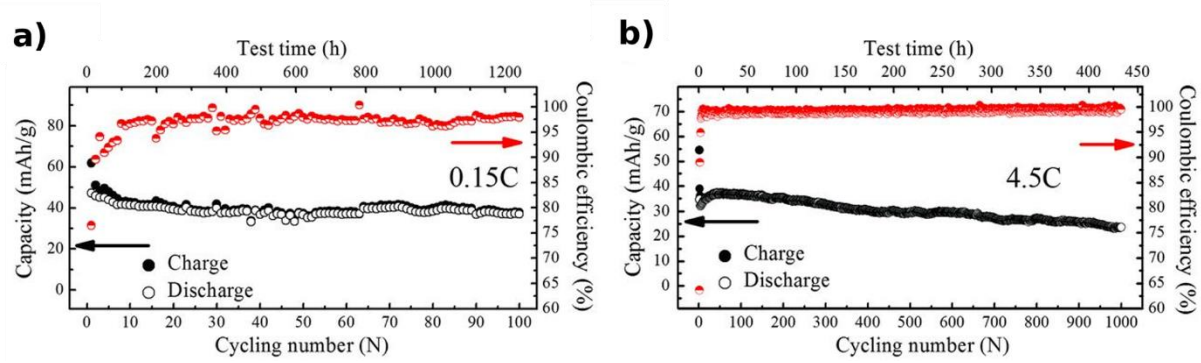


***Figure I.7** : Capacité et efficacité coulombique en fonction du cyclage pour 2 régimes différents a) 0,15 C et b) 4,5 C pour un prototype aqueux composé de $LiMn_2O_4$ et Mo_6S_8 et à base de LiTFSI 21 m (extrait de [40]).*

Des études sur un prototype à base de LFP et Mo_6S_8 avec un électrolyte composé de LiTFSI 21 m sont venues compléter ces travaux pour présenter un accumulateur plus sûr, moins cher et plus respectueux de l'environnement que le prototype proposé en 2015 par la même équipe. Il a pu atteindre plus de 1000 cycles à 1C avec une haute efficacité coulombique (supérieure à 99%), une faible autodécharge et une grande plage de température de fonctionnement (entre -22°C et 55°C) [47].

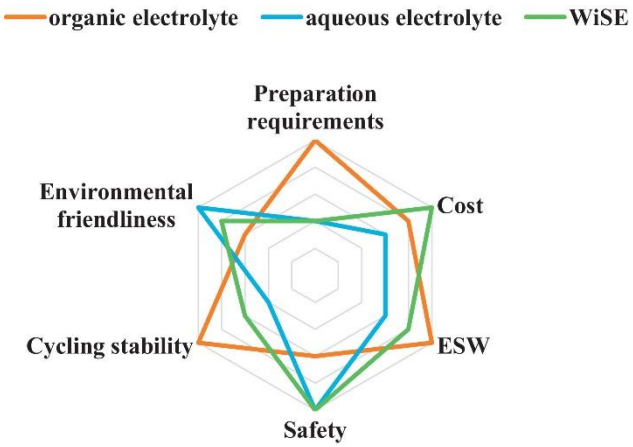


***Figure I.8** : Comparaison entre les électrolytes organiques, les électrolytes aqueux dilués et ceux de type WiSE (extrait de [11]).*

Cette preuve de concept a déclenché un réel engouement pour le développement et la compréhension des électrolytes aqueux surconcentrés. Bien que leur tenue en cyclage et leur fenêtre de stabilité soient moindres par rapport à un électrolyte organique, ce type d'électrolyte est plus respectueux de l'environnement et plus sûr. Un point important à souligner reste la hausse du prix d'un prototype à électrolyte aqueux de type WiSE à base de LiTFSI par rapport à un électrolyte dilué. En effet, l'utilisation de sel en grande quantité peut conduire à une augmentation du coût non négligeable par

rapport à un électrolyte dilué jusqu'à possiblement dépasser le prix d'un électrolyte organique comme présenté Figure I.8 [11,48].

II.2.B. LiTFSI : une capacité à modifier les interactions entre les ions

Le sel de LiTFSI présente de nombreux atouts pouvant justifier l'intérêt qu'il a suscité pour les électrolytes de type WiSE. La structure de son anion $TFSI^-$, de formule chimique $[N(SO_2CF_3)_2]^-$, possède une charge négative fortement délocalisée. Sa structure, explicitée Figure I.9, permet que la charge soit portée par cinq atomes : les quatre oxygènes et l'atome d'azote [49]. Cela implique une faible coordination [49] et donc une facilité du sel à se dissocier dans un solvant polaire comme l'eau [50]. De plus l'anion $TFSI^-$ présente de nombreux sites de coordination grâce à sa flexibilité due à la mobilité mécanique autour des liaisons S–N [49,51].

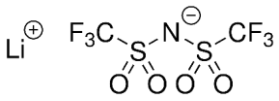


Figure I.9 *: Formule chimique du sel de LiTFSI.*

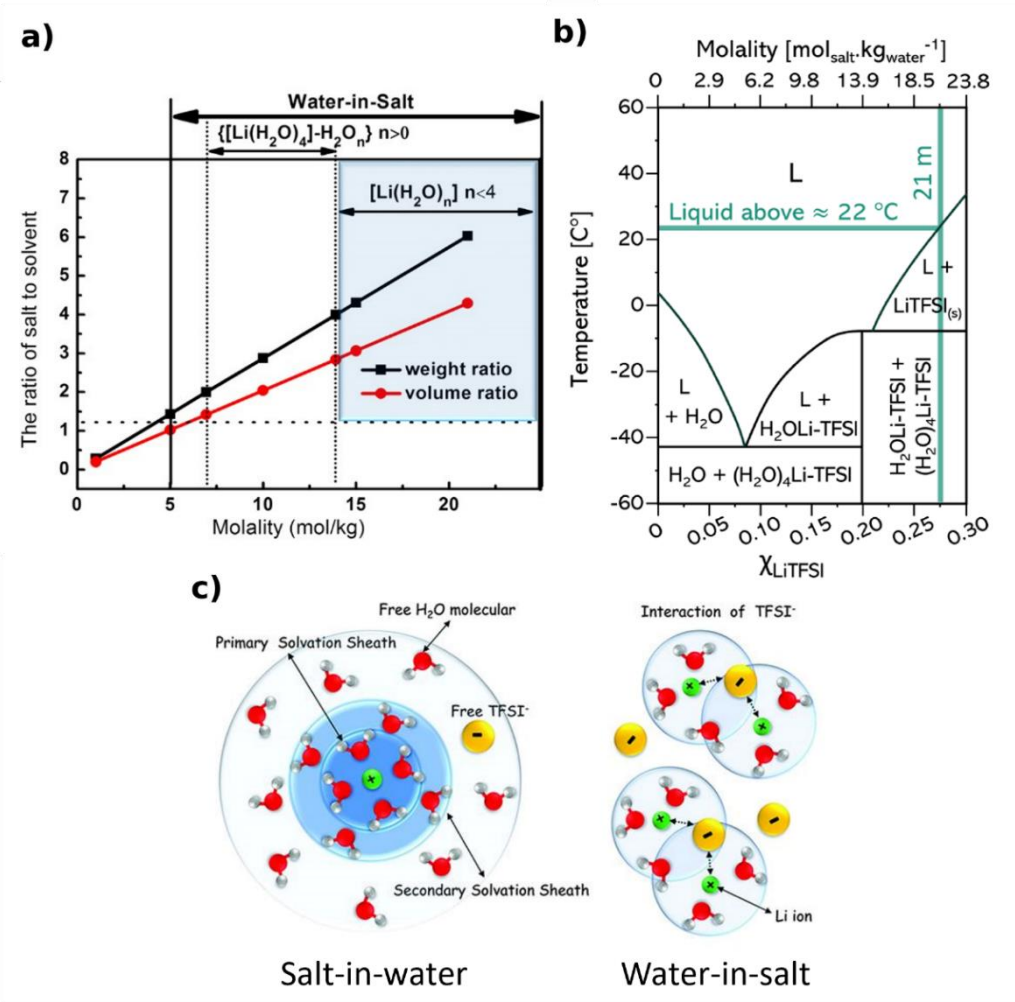


Figure I.10 *: a) Evolution du rapport en masse et en volume de LiTFSI par rapport à l'eau en fonction de la molalité (extrait de [40]). b) Diagramme de phase liquide-solide du système binaire LiTFSI-H_2O (extrait de [20]). c) Schéma de l'évolution de la sphère de solvatation du Li^+ en fonction de la concentration (extrait de [40]).*

Son utilisation en grande quantité dans les électrolytes de type WiSE induit une modification de la structure de solvatation. En effet, pour une faible concentration en sel, entre 0 et 5 m, le cation Li^+ est entouré de quatre molécules d'eau [40,52]. Cependant, lorsque la concentration en sel croit, le nombre de molécules d'eau disponible diminue conduisant à la formation de l'espèce chargée $[Li(H_2O)_n]^+$ avec n<4 comme l'indique la Figure I.10 a) [40]. Cela implique une diminution du nombre de molécules d'eau entourant les ions au sein de la solution et donc à de plus nombreuses interactions entre les anions $TFSI^-$ et entre les deux ions composant le sel [53]. Une variation de la sphère de solvatation peut donc être observée pour une concentration supérieure à 5 m et plus drastiquement dès 10 m [40]. Les ions $TFSI^-$ peuvent rentrer dans la sphère de solvatation des cations Li^+ en partageant des molécules de solvant (distance entre ions proche de 0,2 nm [13]): ce sont des paires d'ions de contact [40,54]. Ce phénomène est illustré Figure I.10 c) avec notamment les deux configurations extrêmes, très dilué proche de 1 m et WiSE à 21 m [40]. Cette variation de la sphère de solvatation implique notamment des changements de phase à de haute température comme une solidification partielle de la solution à 21 m en dessous de 22°C comme indiqué Figure I.10 b) [20,55].

II.2.C. LiTFSI : des propriétés de transport ionique remarquables

L'approche consistant à surconcentrer un électrolyte revient à ajouter une grande quantité de sel pour valoriser d'autres propriétés clés (comme la fenêtre de stabilité, la limitation des problématiques d'inflammabilité, etc) au détriment de la conductivité ionique. Cette méthode est un écart à la doctrine anciennement utilisée qui vise à privilégier la conductivité ionique avant tout [13]. En effet, la quantité élevée en sel des WiSE impacte fortement ses propriétés de transport ionique.

Les électrolytes WiSE à base de LiTFSI présentent un maximum de conductivité à environ 50 $mS.cm^{-1}$ [20,50,56,57] pour 5 m comme indiqué sur la Figure I.11 a) tirée des travaux de Zhang *et al.* [56]. A 20 m, elle atteint 9,6 $mS.cm^{-1}$ ce qui reste proche d'un électrolyte organique [58]. Par exemple pour $LiPF_6$ 1 M EC:DEC (3:7 wt%), elle est d'environ 5 $mS.cm^{-1}$ [59]. La viscosité de la solution étudiée est aussi dépendante de la concentration. Elle augmente exponentiellement jusqu'à être, à 20 m, 40 fois supérieure à celle à 1 m [20,50,56,57] comme le montre la Figure I.11 b) [56].

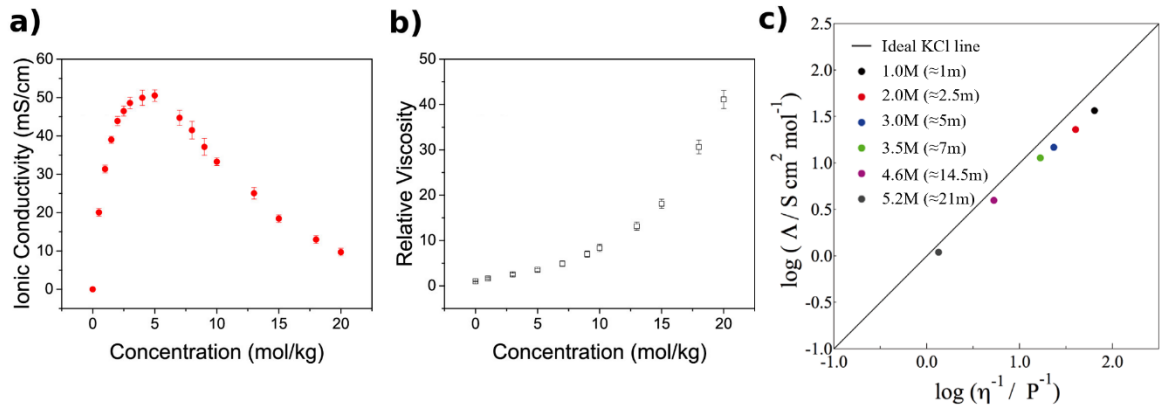


Figure I.11 *: Evolution de a) la conductivité et b) de la viscosité en fonction de la concentration en LiTFSI (extrait de [56]). c) Diagramme de Walden en fonction de la concentration en LiTFSI à 25°C (extrait de [60]).*

De plus, la conductivité ionique et la viscosité sont liées par une relation de proportionnalité permettant de tracer le diagramme de Walden Figure I.11 c) [60]. En se basant sur la loi de Walden [61],

le tracé de la conductivité molaire (Λ en S.cm².mol^{-1}) en fonction de la fluidité (l'inverse de la viscosité η en Poise (P)) ($\Lambda\eta^{\alpha} = constante$) permet de déduire des informations sur la mobilité ionique. Il convient en effet de comparer la position des points obtenus par rapport à la diagonale représentant l'électrolyte de chlorure de potassium (KCl) dilué considéré comme l'idéal de dissociation des ions. Dans le cas des électrolytes à base de LiTFSI, les données se rapprochent de cette idéalité lorsque la concentration augmente [20,60]. Cela indique une meilleure dissociation des ions mais ne contredit pas la possibilité de contact entre les ions solvatés due à la forte concentration. Cela va de pair avec l'évolution d'une structure locale se modifiant progressivement et impactant aussi le mode de conduction ionique [60].

La mobilité des ions peut aussi être évaluée en mesurant les coefficients d'autodiffusion des différentes espèces dans l'électrolyte par Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN) par gradient de champ pulsé (Pulsed Field Gradient) des noyaux ^{1}H pour H_2O, ^{7}Li pour Li^+ et ^{19}F pour $TFSI^-$. La Figure I.12 a) présente les valeurs obtenues suites aux mesures par RMN obtenues par Han *et al.*. La Figure I.12 b) expose les ratios entre les coefficients d'autodiffusion de ces différentes espèces pour comparer les mobilités entre elles [62]. Quelle que soit la concentration, l'eau diffuse le plus, suivie par Li^+ puis $TFSI^-$ [62]. Une forte baisse de la diffusion est observée avec l'augmentation de la concentration [20,62,63]. Le ratio des coefficients d'autodiffusion entre les deux ions augmente au fur et à mesure que la molalité croît, indiquant une forte modification de la sphère de solvatation de Li^+ à cause de $TFSI^-$. De plus, le ratio entre les coefficients de Li^+ et H_2O diminue légèrement avec la concentration ce qui démontre une immobilisation de l'eau et suggère la présence de deux types d'eau : une immobilisée avec $TFSI^-$ et une autre liée au Li^+ mobile [62].

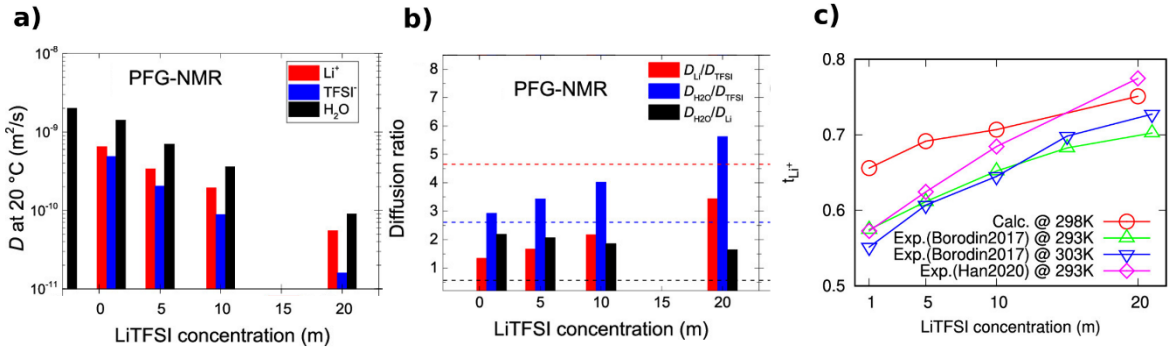


***Figure I.12** : a) Coefficients d'autodiffusion de Li^+, $TFSI^-$ et de H_2O obtenus par RMN-PFG entre 1 m et 20 m de LiTFSI et b) les ratios obtenus pour les données issues de cette mesure (extrait de [62]). c) Nombre de transfert mesuré expérimentalement et modélisé pour Li^+ en fonction de la concentration en LiTFSI (extrait de [63]).*

A partir de ces valeurs des coefficients d'autodiffusion, il est possible d'estimer le nombre de transfert avec la formule suivante [57,64] :

$$t_+ = \frac{D_+}{D_+ + D_-} \tag{I.8}$$

avec D_+ le coefficient d'autodiffusion du cation et D_- celui de l'anion.

En approximant le coefficient d'autodiffusion des espèces contenant du lithium à celui du Li^+ (paires d'ions négligées), la Figure I.12 c) peut être obtenue [63]. Dans ce cas, la corrélation entre les ions est complètement négligée. Pour contrer cela, par simulation moléculaire dynamique, Li *et al.* ont calculé le nombre de transfert en s'affranchissant de ces corrélations, c'est-à-dire le nombre de transport [57]. Les différentes valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau I.3.

Tableau I.3 *: Valeurs calculées selon les modèles de Li et al. [57] avec $t_+^{correlation}$ le nombre de transport et t_+ le nombre de transfert.*

Molalité (mol.kg^{-1})	$t_+^{correlation}$	t_+
0,3	0,495	0,55
3,5	0,449	0,56
7,0	0,300	0,59
12,0	0,256	0,59
15,0	0,230	0,61
20,0	0,223	0,64

Le Tableau I.3 ainsi que la Figure I.12 c) mettent en avant la capacité des électrolytes à base de LiTFSI à avoir des nombres de transferts très élevés pour des électrolytes liquides allant jusqu'à 0,7 [20,54,62,63]. De plus, le nombre de transport est dans ce cas inférieur au nombre de transfert à forte concentration car les interactions entre Li^+ et $TFSI^-$ sont grandes, induisant des corrélations entre les diffusions des ions non négligeables. Seule la concentration de 0,3 m conduit à un nombre de transport proche du nombre de transfert, la solution étant fortement diluée [57].

II.2.D. LiTFSI : un effet structurant indispensable aux électrolytes WiSE

L'analyse du transport ionique au sein des solutions de LiTFSI présage la formation d'une structure bien précise. De nombreuses études combinant des mesures expériementales et de la simulation moléculaire dynamique ont permis de faire le lien entre les propriétés physicochimiques de ces électrolytes et leur structure.

Comme la définition même d'un électrolyte WiSE implique de diminuer la quantité d'eau, les ions se retrouvent en contact sous forme de paires d'ions et d'aggrégats ioniques. Cette proximité entre les ions peut être mise en évidence par diverses techniques : par le décalage du déplacement chimique en RMN [53], par déconvolution de la bande due à l'élongation des liaisons S–N au sein des anions $TFSI^-$ par infrarouge entre 0 m et 21 m [54], par spectroscopie Raman et l'évolution des bandes associées aux ions [60,65] ou encore en combinant cette méthode aux données RMN [40].

L'exemple de la déconvolution des bandes Raman dues aux $TFSI^-$ est présenté Figure I.13 tirée des travaux de Tsurumura *et al.* [60] et Watanabe *et al.* [65]. La bande de vibration de pliage des groupements CF_3 couplée avec la vibration d'élongation symétrique des liaisons S–N–S des ions $TFSI^-$ se situe entre 720 et 770 cm^{-1}. Son intensité augmente linéairement jusqu'à 5 m révélant une modification de l'environnement des anions. A faible concentration, les anions sont parfaitement solvatés sans présenter d'interactions avec les ions Li^+. A partir de 7 m, un décalage vers les nombres d'onde élevés est observé avec l'augmentation de la concentration. Le même comportement a été constaté sur la bande liée aux liaisons S=O située entre 1110 cm^1 et 1160 cm^1 [60]. A partir de cette concentration, des complexes ioniques se forment. Par un ajustement des données avec trois fonctions de distribution, l'évolution des différentes populations peut être obtenue. Les paires d'ions représentent les groupements $[Li(TFSI)(H_2O)_3]$ [60,65], avec un seul $TFSI^-$ dans la sphère de solvatation du Li^+, et les agrégats impliquent des structures plus complexes comme deux $TFSI^-$ pour un Li^+ sous la forme $[Li(TFSI)(H_2O)_2]^-$ [60] ou de groupements $[Li_p(TFSI)_q]^{(p-q)+}$ où q>2 [65]. Ainsi une structure est clairement détectée par cette technique et souligne la présence de groupement d'ions.

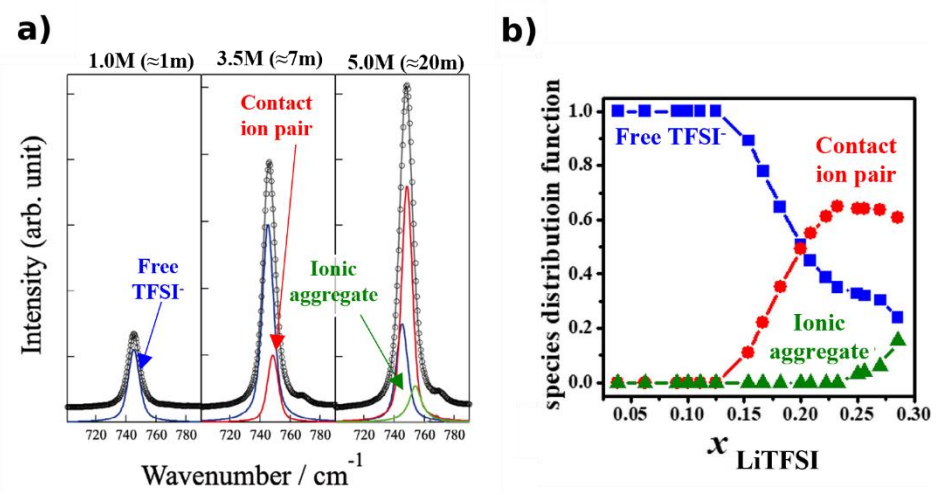


Figure I.13 *: a) Déconvolution de la bande de pliage des groupements CF_3 couplée avec la vibration d'élongation symétrique des liaisons S–N–S des ions $TFSI^-$ en trois populations en fonction de la concentration en sel : en bleu les anions libres, en rouge les paires d'ions et en vert les agrégats ioniques (extrait de [60]). b) Evolution des différentes populations en fonction de la concentration (extrait de [65]).*

Ce rapprochement entre les ions a aussi été prouvé par des analyses en fonction de la concentration par diffusion des rayons X aux petits angles (Small-Angle X-ray Scattering : SAXS). Par exemple, Liu *et al.* ont montré une diminution de la distance entre deux $TFSI^-$ solvatés avec l'augmentation de la concentration jusqu'à ce que cette structure disparaisse [66]. En effet, à faible concentration, l'eau étant présente en quantité suffisante, les ions sont parfaitement solvatés mais, à mesure que la concentration augmente, cette structure disparait pour créer des paires d'ions et des agrégats ioniques. De plus, dès 2 m, une seconde structure apparait mettant en exergue la formation d'un réseau d'ions dus aux $TFSI^-$ très proches les uns des autres. Au sein de ce réseau d'anions, des ions Li^+ et des molécules d'eau sont intercalés entre eux [66]. Ainsi, des canaux ioniques et d'autres composés d'eau et Li^+ solvatés cohabitent à forte concentration. Cette étude a permis de conduire au schéma présenté Figure I.14 a).

L'utilisation de la simulation moléculaire dynamique, couplée aux diverses caractérisations physicochimiques des électrolytes WiSE à base de LiTFSI dans les travaux de Liu *et al.*, a permis d'obtenir des modèles en trois dimensions des structures formées selon la concentration. Un exemple est présenté Figure I.14 c) accompagné de l'évolution de la fraction d'ions solvatés par l'eau ou sous forme d'agrégats ioniques en Figure I.14 b), déduits de l'accord entre les modélisations et les mesures SAXS [67].

La modélisation a permis de confirmer cette structure présentant des hétérogénéites à l'échelle moléculaire. Elle se compose de canaux ioniques constitués principalement de $TFSI^-$ et Li^+ avec de l'eau intercalée et de canaux d'eau participant principalement à la conduction des ions Li^+ [20,52,54,57,62,63,67–70]. En effet, les ions $TFSI^-$ se retrouvent fortement immobilisés au sein des canaux et la mobilité de Li^+ reste bien moindre au sein des canaux ioniques que dans les canaux d'eau [52,54,68]. Cela implique donc un nombre de transfert qui augmente avec la concentration en sel [54,57,63]. De plus, un changement de mode de transport au sein de la solution est supposé. Il passerait ainsi d'une conduction ionique véhiculaire (mode de conduction lié à Li^+ accompagné de sa sphère de solvatation) à une conduction par saut de Li^+ au sein des canaux ioniques [63,70]. Ainsi, deux types de molécules d'eau sont présentes : celles impliquées dans les canaux d'eau au sein de la sphère de solvatation des ions Li^+ et celle en lien avec le réseau de $TFSI^-$ [62,68]. Ce constat rejoint les déductions

qui ont pu être faites par RMN [62]. Cette structure présente un comportement dynamique. En effet, chaque domaine présente une durée de vie qui varie et qui augmente avec la concentration en sel (340 ps pour 10 m et 550 ps à 20 m) [20].

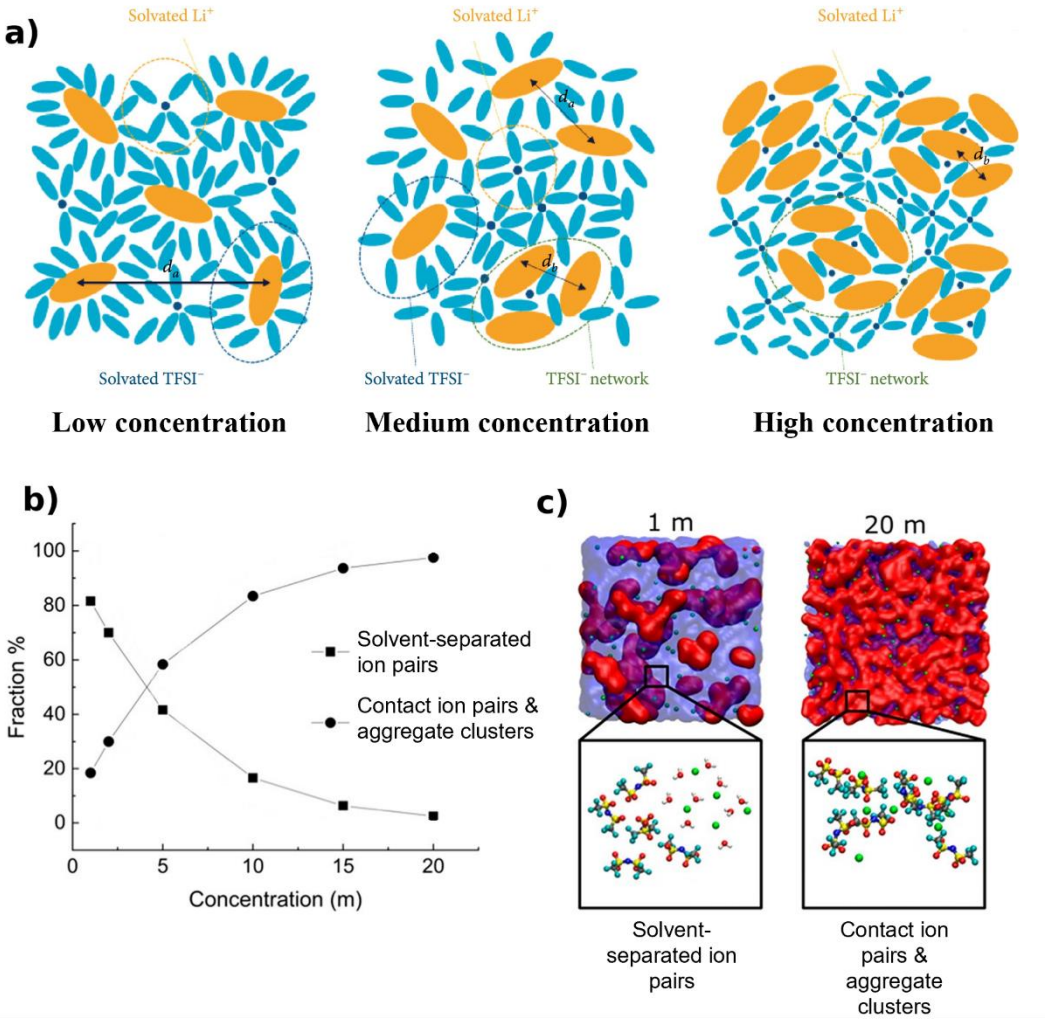


Figure I.14 *: a) Représentation schématique de la structure de solvatation des ions déduites des mesures SAXS avec les ions TFSI⁻ en jaune, Li^+ en bleu foncé et l'eau en bleu (extrait de [66]). b) Evolution de la proportion d'ions solvatés et sous forme de paires d'ions et agrégats en fonction de la concentration (extrait de [67]). c) Clichés des simulations pour montrer l'évolution des structures présentées en b) (extrait de [67]).*

II.2.E. LiTFSI : un modificateur de l'environnement des molécules d'eau

La structure des électrolytes à base de LiTFSI permet d'expliquer les propriétés si particulières de ce sel mais aussi présente un impact non négligeable sur l'environnement des molécules d'eau. Ce dernier peut notamment être sondé par spectroscopie Raman ou infrarouge (IR) à transformée de Fourier (FTIR), toutes deux très adaptées à l'étude des solutions aqueuses. Pour ces deux techniques, l'eau présente des bandes caractéristiques qui ne se recouvrent pas avec celles dues au LiTFSI. Par exemple, avec la spectroscopie IR, deux bandes évoluent avec la concentration en sel: la bande de pliage de la molécule d'eau (entre 1560 et 1740 cm^{-1}) et celle de l'élongation des liaisons OH (entre 2800 et 3700 cm^{-1}) [71]. Leur évolution en fonction de la concentration en LiTFSI est représentée Figure I.15 a) et b) respectivement [72]. La bande de pliage, présentant une intensité faible et un grand étalement en

nombre d'onde, gagne en intensité et s'affine progressivement avec l'ajout de LiTFSI [72,73]. La bande d'élongation des liaisons OH, très sensible aux liaisons hydrogènes avec les molécules qui l'entoure, se décale vers les nombres d'onde élevés, synonyme d'une réduction du nombre de liaisons hydrogène que la molécule d'eau réalise avec son environnement. Cela indique donc l'existence d'une population dite d'eau libre, coupée d'interactions avec d'autres molécules d'eau, de plus en plus présente avec l'augmentation de la concentration en sel [53,72–75].

Les mêmes observations peuvent être réalisées par spectroscopie Raman : le réseau de liaisons hydrogène entre molécules d'eau est progressivement brisé par l'ajout de LiTFSI. A très forte concentration (21 m), le pic résultant est attribué aux molécules complètement libres de liaisons hydrogène en solution et liées au Li^+ [60]. Un exemple de spectre Raman est présenté Figure I.15 c) [60]. Les résultats obtenus pour ces deux techniques complémentaires sont en bonne adéquation [75].

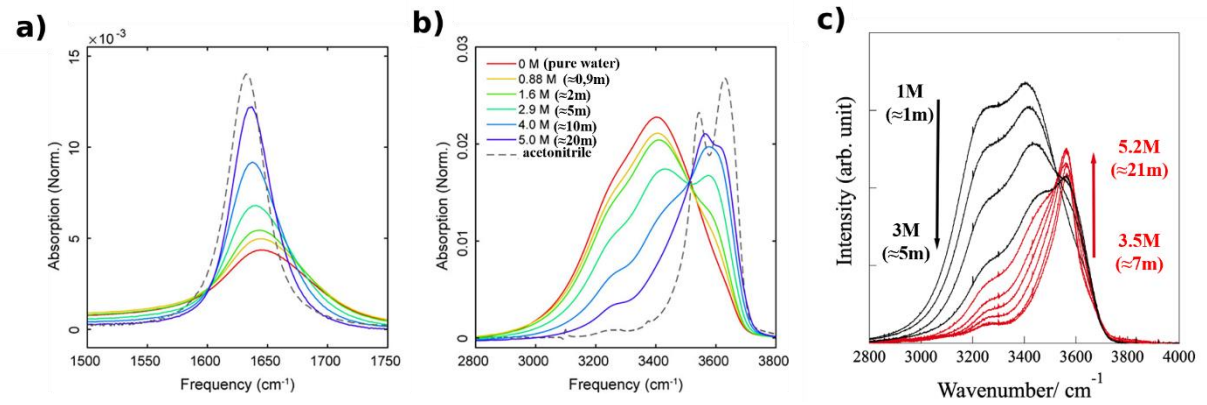


***Figure I.15** : Spectres FTIR pour a) la bande de pliage de la molécule d'eau et b) la bande d'élongation OH de l'eau en fonction de la concentration en LiTFSI. La ligne en pointillé noir représente la solution 1% molaire d'eau dans l'acétonitrile. Les spectres sont normalisés par la concentration en eau (extrait de [72]). c) Spectres Raman de la bande d'élongation OH de l'eau en fonction de la concentration en LiTFSI (extrait de [60]).*

Une étude par RMN du noyau ^1H au sein des solutions de LiTFSI a mis en lumière une diminution du déplacement chimique. Ainsi, une réduction de la densité électronique dans l'environnement des molécules d'eau est observée. La liaison OH se renforce donc ce qui est synonyme d'une diminution du réseau de liaisons hydrogène. Cette analyse est donc en accord avec les mesures faites par spectroscopie IR ou Raman [53].

Cette capacité à couper les liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau peut ainsi expliquer la faible réactivité des molécules d'eau vis-à-vis de l'électrolyse de l'eau dans les électrolytes WiSE [53].

II.2.F. LiTFSI : un sel permettant de former une couche de passivation de type SEI en milieu aqueux

Comme présenté dans la section II.1, la formation d'une SEI est rarement associée au milieu aqueux en l'absence de produits de dégradation de l'eau pouvant la former. Cependant, dans la toute première publication sur les électrolytes WiSE par Suo *et al.* en 2015, la possibilité de son existence a été soulevée au regard de l'abaissement en potentiel des phénomènes de réduction de l'eau [40]. Avec la réalisation de leur second prototype à base de LFP, leur étude a montré la formation d'une SEI. Elle a pu être détectée lors de la réalisation de voltampérométries cycliques (CV) de leur électrode négative de Mo_6S_8 mais aussi en cellule complète lors de l'acquisition des profils de charge et décharge (à 0,2C) avec LiTFSI 21 m. Cette SEI a un très bon effet protecteur après une dizaine de cycles de formation et

permet aussi bien une bonne tenue en cyclage qu'une faible autodécharge [47]. Par la suite, en couplant des techniques *in situ* et *operando* (TOF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et sXAS (soft-X-ray absorption spectra) par exemple) avec de la simulation moléculaire dynamique, Suo *et al*. ont pu étudier plus en détail la formation de cette SEI [76]. Les composants de la SEI ainsi identifiés à la surface de l'électrode cyclée sont LiF, Li_2CO_3 et Li_2O. Ce dernier composé se forme au contact du dioxygène de l'air et peut donner Li_2CO_3 par contact avec le dioxyde de carbone de l'air. Li_2CO_3 peut aussi provenir de la réaction entre O_2 et CO_2 et Li^+ directement lorsque ces gaz sont dissouts dans l'électrolyte. LiF se formerait après réduction de $TFSI^-$ sur l'électrode.

Un autre mécanisme de formation de la SEI, n'impliquant pas la réduction électrochimique de $TFSI^-$, a ensuite été proposé par Dubouis *et al.* [53]. Par RMN du solide et diffraction des rayons X *operando*, en utilisant une électrode poreuse en carbone à diffusion de gaz (ou gas diffusion layer notée GDL), la présence de LiOH à la surface de l'électrode de travail a pu être prouvée. Par RMN, la présence de LiF et d'autres composés fluorés de type CF_x notamment (phases amorphes) a été mise en avant. En démontrant que $TFSI^-$ est instable en milieu alcalin et qu'une grande quantité d'ions hydroxydes OH^- est créée à la surface de l'électrode, une attaque nucléophile par OH^- sur l'anion $TFSI^-$ permet de créer les divers produits fluorés identifiés dans la SEI [53]. Les processus se réalisant à la surface de l'électrode sont illustrés Figure I.16 a).
Une autre possibilité de mécanisme dans la continuité de celui proposé par Dubouis *et al.* consiste à ce que les OH^- du milieu basique réagissent avec $TFSI^-$ pour former CF_3OH qui se déprotone facilement en CF_3O^-. Cette espèce très réactive peut ensuite réagir avec Li^+ pour former une couche de LiF ainsi que des composés fluorés comme CF_2O [77] (gazeux).

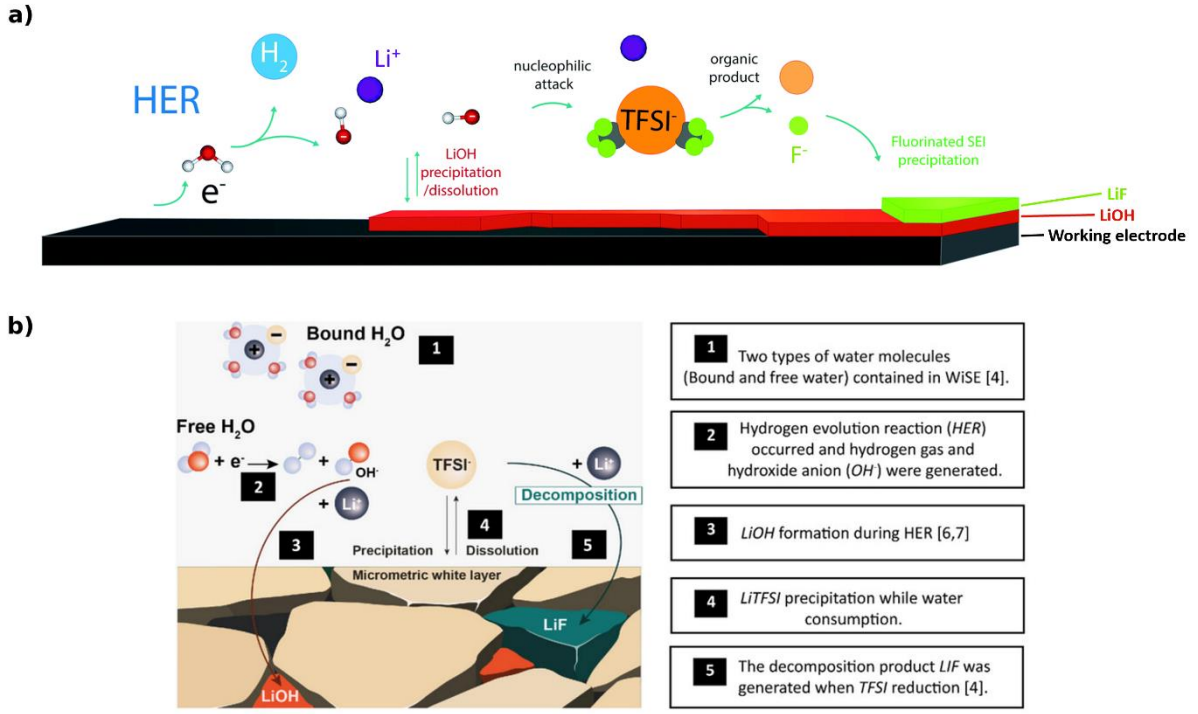


Figure I.16 *: a) Schéma de la formation de la SEI se produisant pour LiTFSI 20m d'après Dubouis et al. (extrait de [53]). b) Schéma de la formation de la SEI dans un électrolyte WiSE selon Jommongkol et al. (extrait de [79]).*

Une autre étude a été ensuite réalisée démontrant l'absence de LiF au cours de leurs expérimentations possiblement dû à des paramètres expérimentaux différents des travaux antérieurs sur la composition de la SEI [78]. Cependant, leurs travaux ont mis en avant un procédé de précipitation/dissolution du LiTFSI sur l'électrode lors de la formation de la SEI mais aussi que la décomposition chimique des $TFSI^-$ a lieu à des concentrations inférieures à 21m [78]. Les travaux de Jommongkol *et al.* ont confirmé ce même phénomène de précipitation du LiTFSI à la surface de l'électrode [79]. Contrairement aux caractérisations précédentes de la SEI, ils n'ont pas rincé leur électrode cyclée avec des solvants comme le diméthoxyéthane ou de l'eau ce qui leur a permis d'observer directement le dépôt blanc à la surface après cyclage. Ce précipité blanc est obtenu uniquement après avoir déclenché le dégagement de dihydrogène lors de leurs mesures électrochimique et non après avoir laissé sécher leur électrolyte sur la même électrode sans cyclage. Ils ont aussi confirmé la présence de LiF à la surface provenant de la réduction de $TFSI^-$ et de précipitation de LiOH en raison de l'augmentation locale du pH. Ainsi la SEI sondée ici est principalement composée de LiTFSI précipité et de contributions mineures de LiF, LiOH et de composés organiques. Le résumé du mécanisme de formation de la SEI déduite de cette étude est présenté Figure I.16 b) [79]. Elle présente donc un comportement dynamique avec la précipitation et dissolution du précipité de LiTFSI. Ces travaux soulignent l'impact de la préparation des échantillons sur les observations réalisées mais aussi que la présence de LiF est assez controversée car ce composé peut se former suite à une exposition aux rayons X par exemple [79].

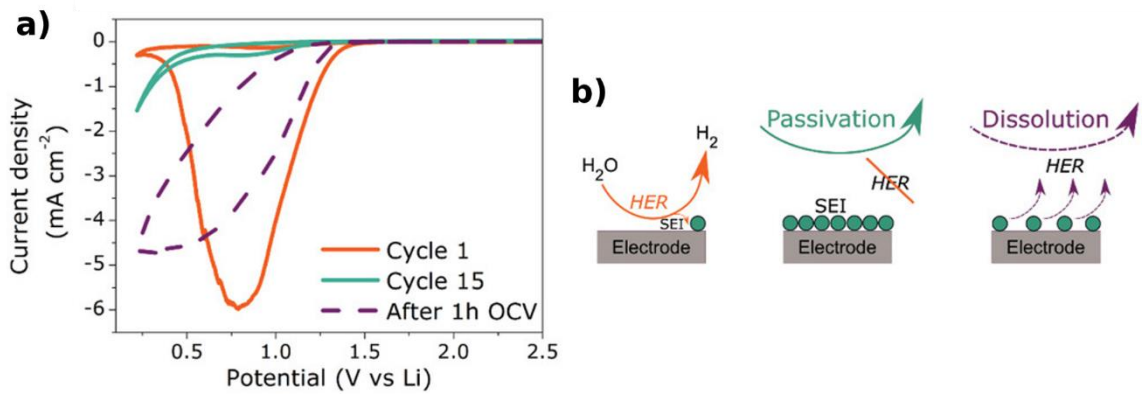


***Figure I.17** : a) Vérification de la stabilité de la SEI par CV en montage trois électrodes à 50 mV.s^{-1} sur du carbone vitreux (GC) en électrode de travail, un fil de platine en contre électrode et un fil d'argent comme pseudo-référence. b) Illustration de la formation de la SEI et de sa dissolution partielle après 1h au repos (extrait de [80]).*

Malgré cet avantage non négligeable de permettre la formation d'une SEI en milieu aqueux, la production de gaz tel que le H_2 lors du cyclage a été prouvée avec les différents prototypes à base d'électrolyte type WiSE de LiTFSI, signe de la réduction de l'eau [73,80]. Par conséquent, la SEI formée n'est pas suffisamment stable et passivante pour empêcher la réduction de l'eau. Droguet *et al.* ont observé la formation de la SEI sur une électrode de carbone vitreux (GC) suite à la décroissance d'un pic de courant à 0,75 V *vs.* Li^+/Li lors de la réalisation de CV jusqu'à disparition totale à 15 cycles. Après avoir laissé le système à la tension de circuit ouvert (OCV) pendant 1h, c'est-à-dire en l'absence de courant appliqué, le pic de courant est de nouveau observable électrochimiquement permettant de conclure à une dissolution partielle mais rapide de la SEI. Les résultats obtenus ainsi que le schéma explicatif de la formation et dissolution de la SEI est fourni Figure I.17 [80]. Ce phénomène s'est produit de manière reproductible à d'autres températures de fonctionnement (35°C, 45°C et 55°C) [80]. Cette dissolution partielle a été confirmée par les travaux de Jommongkol *et al.* par imagerie optique [79].

En conclusion, bien que les électrolytes WiSE permettent la formation d'une SEI, celle-ci se dissout partiellement n'empêchant pas la réduction de l'eau sur le long terme.

III. Vers l'amélioration de la fenêtre de stabilité des électrolytes de type WiSE à base de LiTFSI

Plusieurs méthodes permettent d'améliorer les performances des batteries comme la réalisation de recouvrements de surface des électrodes [81] ou l'ajout d'additifs au sein de l'électrolyte pour favoriser la formation de SEI [26]. Un autre levier consiste à ajouter une autre molécule dans le système pour améliorer directement la fenêtre de stabilité électrochimique. Plusieurs techniques existent mais les trois les plus communément utilisées sont présentées dans cette section et schématisées Figure I.18 [36] : l'utilisation d'un co-sel, l'ajout d'un co-solvant ou d'un agent encombrant.

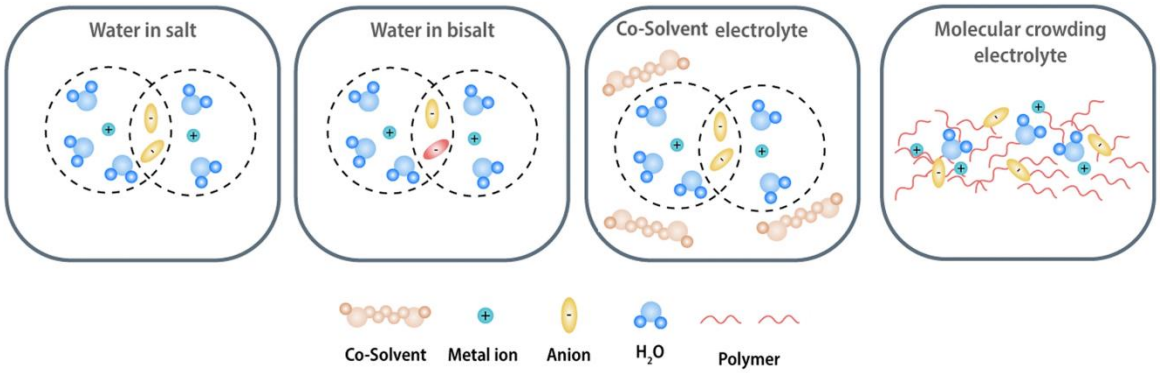


***Figure I.18** : Schéma de trois pistes d'amélioration des performances des accumulateurs aqueux comme alternative ou complément des électrolytes WiSE (adapté de [36]).*

III.1. Les mélanges de sel : les électrolytes « water-in-bisalt »

Une des possibilités pour améliorer les performances des électrolytes de type WiSE est de limiter le nombre de molécules d'eau ne participant pas à la solvatation des ions pour éviter qu'elles réagissent aux électrodes. Dans cette optique, un co-sel peut être utilisé pour former un « water-in-bisalt » (WiBS) ou électrolyte bi-sel.

Les premiers électrolytes WiBS proposés dans la littérature se composent d'un mélange de LiTFSI avec un second sel fluoré. Suo *et al.* ont proposé un mélange de LiTFSI et LiOTf en concentration 21 m et 7 m respectivement [82]. Une telle composition permet d'avoir un électrolyte très chargé en Li^+ avec un ratio Li^+/H_2O de 1:2 molaire. De plus, elle contribue à dépasser les limites de la quantité de Li^+ pouvant être ajoutée dans l'eau, imposée par la solubilité de LiTFSI dans l'eau, en ajoutant un second sel soluble en grandes proportions dans LiTFSI 21 m. Sa fenêtre de stabilité, évaluée sur acier inoxydable, s'élargit par rapport au WiSE LiTFSI 21 m notamment grâce à un abaissement du potentiel de réduction de l'eau de 70 mV environ. De plus, le prototype obtenu avec $LiMn_2O_4$ et TiO_2 délivre une tension moyenne de 2,1 V en décharge. Cette dernière valeur est la plus élevée de la littérature pour les batteries Li-ion aqueuses lors de la publication de l'article. De plus, la capacité de décharge diminue lors des quarante premiers cycles puis se stabilise ce qui est attribué dans leurs travaux à la formation d'une SEI. La cellule à base du WiBS a une meilleure stabilité en cyclage que le WiSE grâce à la présence de la SEI mise en évidence par les analyses post-mortem des prototypes (imagerie

par microscope électronique à transmission (TEM) et XPS). Les données de cyclages sont présentées Figure I.19 [82]. Cependant, bien que plus prometteuse que pour les électrolytes WiSE, la SEI formée dans une telle cellule n'empêche pas le dégagement de H_2 dû à l'électrolyse de l'eau même s'il est grandement diminué. Le même phénomène de dissolution de la SEI se produit après une 1h de repos [80].

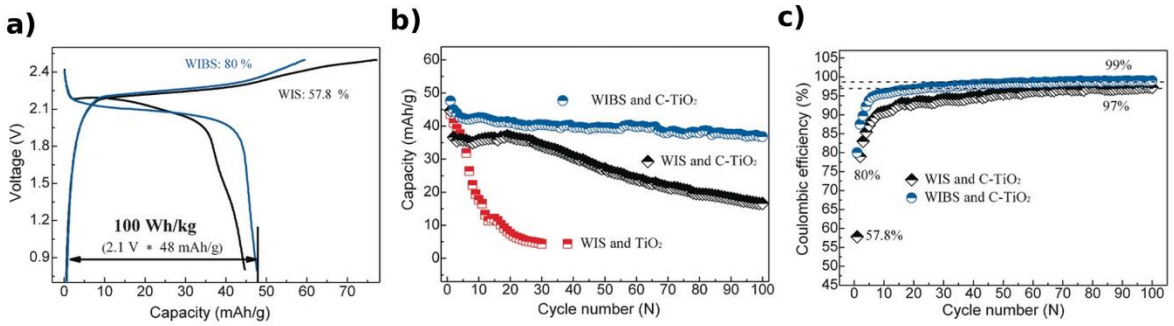


***Figure I.19** : Performances électrochimiques des cellules complètes avec $LiMn_2O_4$ et TiO_2 recouvert de carbone ou TiO_2 comme matériaux actifs à 0,5 C entre 0,8 et 2,5. A) Première charge décharge pour $LiMn_2O_4$ et TiO_2 recouvert de carbone pour le WiBS et WiSE. b) et c) Stabilité en cyclage et efficacités coulombiques pour plusieurs combinaisons d'électrodes pour les deux types d'électrolytes (extrait de [82]).*

Sur le même principe Yamada *et al.* ont réalisé un électrolyte à base de $Li(TFSI)_{0,7}(BETI)_{0,3}.2H_2O$ correspondant à l'eutectique entre le LiTFSI et le sel de lithium bis(pentafluoroethanesulfonyl)imide ($LiN(SO_2C_2F_5)_2$ ou LiBETI). Cette composition correspond à une concentration en sel de 27,8 m. Ils ont pu augmenter la fenêtre de stabilité de manière non négligeable par rapport au LiTFSI 1,2 m quel que soit le matériau utilisé pour la mesurer. Des électrodes de $Li_4Ti_5O_{12}$ et de $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ ont pu cycler alors qu'elles se situent en dehors de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte obtenu. Ils attribuent ainsi l'augmentation de la stabilité de l'électrolyte à un processus thermodynamique à la positive et cinétique à la négative grâce à la formation d'une couche de passivation [83].

Le choix du second sel utilisé pour réaliser un électrolyte bi-sel est capital que ce soit pour obtenir un mélange homogène ou de bonnes performances électrochimiques. Des systèmes biphasiques peuvent notamment se former lors de la dissolution de plusieurs sels partageant le même cation dans de l'eau. Dubouis *et al.* ont pu mettre en évidence la création d'un tel phénomène pour un mélange de 12 m de chlorure de lithium (LiCl) avec 5 m de LiTFSI [84]. Dans un tel mélange, une phase est riche en LiCl et la seconde en LiTFSI. Pour mieux comprendre ce phénomène, ils ont testé par la suite plusieurs compositions de sel avec le LiTFSI comme le nitrate de lithium ($LiNO_3$), le bromure de lithium (LiBr), l'iodure de lithium (LiI) et le perchlorate de lithium ($LiClO_4$). Seuls les mélanges de $LiNO_3$ et $LiClO_4$ avec LiTFSI ne conduisent pas à une solution biphasique [85].

Dans l'optique de comprendre l'impact du choix de l'anion sur les propriétés de l'électrolyte WiBS, Xu *et al.* ont étudié, à l'aide de simulations et mesures expérimentales (RMN, IR et Raman), des mélanges de LiTFSI avec le tétrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$), le $LiNO_3$ et l'acétate de lithium LiOAc ($Li(C_2H_3O_2)$) dans différents ratio molaires (13:1, 11:3 et 9:5). Les compositions choisies permettent de conserver 14 m de Li^+ de sorte à se comparer au WiSE LiTFSI 14 m [86]. Leur étude a pu mettre en avant des différences importantes en matière de transport ionique selon le co-sel choisi. En effet, BF_4^- permet la formation de paires d'ions avec Li^+ au détriment des agrégats ioniques entre Li^+ et $TFSI^-$. Cependant, la proportion de Li^+ solvatés est inchangée. Ainsi il favoriserait les canaux de diffusion de Li^+ car il permettrait de concentrer davantage les Li^+ dans ces canaux et ainsi d'augmenter leur mobilité. OAc^- réduit fortement la présence de Li^+ dans les canaux d'eau de la structure de LiTFSI. Il favorise les

agrégats Li^+–OAc^-, similaires aux Li^+–$TFSI^-$, au sein de la solution ce qui réduit fortement la diffusion de Li^+ au sein de ces solutions et impacte globalement toute la structure car la proportion d'agrégats Li^+–$TFSI^-$ diminue avec l'ajout de LiOAc. NO_3^- présente un impact intermédiaire entre les deux sels d'un point de vue bouleversement structural. Les structures obtenues dans leur étude sont présentées Figure I.20 [86].

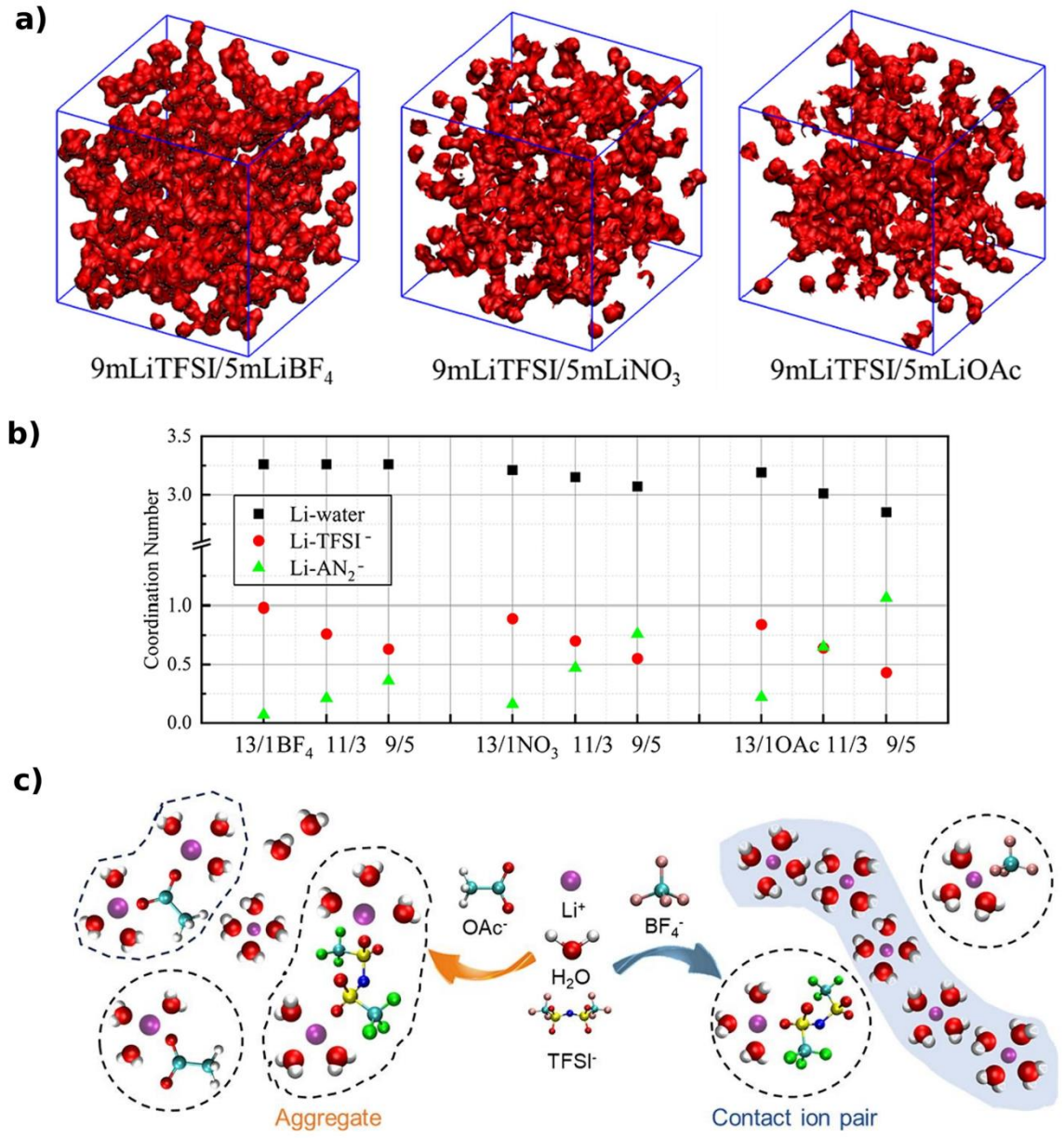


Figure I.20 *: a) Clichés des simulations de structure au sein des WiBS contenant 9 m de LiTFSI et 5 m e $LiBF_4$ ou $LiNO_3$ ou LiOAc. b) Nombre de coordination Li^+–eau, Li^+–$TFSI^-$ et Li^+–AN_2^- où AN_2^- correspond à BF_4^- ou NO_3^- ou OAc^- pour les différents ratios molaires de concentration sondés. c) Schéma des structures des électrolytes à base des mélanges LiTFSI et $LiBF_4$ et LiTFSI et LiOAc (extrait de [86]).*

D'autres études ont aussi été réalisées sur des électrolytes de type WiBS présentant un bi-sel avec un autre cation que Li^+ comme par exemple entre LiTFSI et un sel inerte contenant le cation de trimethylethylammonium Me_3EtN·TFSI. C'est l'approche innovante de Chen *et al.* qui a permis d'atteindre une concentration en sel de 63 m (respectivement 42 m et 21 m) [87]. Avec une telle

composition ils ont pu parvenir à avoir une fenêtre de stabilité sur acier inoxydable de 3,25 V contre 2,92 V pour LiTFSI 21 m. Des prototypes ($LiMn_2O_4$ et $Li_4Ti_5O_{12}$) présentent une bonne tenue en cyclage (rétention de capacité de 88% après 100 cycles), une efficacité coulombique supérieure à 99% et une tension de cellule de 2,5 V [87]. De même que pour la technologie Li-ion de nombreux électrolytes WiBS existent en mono cation pour le sodium [88] ou le potassium [89] par exemple. Sur le même modèle que l'étude de Chen *et al.*, le tetraethylammonium triflate (TEAOTf) a été utilisé à hauteur de 22 m dans le triflate de sodium NaOTf 9 m permettant d'obtenir une fenêtre de stabilité de 3,3 V contre 2,7 V pour NaOTf seul [90].

III.2. L'utilisation d'agents encombrants avec LiTFSI : l'exemple du polyéthylène glycol

Une autre façon de couper les liaisons hydrogène entre molécules d'eau et de les « occuper » est d'utiliser un agent encombrant dans le but de créer de l'encombrement moléculaire (« molecular crowding). Cette technique consiste à introduire dans une solution des macromolécules qui induisent un changement de structuration du réseau hydrogène par leur taille imposante et leurs propriétés physicochimiques [91]. Le polyéthylène glycol (ou PEG, de formule $HO–(CH_2–CH_2–O)_n–H$, avec n le poids moléculaire) est intéressant car il est miscible avec l'eau, non toxique, inerte et peu couteux (30 à 100 fois moins coûteux que le sel de LiTFSI) [91].

Le PEG de poids moléculaire égal à 400 a été beaucoup étudié et notamment son interaction avec l'eau en fonction de la quantité insérée dans le milieu à l'aide de caractérisations RMN et de simulation moléculaire. Lorsqu'il est présent en faible quantité dans l'eau, celle-ci s'organise autour des chaînes polymères. Lorsque la quantité de PEG augmente, des poches d'eau confinées localement se forment de manière éparpillée sans interagir avec le PEG [92,93]. Ce polymère ajouté en grande quantité massique dans l'eau (94%) permet d'obtenir un électrolyte présentant une fenêtre de stabilité de 3,2 V pour une conductivité de 0,8 $mS.cm^{-1}$, valeur nettement inférieure à celle des électrolytes WiSE. Un prototype à base de LMO et LTO contenant 3% massique de $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ (LATP) a été réalisé avec l'électrolyte 2 m LiTFSI contenant 94% massique de PEG 400. 300 cycles ont pu être effectués, un résultat prometteur pour une telle famille d'électrolyte [91].

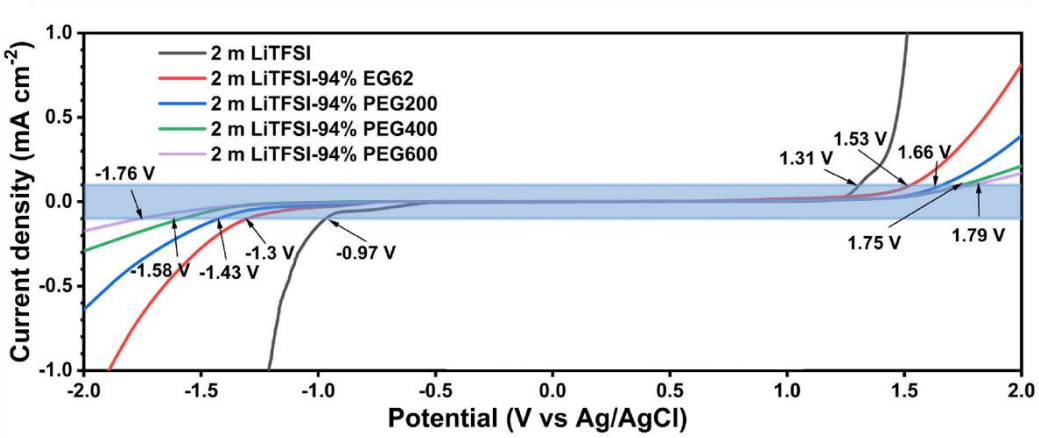


Figure I.21 *: Fenêtre de stabilité des différents électrolytes à base de LiTFSI 2 m dans un mélange PEG à 94% massique dans l'eau avec différents poids moléculaires (2 $mV.s^{-1}$ sur acier inoxydable) (extrait de [94]).*

L'impact de la masse moléculaire du PEG sur la fenêtre de stabilité a aussi été étudié (Figure I.21). Avec un critère en densité de courant à ± 0.1 $mA.cm^{-2}$, elle s'élève à 2,83 V pour le cas avec le monomère seul l'éthylène glycol (EG), 3,09 V pour le PEG 200, 3,33 V pour le PEG 400 et 3,55 V pour

le PEG 600. En comparaison, la fenêtre de stabilité de LiTFSI 2 m dans l'eau est de 2,28 V. Plus le poids moléculaire augmente, plus le polymère est long et, d'après les auteurs Peng *et al.*, plus l'eau forme des clusters et diminue en réactivité [94].

III.3. L'utilisation de diluants ou co-solvant avec LiTFSI : les électrolytes hybrides

Une autre technique pour agrandir la fenêtre de stabilité des électrolytes aqueux est de créer des électrolytes hybrides dans lesquels une molécule organique polaire est insérée. Selon les propriétés de ce deuxième solvant, trois types d'interactions peuvent avoir lieu au sein de la solution selon l'impact sur la structure et le réseau de liaisons hydrogène de la molécule ajoutée [95] (Figure I.22 [36]) : i) les co-solvants jouant le rôle de diluant par leur absence de solvatation des ions, ii) les co-solvants solvatant les ions en présentant des interactions minimes avec les molécules d'eau et iii) les co-solvants interagissant avec les molécules d'eau par liaisons hydrogène et solvatant en partie le sel. Il est important de noter que la première catégorie de mélanges est assez rare. Pour avoir un parfait diluant, il ne doit pas interagir avec l'eau ce qui induit généralement une immiscibilité des solvants [95]. De plus, les deux catégories de solvants avec et sans liaisons hydrogène avec l'eau présentent une frontière assez floue. Une grande partie des solvants testés dans la littérature présentent la capacité de créer des liaisons hydrogène avec l'eau par la présence de groupements impliquant un atome d'oxygène (groupe hydroxyles –OH, de groupe carbonyle (C=O), d'esters) ou un atome d'azote (amine ou amide, groupement cyano –C≡N). Il est aussi difficile de prédire la capacité d'un mélange de solvants à solvater un sel. Plusieurs indicateurs existent dont, parmi eux, la constante diélectrique par exemple [13].

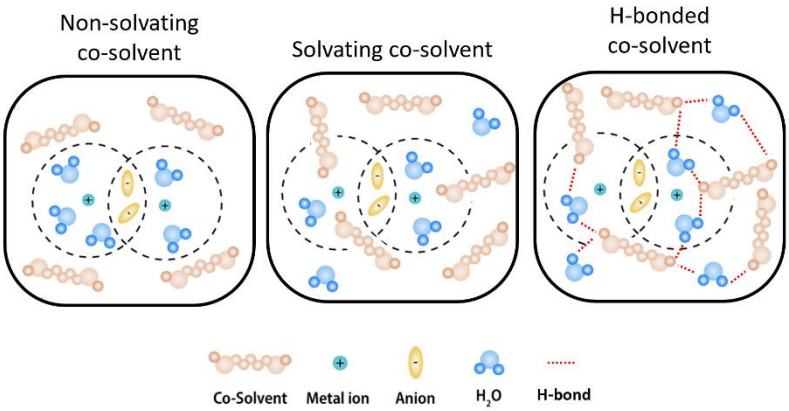


***Figure I.22** : Schéma explicatif des différents types de co-solvants et des modifications de structure engendrées (inspiré de [36]et [95]).*

Plusieurs types de solvants ont été étudiés pour la réalisation d'électrolytes hybrides. Le but est de combiner les avantages des deux solvants utilisés et de trouver un juste milieu entre performance, coût, chimie interfaciale, formation de SEI et respect de l'environnement [96]. C'est dans cette optique qu'un électrolyte 14 m de LiTFSI dans un mélange eau et carbonate de diméthyle (DMC) a été proposé par Wang *et al.* [96]. Bien que les deux solvants soient immiscibles dans les proportions de l'étude (ratio molaire DMC:H_2O 1:1), l'ajout de LiTFSI permet d'obtenir une phase unique car ce sel est fortement soluble dans les deux solvants et interagit fortement avec eux. Cela conduit à une structure de solvatation inédite et différente de celle du sel dans chacun des deux solvants d'après des mesures FTIR. Avec une fenêtre de stabilité de 4,1 V, la formation d'une SEI a été mise en évidence lors de voltampérométries

cycliques (CV) sur aluminium en montage trois électrodes. Sa composition est supposée venir en partie de la dégradation de $TFSI^-$ pour l'apparition de LiF et du carbonate de diméthyle (DMC) pour Li_2CO_3. Ces propriétés particulières ont permis d'obtenir un prototype délivrant 3,2 V en décharge avec des électrodes de LTO et $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ (LNMO). Il a pu cycler sur plus de 1000 cycles avec une efficacité coulombique proche de 100% aux régimes de 0,5 C et 6 C [96].

De même, le diméthyle tétraéthylène glycol (TEGDME) a été choisi comme co-solvant pour sa faible viscosité, le fait qu'il favorise une conductivité ionique élevée, qu'il solubilise fortement le LiTFSI et la capacité des éthers à former une SEI compacte et uniforme [97]. Le but est d'utiliser ce solvant comme barrière entre les électrodes et l'électrolyte. En comparant quatre concentrations en LiTFSI (9 m, 11m, 13 m et 15 m), l'équipe de Shang *et al.* a montré que la fenêtre de stabilité varie avec la composition. Elle atteint 4,2 V pour la composition à 15 m grâce à une variation des limites de stabilité de l'eau aussi bien en oxydation qu'en réduction suite à la formation d'une SEI. Cette composition a donc pu être utilisée dans un prototype avec LMO et LTO. Une rétention de capacité de 99,66% après 300 cycles à 3 C a été obtenue. Des images prises au microscope électronique à transmission (TEM) ont permis d'identifier une couche protectrice de SEI sur le LTO et une interphase cathode-électrolyte (CEI) sur le LMO à cette concentration mais pas pour une teneur en sel inférieure. Cet électrolyte a permis de réduire de 5% la masse de LiTFSI utilisé par rapport à un WiSE [97].

Afin de mieux comprendre l'impact du choix du co-solvant sur l'électrolyte, trois types différents de molécules ont fait l'objet d'une comparaison : le glycérol (Gly), l'érythritol (Et) et l'acrylamide (AM) [98]. Elles ont été choisies pour leur pouvoir plus nucléophile que l'eau de manière à la remplacer partiellement dans les sphères de solvatation des ions, pour leur capacité à former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau et rompre le réseau de liaisons hydrogène entre molécules d'eau et pour leur faible encombrement stérique. Différentes fractions massiques de chaque co-solvant ont été testées et les compositions présentant la plus grande fenêtre de stabilité sont présentées Figure I.23 a). L'électrolyte à base de 1 m LiTFSI avec le glycérol à 92,9% permet d'atteindre une fenêtre de stabilité de 3,5 V supérieure aux deux autres diluants testés. Il présente une conductivité d'environ 1 $mS.cm^{-1}$ et une viscosité proche de 300 mPa.s à 20°C. Lors de son utilisation en prototype avec LTO et LMO tous deux recouverts par 3% massique de $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$, 400 cycles ont pu être réalisés avec une rétention de capacité de 90,3%, une tension de 2,45 V en décharge (pour un courant de 100 $mA.g^{-1}$) et une efficacité coulombique proche de 99% comme le montre la Figure I.23 b) [98].

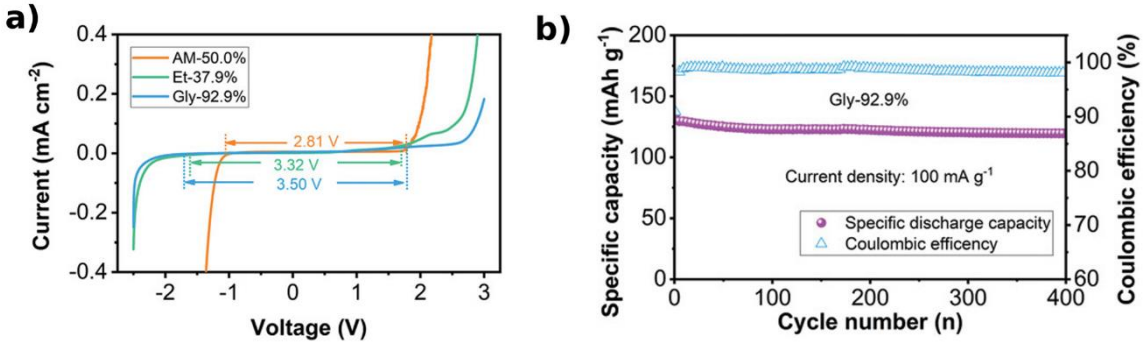


***Figure I.23** : a) Comparaison des fenêtres de stabilité électrochimique des électrolytes AM-50,0% (avec 1 m LiTFSI), Et-37,9% (avec 1 m NaTFSI), et Gly-92,9% (with 1 m LiTFSI). b) Performance en cyclage pour un courant appliqué de 100 $mA.g^{-1}$ d'un prototype avec LTO et LMO tous deux recouverts par 3% massique de $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ pour l'électrolyte Gly-92,9% (extrait de [98]).*

IV. L'utilisation de sels moins coûteux pour les électrolytes aqueux

Un des inconvénients à l'utilisation du LiTFSI dans les diverses méthodes d'amélioration de la fenêtre de stabilité des électrolytes aqueux présenté en II.2 et III est son prix [11]. En effet, il existe de nombreux sels de lithium moins coûteux [99,100] mais aussi moins toxiques que LiTFSI [100]. Cependant le choix du sel est un point délicat car il peut fortement impacter la structure de l'électrolyte.

IV.1. L'importance du choix du sel : l'impact de l'anion sur l'électrolyte

Le choix du sel, aussi bien le cation que l'anion, peut avoir un fort impact sur l'électrolyte aqueux. La taille de l'ion inséré dans l'eau joue un rôle déterminant sur l'organisation des molécules d'eau au sein de l'électrolyte [101]. En effet, deux familles d'ions peuvent être distingués selon la série de Hofmeister : les ions kosmotropes (« formateur de structure ») qui renforcent l'ordre de l'eau et les chaotropes (« destructeurs de structure ») qui l'affaiblissent [101–104]. Concrètement, les ions kosmotropes interagissent fortement avec l'eau dans leur sphère de solvatation alors que les chaotropes s'y lient plus difficilement [101]. Plus l'ion est petit, plus l'eau sera forcée de s'organiser sous l'effet du champ électrostatique de l'ion, plus il est kosmotrope. C'est le cas notamment de Li^+ et F^-. Pour un ion de grande taille, la charge est plus délocalisée et il ne peut créer que des interactions de faible intensité avec l'eau. De surcroit, la charge de l'ion influence fortement ce comportement. Cela est dû à la charge négative du dipôle que forme la molécule d'eau qui se situe en son centre alors que ce n'est pas le cas pour sa charge positive. Un anion de faible taille aura donc un fort effet kosmotropique [101,104,105]. Une représentation schématique de l'impact de la taille et de la charge de l'ion est proposée Figure I.24 a) [101] et une échelle de taille des différents anions pouvant être rencontrés est présenté Figure I.24 d) [85]. Le classement des différents anions selon la série de Hofmeister est exposée Figure I.24 c) [102].

La structuration des molécules d'eau au sein d'un électrolyte dépend aussi des interactions entre les ions eux-mêmes et donc de la distance qui les sépare. Trois configurations existent (Figure I.24 b)) : des ions solvatés et éloignés les uns des autres, des ions partageant des molécules d'eau dans leur sphère de solvatation et ceux en contact direct par interactions électrostatiques ion-ion [101,105]. Ainsi, les sels composés de petits ions (LiF) ou de grands ions (CsI) sont peu solubles tandis que ceux composés d'ions de tailles différentes sont plus solubles. Cette structure de l'eau est donc impactée par divers paramètres comme la géométrie des solutés (délocalisation de la charge et présence de plusieurs points de liaison avec l'eau), les liaisons hydrogène et les interactions électrostatiques [101,104,105]. Cependant, si le soluté est un alcool, l'eau peut aisément substituer les liaisons hydrogène intermolécules d'eau au profit de liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyle de l'alcool sans affecter sa structure globale [101].

Les électrolytes surconcentrés impliquent plus de contacts entre les ions dû à une diminution de la proportion de solvant par rapport au sel. Par conséquent, le type d'ions et la concentration en sel jouent un rôle majeur sur la dynamique de l'eau au sein de ce type d'électrolytes [106]. Han *et al.* ont étudié l'effet de l'anion sur la structure de l'eau par simulation moléculaire dynamique [106]. Leurs travaux ont permis de mettre en avant que la nature de l'anion n'a un impact qu'à partir d'une certaine concentration qui dépend directement de l'anion lui-même. Par exemple, pour $TFSI^-$ cela correspond à une concentration entre 5 m et 10 m alors que pour OTf^- et NO_3^- entre 10 m et 15 m. Selon l'anion considéré, celui-ci présente une capacité plus ou moins forte à rompre le réseau de liaisons hydrogène entre molécules d'eau : $TFSI^-$ permet d'isoler 60% des molécules d'eau alors que NO_3^- est l'ion présentant le plus faible impact de leur étude [106]. Les résultats obtenus sont cohérents avec la série de Hofmeister [101–105]. Dans le cas de l'étude de ces différents sels de lithium, NO_3^- étant de plus petite

taille que les anions organiques sélectionnés, il présente une plus grande tendance à la formation de paires d'ions et donc une solubilité moindre [101,105,106]. Les différents résultats présentés pour le cas de LiTFSI sont en parfait accord avec la définition de la limite de 5 m des électrolytes WiSE à partir de ce sel, de sa grande solubilité dans l'eau et de sa capacité à rompre le réseau de liaisons hydrogène comme détaillé dans II.2.

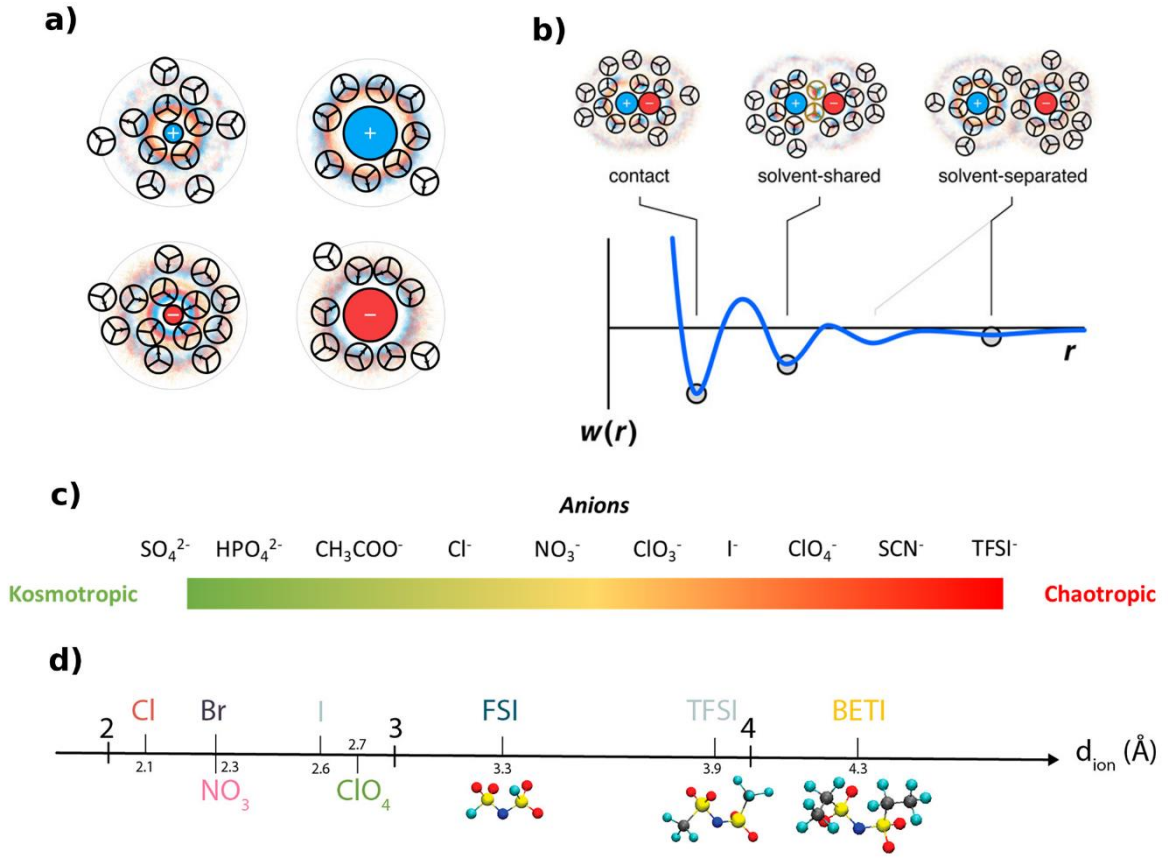


Figure I.24 *: a) Interactions électrostatiques selon la charge et la taille de l'ion avec l'eau et b) interactions entre les ions solvatés (extrait de [101]). c) La série de Hofmeister des anions communément utilisés dans les électrolytes (extrait de [102]). d) Diamètre moyen estimé pour plusieurs anions (pour les molécules : N en bleu foncé, S en jaune, O en rouge, C en noir, F en bleu clair) (extrait de [85]).*

Pour illustrer l'impact de la nature de l'ion sur sa capacité à se lier à des molécules d'eau au niveau de sa sphère de solvatation, Han *et al.* ont pu mettre en avant une dépendance exponentielle entre l'énergie d'interaction ion-eau et la densité de charge de l'ion (Figure I.25 a)) [107]. Ils ont ainsi pu classer des anions comme hydrophobiques s'ils ont une énergie de liaison avec l'eau supérieure à celle entre deux molécules d'eau (représentée en pointillés rouges). Ainsi, $TFSI^-$, OTf^-, ClO_4^- et NO_3^- sont hydrophobiques dans le cas d'interactions pures entre l'ion et une unique molécule d'eau. Cependant, ClO_4^- et NO_3^- peuvent être considérés comme légèrement hydrophiles dans le cas de leurs interactions avec quatre molécules d'eau ce qui est assez représentatif de la structure d'un électrolyte WiSE. $TFSI^-$ présente 8 sites accepteurs de liaisons hydrogène alors que OAc^- en a 4 et est considéré comme hydrophile ce qui prouve que le point d'intérêt pour les électrolytes fortement concentré réside dans la capacité à former des liaisons hydrogène stables entre l'anion et l'eau [107]. Ce caractère hydrophile ou hydrophobe de l'anion peut ainsi aisément s'observer sur les spectres IR ou Raman, notamment sur la bande d'élongation de la liaison OH de l'eau [103,107]. Cette observation a été confirmée par l'étude

de Reber *et al.* sur les spectres Raman d'une série de sels de sodium avec pour seule différence l'anion associé (Figure I.25 b) et c)). La bande d'élongation de la liaison OH se décale de plus en plus vers les nombres d'onde élevés à mesure que l'anion est chaotropique. La série de Hofmeister a ainsi été retrouvée expérimentalement [103].

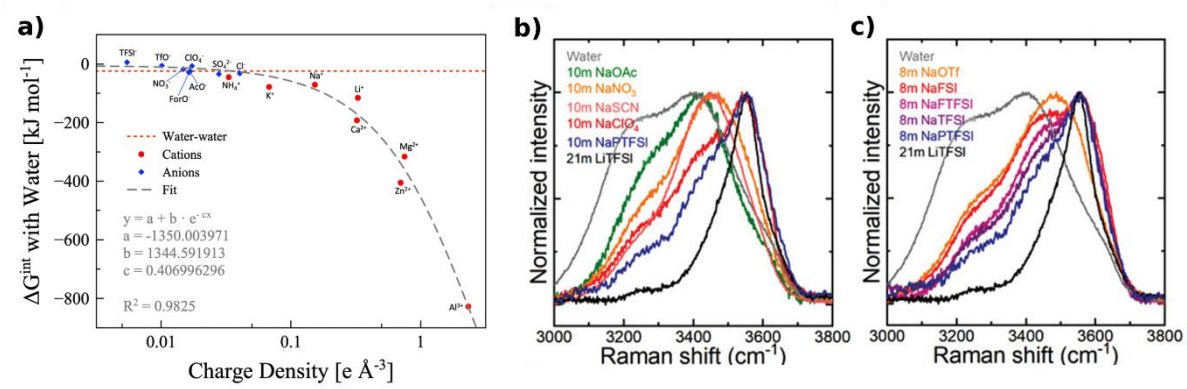


Figure I.25 *: a) Energie d'interaction eau-ion en fonction de la densité de charge de l'ion (extrait de [107]). b) et c) Spectres Raman normalisés dans la région correspondant à l'élongation de la liaison OH de la molécules d'eau pour divers sels de sodium testés en comparaison avec le WiSE 21 m LiTFSI (extrait de [103]).*

IV.2. Les sels de lithium pouvant être des candidats pour remplacer LiTFSI dans un électrolyte surconcentré

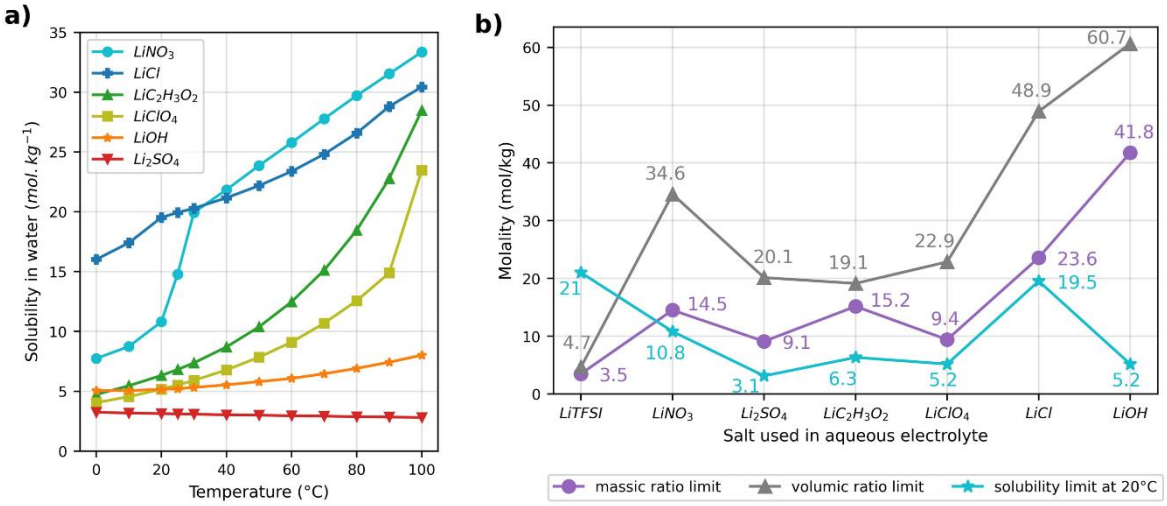


Figure I.26 *: a) Evolution de la solubilité de $LiNO_3$, LiCl, $LiC_2H_3O_2$, $LiClO_4$, LiOH, Li_2SO_4 en fonction de la température. b) Limite correspondant au critère d'un électrolye de type WiSE en masse et volume comparé à la limite de solubilité à 20°C.*

Pour réaliser un électrolyte aqueux surconcentré et qui présente des propriétés intéressantes de perturbation du réseau d'eau, le choix de l'anion est crucial. Pour observer un impact de la concentration, il est important de connaître l'évolution de la solubilité de différents sels en fonction de la température. Ces données ont été extraites de la littérature [108] et représentées Figure I.26 a) pour six sels de lithium : le nitrate de lithium ($LiNO_3$), le chlorure de lithium (LiCl), l'acétate de lithium (LiOAc ou $LiC_2H_3O_2$), le perchlorate de litium ($LiClO_4$), l'hydroxyde de lithium (LiOH) et le sulfate de lithium (Li_2SO_4). Ces

sels ont l'avantage de présenter un coût moins élevé que LiTFSI à masse équivalente ce qui les rend intéressants dans une optique de diminution du prix d'un électrolyte surconcentré [99] et ont aussi l'avantage d'être moins toxique [100]. A température ambiante, quatre sels présentent une solubilité comprise entre 3,1 m et 6,3 m alors que $LiNO_3$ et LiCl ont une solubilité supérieure à 10 m. Pour avoir un comportement proche des WiSE, il est préférable que cette limite de solubilité soit supérieure à la concentration nécessaire pour observer un changement d'organisation locale des molécules d'eau. Les concentrations correspondant à une masse et un volume d'eau égaux à ceux du sel ont été calculés et tracés Figure I.26 b). A 20°C, aucun de ces six électrolytes surconcentrés n'atteint le critère permettant de le définir comme un WiSE en raison de la faible solubilité de ces sels par rapport à LiTFSI. Cela peut s'expliquer par une taille de l'anion trop proche de celle du cation [85,101,104,105].

IV.2.A. L'anion perchlorate

D'après les faits énoncés dans la partie IV.1, l'anion qui semble le plus intéressant pour remplacer $TFSI^-$ est ClO_4^-. Il est plus hydrophobe que les anions listés ci-dessus, permet de rompre le réseau de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et possède une capacité à former peu de paires d'ions dû à sa grande taille par rapport à Li^+ (rayon atomique de 0,76 Å [109]).

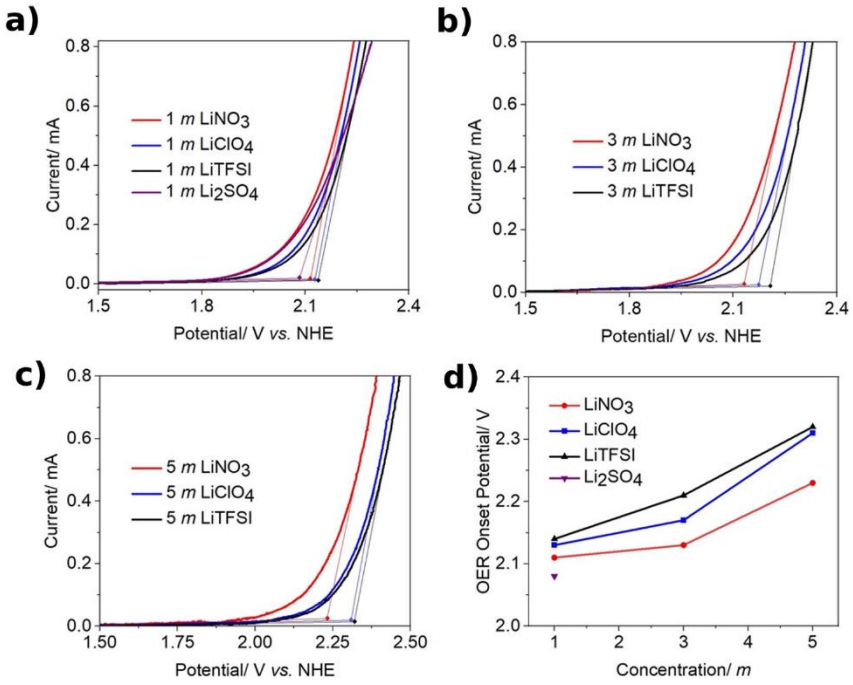


***Figure I.27** : Performances des électrolytes à base de Li_2SO_4, $LiNO_3$, $LiClO_4$ et LiTFSI à a) 1 m, b) 3 m et c) 5 m à 1 $mV.s^{-1}$. d) Variation des potentiels d'oxydation de l'eau en fonction de la concentration pour les 4 électrolytes d'étude (extrait de [110]).*

Une comparaison de l'effet de cet anion sur la fenêtre de stabilité de l'électrolyte, et notamment sur l'oxydation de l'eau, a été réalisée par Sui *et al.* avec les sels de Li_2SO_4, $LiNO_3$, $LiClO_4$ et LiTFSI [110]. Une variation de concentration entre 1 m et 5 m permet de constater une différence nette entre chaque sel pour le même ratio molaire sel/H_2O en solution comme illustré Figure I.27. A 1 m, LiTFSI est celui qui permet de repousser à plus haut potentiel l'oxydation de l'eau suivi par $LiClO_4$, $LiNO_3$ puis

Li_2SO_4. A plus forte concentration la tendance est inchangée. Le décalage chimique mesuré en RMN pour ces mêmes sels pour les mêmes concentrations révèle l'impact du sel sur les liaisons hydrogène de l'eau. Plus ce décalage est élevé, plus les molécules d'eau sont engagées dans de fortes liaisons hydrogène avec les espèces environnantes. Le sel LiTFSI présente le déplacement chimique le plus faible suivi par $LiClO_4$, $LiNO_3$ puis Li_2SO_4. Les différents sels ont pu être catégorisés de celui qui brise le plus le réseau de liaisons hydrogène des molécules d'eau au moins efficace. Les auteurs ont ainsi pu relier la stabilité de l'électrolyte en oxydation au potentiel électrostatique de l'ion grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Par exemple, la nature divalente de SO_4^{2-} induit un potentiel ionique élevé et conduit donc à un faible potentiel d'oxydation de l'eau pour un électrolyte à base de Li_2SO_4. Par spectroscopie Raman, il a été prouvé par Sui. *et al.* que $TFSI^-$ et ClO_4^- permettent de casser les liaisons hydrogènes entre molécules d'eau de manière bien plus importantes que NO_3^- et SO_4^{2-} [110].

Ce lien entre l'anion et la rupture du réseau de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau a aussi été observé pour des sels à base de magnésium comme $Mg(ClO_4)_2$ par Paillot *et al.* [102]. Le comportement chaotropique de l'anion rend ses performances et propriétés très proches des imides (Figure I.28 a) et b)) et fait de lui un candidat non toxique et moins cher pour réaliser des électrolytes WiBS. En électrolyte WiSE à 4 m, sa fenêtre de stabilité est très proche de $Mg(TFSI)_2$. L'utilisation d'un co-sel avec $Mg(ClO_4)_2$ permet d'atteindre des fenêtres de stabilité supérieures à celle du WiSE 4 m $Mg(ClO_4)_2$ seul comme le montre la Figure I.28 b). Par spectroscopie IR, l'affaiblissement des liaisons hydrogène de l'eau a pu être observée avec l'anion ClO_4^- mais aussi avec des électrolytes WiBS avec cation mixte à base de ce sel (Figure I.28 a)). $Mg(OAc)_2$ a aussi été étudié et est moins intéressant du point de vue performances et rupture du réseau de liaisons hydrogène entre molécules d'eau. Avec un montage adéquat et avec $MgMn_2O_4$ (électrode positive) et du dianhydride pérylènetétracarboxylique (PTCDA) (électrode négative), une évaluation de la quantité de H_2 libérée en cyclage a été réalisée pour plusieurs électrolytes. Bien que la quantité de H_2 produite soit moindre pour un électrolyte WiSE par rapport à une solution diluée, les systèmes WiBS étudiés permettent de diviser cette production par au moins 30. Cela renforce l'intérêt d'un électrolyte WiBS à base de $Mg(ClO_4)_2$ [102].

L'anion ClO_4^- présente aussi l'intérêt de pouvoir former un électrolyte monophasique lors du mélange de l'eau et de 1,3,6-hexanetricarbonitrile, un solvant faiblement polaire et non miscible avec l'eau [111]. Lors de l'ajout de $NaClO_4$ dans une solution biphasique de ces deux solvants dans les travaux de Peng *et al.*, la solution devient homogène (contrairement à l'ajout de Na_2SO_4 qui ne permet pas cet effet). Une fenêtre de stabilité de 3,5 V a été obtenue avec un électrolyte composé de 5,3 m de $NaClO_4$ et de H_2O: 1,3,6-hexanetricarbonitrile en ratio molaire 4:3. En comparaison, avec un électrolyte WiSE à 17 m, pour lequel la fenêtre de stabilité s'élève à 2,8 V, ceci démontre une forte efficacité de l'ajout d'un solvant faiblement polaire pour réduire l'activité de l'eau. En effet, avec cette formulation, la quantité de sel est nettement moindre que pour l'électrolyte WiSE et la fenêtre de stabilité plus grande (Figure I.28 d)). Ce type d'électrolyte permet de réduire la quantité de paires d'ions au profit d'anions libres et de paires d'ions séparées par du solvant. De plus, le réseau de liaisons hydrogène entre molécules d'eau est cassé par l'ajout de ce solvant comme le montre la variation de l'élongation de la liaison OH par spectroscopie IR et Raman (Figure I.28 c)). La formulation d'un tel électrolyte a permis de faire cycler une cellule à base de $Na_2FeFe(CN)_6$ et $NaTi_2(PO_4)_3$ sur 10000 cycles à 10 C avec une rétention de capacité de 70% avec une efficacité coulombique proche de 100%. Ce prototype présente de meilleures performances que l'électrolyte WiSE 17 m pour lequel la rétention de capacité est de 46% après 1000 cycles [111].

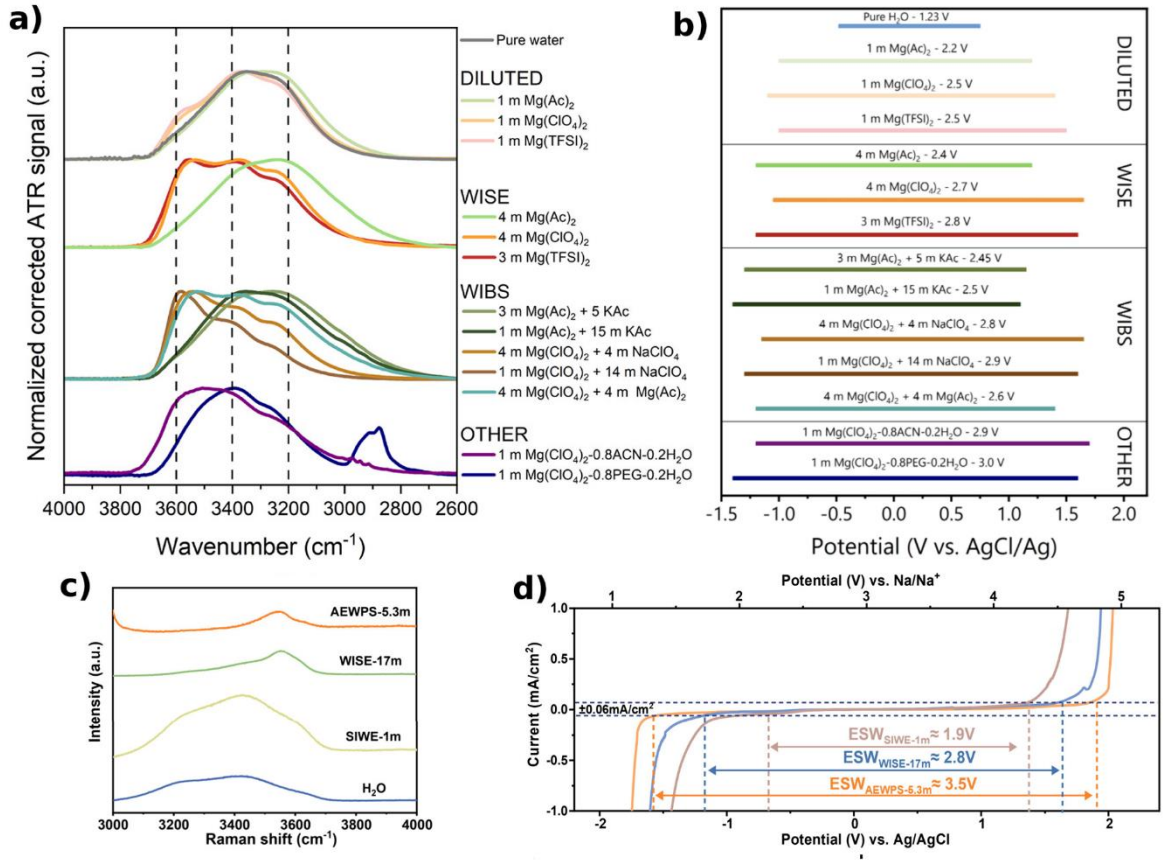


Figure I.28 *: a) Spectres IR de la bande d'élongation de la liaison OH des électrolytes aqueux à base de différents sels de magnésium et avec plusieurs stratégies de formulation. Les lignes servent de guide pour les yeux et font référence à différentes forces du réseau de liaisons hydrogène (de la plus faible à la plus forte, du nombre d'ondes le plus élevé au nombre d'ondes le plus bas). b) Fenêtre de stabilité électrochimique obtenue par voltampérométrie cyclique à 1 mV.s^{-1} (extraites de [102]). c) Spectres Raman de la bande d'élongation OH des différents électrolytes : l'électrolyte faiblement concentré à base de 1 m $NaClO_4$, le WiSE à 17 m de $NaClO_4$ et l'électrolyte optimisé AEWPS-5,3m (« aqueous electrolyte with weak-polar cosolvent ») avec le 1,3,6-hexanetricarbonitrile avec 5,3 m de $NaClO_4$. d) Fenêtre de stabilité électrochimique pour les électrolytes présentés en c) par voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) à 10 mV.s^{-1} (extraite de [111]).*

IV.2.B. L'anion nitrate

L'anion nitrate, ion très abondant [112], se présente comme une seconde alternative à $TFSI^-$ bien que son pouvoir chaotropique soit moindre que celui de l'ion perchlorate. Malgré sa charge fortement délocalisée sur les trois atomes d'oxygène, les liaisons hydrogène entre l'anion et les molécules d'eau sont de force égale à celles entre deux molécules d'eau [112]. Bien que sa fenêtre de stabilité soit plus réduite que pour un sel à base de $TFSI^-$ ou ClO_4^- [110], il permet de couper davantage les liaisons hydrogène entre molécules d'eau que Li_2SO_4 et d'avoir une plus grande fenêtre de stabilité que ce dernier [110,113].

Le sel de $LiNO_3$ suscite un intérêt grandissant pour plusieurs raisons : sa forte conductivité ionique dans l'eau même dissout en grande quantité [114], mais aussi sa grande solubilité dans l'eau [75,115], son faible prix en comparaison des dérivés d'imides [75,99] et sa plus faible toxicité [100]. C'est dans ce but que Zheng *et al.* ont réalisé des électrolytes de type WiSE de $LiNO_3$ à 35°C [75]. Le choix de la température est capital car il permet d'atteindre 22 m de sel en solution et ainsi de dépasser le critère d'un ratio massique en sel supérieur à celui en eau correspondant à une concentration de 14,5 m (Figure I.26 b)). Les principaux résultats obtenus dans leurs travaux sont présentés Figure I.29. Grâce

à des simulations aux différentes concentrations de l'étude, l'évolution de la structure des électrolytes a été suivie (Figure I.29 a) et b)). Pour des solutions diluées (ratio $LiNO_3/H_2O$ inférieur à 1:10 ce qui correspond à 6 m environ), les ions Li^+ possèdent quatre molécules d'eau dans leur sphère de solvatation et les anions NO_3^- sont aléatoirement dispersés et isolés dans la solution. Lorsque le ratio augmente jusqu'à 1:4 (environ 14 m), le nombre de molécules d'eau libre passe de 82% à 10,6%. Pour un ratio de 1:2, cette quantité chute à 1,2%. A ces fortes concentrations, Li^+ forme des paires avec d'autres cations en partageant leur sphère de solvatation pour former des chaînes de Li^+ et de molécules d'eau de la forme $(Li^+(H_2O)_2)_n$ avec $n < 4$. Cela conduit à la disparition complète des liaisons hydrogène entre molécules d'eau. Les anions NO_3^- viennent interagir par interactions électrostatiques sans détruire les chaînes type polymère formées par les ions Li^+. Malgré cette structure à forte concentration, les ions Li^+ restent libres de se mouvoir. Cette structure a été validée expérimentalement par diffraction des rayons X au synchrotron Advanced Photon Source. Les spectroscopies Raman et IR ont aussi pu montrer une évolution de la bande d'élongation de la liaison OH de l'eau. Lorsque la concentration en $LiNO_3$ augmente au-delà du ratio 1:5 (environ 12 m), le spectre ressemble de plus en plus au cristal hydraté $LiNO_3.3H_2O$. Cela indique une organisation locale qui rompt les liaisons hydrogène entre molécules d'eau. Cette structure particulière conduit à un décalage du potentiel d'oxydation de l'eau entre 1 m et 22 m de respectivement 4,55 V à 4,9 V *vs.* Li^+/Li sur platine. Avec LiTFSI, cette variation entre 1 m et 21 m est similaire à celle des électrolytes à base de $LiNO_3$. La valeur de fenêtre de stabilité de 2,55 V pour 22 m de $LiNO_3$ est donc du même ordre de grandeur que pour un électrolyte de type WiSE de LiTFSI Figure I.29 c)). L'expansion de la fenêtre de stabilité avec $LiNO_3$ n'est pas associée ici à la présence d'une couche passivante mais plutôt au blocage cinétique aux électrodes dû à cette structure. En effet, cet agrégat de type polymérique rend plus difficile l'adsorption de l'eau à leur surface. Dans le but de tester les performances de ces électrolytes, deux matériaux d'électrodes positives, LMO et $LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O_2$, ont été cyclés en montage trois électrodes (avec du carbone activé en contre électrode) comme preuve de viabilité des électrolytes $LiNO_3$ développés par leur équipe. La différence de performance entre les deux types d'électrolyte WiSE est inexistante quelle que soit l'électrode de travail (Figure I.29 d) et e)) avec une rétention de capacité de 96% après 20 cycles [75].
L'anion nitrate a aussi été étudié pour un électrolyte WiSE bas coût à base de 12 m $NaNO_3$. Cet électrolyte présente l'avantage d'avoir une conductivité ionique très élevée (198 $mS.cm^{-1}$) pour une très faible viscosité (2,06 mPa.s) tout en permettant d'avoir une fenêtre de stabilité de 2,56 V sur acier inoxydable (contre 2,22 V à 1 m) [116].

En plus d'être un sel prometteur en électrolyte WiSE, $LiNO_3$ a aussi fait l'objet d'une étude en tant que co-sel. Il permet de conserver des canaux d'eau pour la conduction ionique contrairement à d'autres sels qui engendrent une diminution de la mobilité de Li^+ [86]. De manière à améliorer ses performances lorsqu'il est seul en solution à température ambiante, un co-solvant a aussi été utilisé par Jaumaux *et al.* [115]. L'utilisation du 1,5-pentanediol permet non seulement de réduire la quantité de sel utilisée mais aussi d'étendre sa fenêtre de stabilité [115]. Le co-solvant choisi permet de conserver un coût réduit car c'est un solvant moins cher que $LiNO_3$ lui-même [99]. En réalisant un électrolyte à base de 12,5 m de $LiNO_3$ dans un mélange équimassique d'eau et de 1,5-pentanediol, il est possible d'obtenir une fenêtre de stabilité supérieure à celle de 12,5 m de $LiNO_3$ seul dans l'eau, 2,9 V contre 1,9 V sur grille de titane. Dans la même étude, la réalisation d'un gel polymère par polymérisation in situ du monomère de diacrylate tétraéthylène glycol (TEGDA) (6% massique) permet d'atteindre 3,0 V de fenêtre de stabilité [115]. Par simulation moléculaire dynamique, la structure de $LiNO_3$ 12,5 m est principalement constituée d'ions solvatés où 70% des molécules d'eau sont solvatées à des ions Li^+. Les anions NO_3^- sont aléatoirement distribués sans se lier aux cations Li^+. Quand le co-solvant est ajouté, une augmentation de la proportion d'ions NO_3^- dans sa sphère de solvatation des ions Li^+ est observée. De plus, 94,3% des molécules d'eau se retrouvent coordinées à des ions Li^+ ne laissant que 5,7% d'eau

libre liée par liaisons hydrogène. Jaumaux *et al.* prouvent ainsi une diminution de la réactivité de l'eau vis-à-vis des réactions d'électrolyse de l'eau avec l'ajout du 1,5-pentanediol. Avec le TEGDA, les molécules d'eau sont immobilisées par le polymère ce qui diminue aussi sa capacité à réagir aux électrodes. La rupture du réseau de liaisons hydrogène entre molécules d'eau a été confirmée par spectroscopie Raman [115].

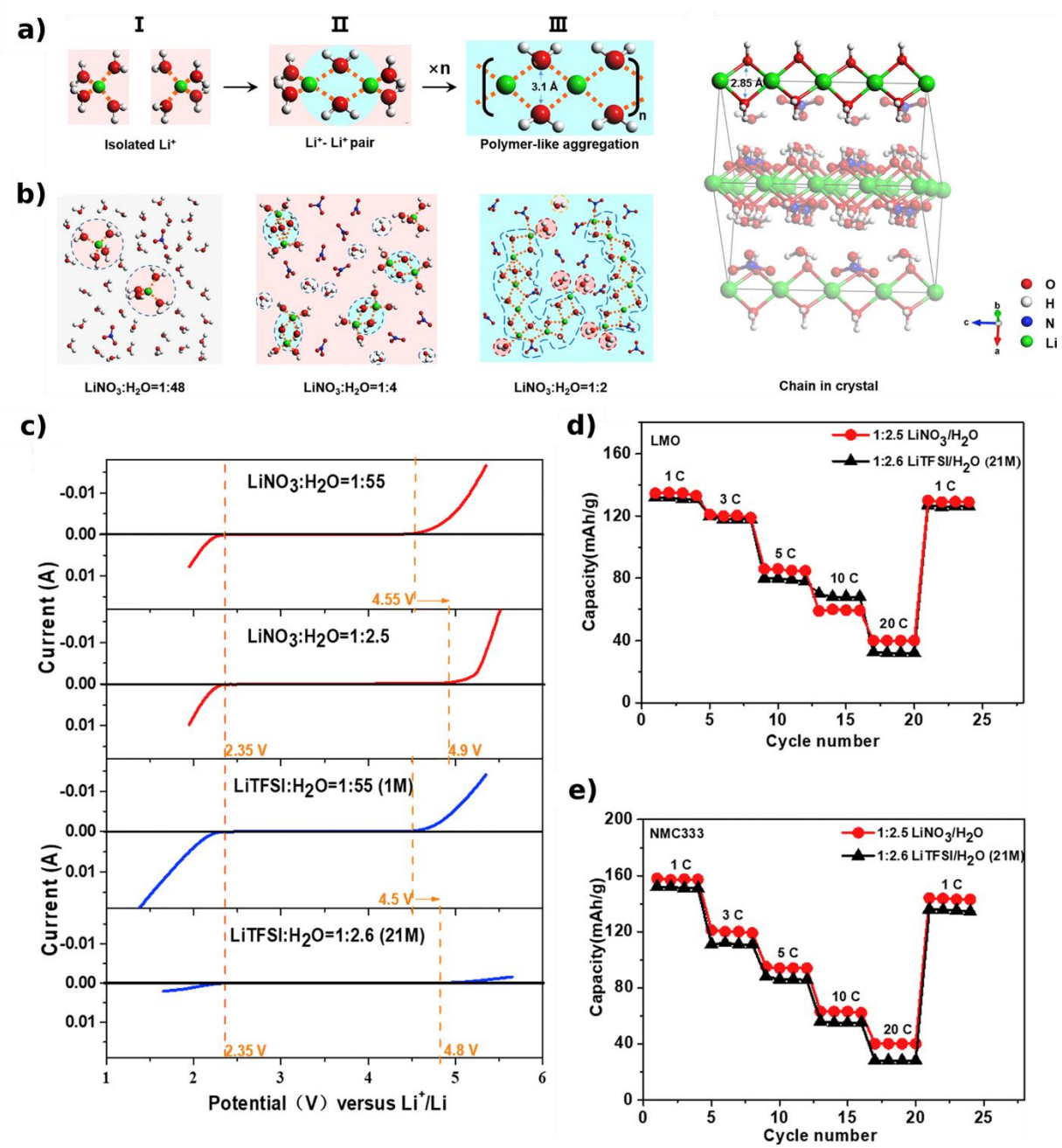


Figure I.29 *: a) Clichés de l'évolution de la sphère de solvatation du Li^+ selon la concentration en $LiNO_3$. b) Evolution de la structure locale en fonction de la concentration en $LiNO_3$ de 1 m environ à 22 m grâce à des simulations moléculaires dynamiques. c) Fenêtre de potentiel pour une solution de $LiNO_3$ faiblement concentrée (1 m) et très concentrée (22 m) en comparaison avec LiTFSI évaluées par LSV à 0,1 $mV.s^{-1}$ sur platine. d) Cyclage en fonction de plusieurs régimes C-rate pour des électrodes de LMO et $LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O_2$ dans $LiNO_3$ 22 m et LiTFSI 21 m en comparaison en cellule trois électrodes (extraites de [75]).*

IV.2.C. Les anions chlorure et acétate

Le sel LiCl est le sel de lithium le plus soluble parmi les sels bas coûts pouvant remplacer LiTFSI présentés Figure I.26 a) mais Cl^- est moins chaotrope que NO_3^- ou ClO_4^-. Il a fait l'objet de nombreuses études et il a par exemple été testé sous forme d'électrolyte surconcentré à 20 m. La fenêtre de stabilité de cet électrolyte a pu atteindre 2,7 V contre 1,9 V pour 1 m. La rupture des liaisons hydrogène entre molécules d'eau avec l'augmentation de la concentration en LiCl a pu être constatée par spectroscopie Raman pour confirmer l'intérêt de cet électrolyte [117]. Il a aussi été utilisé avec l'ajout de chlorure de césium (CsCl) à hauteur de 4 m dans 14 m de LiCl [118]. Le rôle de ce second sel est d'ajouter des ions Cl^- pour interagir avec les molécules d'eau mais aussi d'utiliser Cs^+ comme ion chaotropique pour réduire la production de H_2 et ainsi augmenter la fenêtre de stabilité. La structure de tels électrolytes permet la formation de canaux d'eau de conduction ionique. Cet électrolyte prometteur a été testé en cellule complète avec TiO_2 en anode et LMO en cathode. Une cellule de 2,15 V à 0,5C avec une efficacité coulombique de 96,8% à 0,5 C et 99,3% à 5C a été obtenue. Plus de 1500 cycles ont pu être réalisés à 5 C avec une rétention de capacité de 87% [118].

L'anion acétate présente moins d'intérêt en raison de sa faible chaotropicité [102]. Par conséquent, peu d'études sur LiOAc seul en solution existent. Néanmoins, plusieurs études sur des mélanges bi-cations ont été faites et notamment un mélange KOAc et LiOAc en proportions respectives 40,4 m et 9,8 m [119] ou encore 32 m et 8 m [91,120]. La fenêtre de stabilité obtenue avec ce mélange de sel est supérieure à celle de KOAc 27 m quel que soit l'électrode de travail considérée pour cette mesure [120]. Une cellule complète avec TiO_2 recouvert de carbone et LMO a pu être réalisée et délivre 2,5 V avec une efficacité coulombique de 90% à 0,5 C. Ce prototype est donc comparable à ceux obtenus à base de WiSE de LiTFSI [120].
L'anion acétate a aussi révélé un intérêt dans le cas de la technologie magnésium-ion. En effet un électrolyte WiBS à base de $Mg(OAc)_2$ et KOAc s'est révélé intéressant dans les proportions respectives 1 m et 15 m pour diminuer de moitié les émissions de H_2 lors du cyclage en système complet. De même, un mélange 4 m $Mg(ClO_4)_2$ et 4 m $Mg(OAc)_2$ permet de diviser par 10 ces émissions de gaz. Les fenêtres de stabilité sont respectivement de 2,5 V et 2,6 V contre 2,4 V pour 4 m $Mg(OAc)_2$ [102].

V. Les prototypes aqueux Li-ion : quels matériaux d'électrode sont utilisés ?

Face à la grande diversité des matériaux d'électrodes et d'études sur les électrolytes aqueux, la technologie Li-ion est un bon point de départ pour obtenir une première référence de prototype aqueux bas coût.

Une grande variété de techniques pour agrandir la fenêtre de stabilité ainsi qu'une large palette de sels conduisent à de nombreux articles présentant des cellules complètes avec ces électrolytes innovants. Comme présenté dans le récapitulatif des performances des différents prototypes aqueux énumérés au cours de ce chapitre dans le Tableau I.4, la surconcentration en sel a permis de décaler efficacement le potentiel d'oxydation de l'eau de manière à utiliser des matériaux classiquement utilisés dans les batteries Li-ion comme LMO [40,75,91,97,98,121,122] par exemple. Le LFP est une électrode se situant en plein centre de la fenêtre de stabilité des électrolytes aqueux dilués et a été l'objet de plusieurs études précédant les électrolytes WiSE [114,123,124]. Cependant, le potentiel d'oxydation de l'eau n'a pu être radicalement augmenté lors de l'utilisation des diverses techniques présentées dans la partie III contrairement à la valeur du potentiel de la réduction en H_2 qui a été progressivement abaissé. Malgré ces améliorations non négligeables de la fenêtre de stabilité, les matériaux d'électrode négative

d'accumulateurs Li-ion à électrolyte organique, comme le graphite ou le silicium, utilisés tels quels sont hors de portée pour ces électrolytes [13]. Outre l'ajout de sel, la possibilité d'enrobage de ces matériaux actifs ou la formation d'une SEI artificielle pourraient permettre de faire cycler des électrodes négatives de plus bas potentiel [13]. Dans le cadre des études déjà présentées, les électrodes négatives les plus courantes sont Mo_6S_8 [40,47,80] et LTO [91,96–98,121]. Cette deuxième est très utilisée pour les électrolytes à base de LiTFSI mais semble inadéquate pour ceux à base de $LiNO_3$ recensés dans le tableau par exemple.

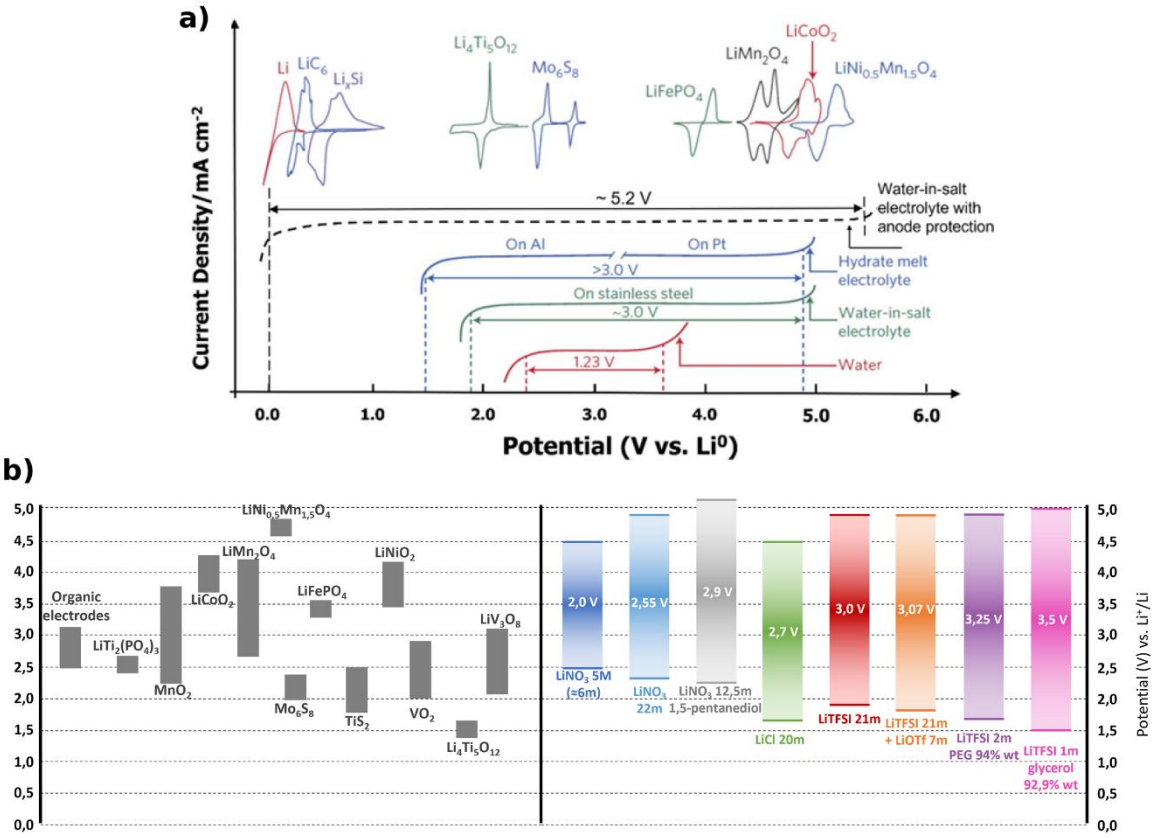


Figure I.30 *: a) Schéma de l'expansion de la fenêtre de stabilité et de divers matériaux d'électrodes en voltampérométrie cyclique (extrait de [13]). b) Schéma récapitulatif des matériaux actifs d'électrodes Li-ion en comparaison avec les fenêtres de stabilité de divers électrolytes présenté dans la littérature. Les mesures de fenêtre de stabilité ont été faites sur des matériaux d'électrodes différents : platine, acier inoxydable ou grille de titane.*

Une illustration des phénomènes d'insertion et désinsertion du Li^+ dans les matériaux communément utilisé est présentée Figure I.30 a) [13]. Un récapitulatif des valeurs des fenêtres de stabilité présentées dans les parties II, III et IV mis en parallèle des potentiels de fonctionnement de différents matériaux est proposé Figure I.30 b). Les potentiels des matériaux actifs sont tirés des travaux de Ruffo *et al.* [38] et Xie *et al.* [91]. Les fenêtres de stabilité des électrolytes bas coût comme $LiNO_3$ 5M [114], d'électrolyte WiSE $LiNO_3$ 22 m [75], $LiNO_3$ 12,5 m avec 50% en masse de 1,5-pentanediol dans l'eau [115] et de LiCl 20 m [117] ont été comparées à celles du premier système WiSE LiTFSI 21 m [40], du premier électrolyte WiBS LiTFSI 21m et LiOTf 7 m [82], de LiTFSI 2 m contenant 94% de PEG400 en masse dans l'eau [94] et enfin de LiTFSI 1 m avec 92,9% en masse de glycérol dans l'eau [98]. Les matériaux de mesure de la fenêtre de stabilité diffèrent d'une étude à l'autre pouvant faire varier les valeurs annoncées de quelques centaines de millivolts mais cette comparaison permet de visualiser l'impact des différentes astuces d'augmentation de la fenêtre de stabilité sur les matériaux d'électrodes pouvant être utilisés.

Tableau I.4 *: Récapitulatif non exhaustif des performances de différents prototypes aqueux de la littérature (P : capacité estimée par rapport à la masse d'électrode positive ; N : capacité estimée par rapport à la masse de l'électrode négative ; NP : capacité estimée par rapport à ma masse des deux électrodes ; * : tension théorique estimée avec les potentiels théoriques des couples d'électrodes)*

Electrolyte	Matériau d'électrode positive	Matériau d'électrode négative	Tension moyenne (V)	Capacité au 1er cycle (décharge) ($mAh.g^{-1}$)	Rétention de capacité au n^{ième} cycle	Efficacité coulombique	Densité de courant ou C-rate	Source
5,0 M $LiNO_3$ avec 0,001 M LiOH	$LiMn_2O_4$	$VO_2(\beta)$	1,5	10 mAh	-	-	1 mA	[37]
$LiNO_3$ saturé	$LiMn_2O_4$	LiV_3O_8	0,75-1,4*	120,28	83% (42e)	94% (1er) 86% (42e)	0,2C	[125]
9 m $LiNO_3$	$LiFePO_4$/C	LiV_3O_8	1,1*	90 (P)	99% (100e)	-	10C	[124]
21 m LiTFSI	$LiMn_2O_4$	Mo_6S_8	2,3	47 (NP)	78% (100e)	76% (1er) 97% (100e)	0,15C	[40]
					53% (1000e)	65% (1er) 99% (1000e)	4,5C	
21 m LiTFSI	$LiFePO_4$	Mo_6S_8	≈1,2*	40,7 (NP)	94% (50e)	62% (1er) 96% (50e)	0,2C	[47]
21 m LiTFSI + 7 m LiOTf	$LiMn_2O_4$	TiO_2/C	2,5	48	79% (100e)	80% (1er) 99% (100e)	0,5C	[82]
$Li(TFSI)_{0.7}(BETI)_{0.3} \cdot 2H_2O$	$LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	3,1	30	63% (100e)	75% (1er) ≈100% (100e)	6,8C	[83]
				60	75% (200e)	80% (1er) ≈100% (200e)	10C	
9,25 m LiTFSI DMC:H_2O 1:1,2	$LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	3	163 (N)	92% (200e)	84% (1er) 99% (200e)	0,5C	[96]
				94 (N)	74% (1000e)	86% (1er) ≈100% (1000e)	6C	
63 m LiTFSI Me_3ETN.TFSI	$LiMn_2O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	2,5	56 (NP)	88% (100e)	86% (1er) 99,5% (100e)	1C	[87]
2 m LiTFSI–94%PEG–6%H_2O	$LiMn_2O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$ recouvert par 3wt% $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$	2,4*	48 (NP)	79% (300e)	84% (1er) 99% (300e)	1C	[91]
15 m LiTFSI H_2O:TEGDME 1:0,41 molaire	$LiMn_2O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	2,45	48,8	≈60% (500e)	92% (1er) 99,8% (500e)	3C	[97]
21 m LiTFSI	$LiFePO_4$	Mo_6S_8	1,0-1,3*	123	91% (70e)	91% (1er) 99% (70e)	1C	[80]
12,5 m $LiNO_3$ in H_2O:PD (1:1 en masse) + 6wt% TEGDA	$LiMn_2O_4$	Mo_6S_8	1,8*	105	70% (250e)	75% (1er) 98,5% (250e)	1C	[115]
1 m LiTFSI 92,9% Glycerol	$LiMn_2O_4$ recouvert par 3wt% $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$	$Li_4Ti_5O_{12}$ recouvert par 3wt% $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$	2,45	124,1	96% (400e)	90% (1er) 99% (400e)	100 mA/g	[98]
4,5 m LiTFSI–KOH–$CO(NH_2)_2$–H_2O	$LiMn_2O_4$	$Li_4Ti_5O_{12}$	2,5	61,3 (NP)	87% (1000e)	93% (1er) ≈100% (1000e)	0,5C	[121]
15 m LiTFSI	$LiMn_2O_4$	Mo_6S_8	1,8*	92 (N)	89% (15e)	-	C/5	[73]
21 m LiTFSI	$LiFePO_4$	TiS_2	1,5*	118	77% (30e)	80% (1er) 80% (30e)	C/2	[20]

Selon les matériaux d'électrodes, la tension moyenne pouvant être obtenue est de 2,5 V avec LMO ou LNMO ($LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$) face à LTO. LNMO ayant un potentiel très élevé (4,7 V *vs.* Li^+/Li [126]), son utilisation dans un prototype aqueux peut sembler délicate avec le dégagement de dioxygène pouvant se produire vers 4,9 V *vs.* Li^+/Li selon les compositions d'électrolytes à base de LiTFSI. De plus, différents régimes, lents aussi bien que rapides, sont utilisés. Plus le cyclage est rapide, moins des réactions d'électrolyse de l'eau et d'autres réactions parasites peuvent avoir lieu ce qui peut représenter un réel avantage pour avoir une efficacité coulombique élevée. Cependant, la capacité de décharge diminue avec l'augmentation du C-rate [80].

VI. Les objectifs de thèse

Dans ces travaux, il a été décidé de se concentrer principalement sur la technologie Li-ion. En effet, un large panel de matériaux actifs a déjà été détaillé dans la littérature et est maitrisé à l'échelle laboratoire ce qui permettrait de se concentrer dans un premier temps sur la formulation d'un électrolyte aqueux bas coût. Au regard de l'étude bibliographique réalisée ici, peu d'études se sont orientées vers le développement d'un tel électrolyte en technologie Li-ion car la plupart utilisent LiTFSI comme sel. En plus d'être fluoré, il a l'inconvénient d'avoir un prix au gramme élevé. Ainsi, cette thèse propose de s'intéresser à $LiNO_3$ car il présente des propriétés prometteuses :

- une forte solubilité dans l'eau, supérieure à LiOAc, $LiClO_4$, LiOH et Li_2SO_4 (soluble jusqu'à 10,8 m à 20°C).
- une chaotropicité moyenne, inférieure à $LiClO_4$ mais supérieure à celle de LiCl.
- un prix faible et une faible toxicité.

Les objectifs de la thèse sont :

1) d'élargir la fenêtre de stabilité de l'électrolyte à base de $LiNO_3$.
2) de comprendre l'impact de la formulation de l'électrolyte (surconcentration, ajout d'une molécule organique) sur les propriétés électrochimiques de l'électrolyte.
3) de sélectionner et d'adapter les électrodes dans le but de réaliser une cellule complète avec l'électrolyte à large fenêtre de potentiel.
4) de conserver un coût bas en limitant au maximum l'utilisation de matériaux critiques comme le cobalt par exemple.

Au regard de la littérature, le premier objectif vise à notamment à réduire le potentiel de réduction de l'eau dans un électrolyte à base de $LiNO_3$. En effet, sa valeur est suffisamment élevée pour rendre difficile l'utilisation de Mo_6S_8 ou LTO comme matériau actif. Généralement, les matériaux utilisés avec ce type d'électrolyte sont $LiTi_2(PO_4)_3$ [114,127] ou LiV_3O_8 [124,125,128]. Ainsi, optimiser la formulation de l'électrolyte pourrait permettre de concevoir un prototype concurrent de ceux à base de LiTFSI et ainsi permettre de réduire le coût de la batterie avec un sel non fluoré. Le second point vise à permettre d'identifier les leviers et les points importants sur lesquels jouer pour améliorer les performances électrochimiques d'un électrolyte à base de $LiNO_3$. Le troisième objectif s'inscrit dans la continuité en visant à utiliser des matériaux actifs permettant une cellule comparable à celles à base de LiTFSI en termes de tension et de coût de production d'électrodes.

Le dernier point vise à éviter d'ajouter un surcoût de l'accumulateur développé dans ces travaux en ajoutant un matériau critique que ce soit au niveau du matériau actif d'électrode ou de l'additif permettant d'augmenter la fenêtre de stabilité. Dans de telles circonstances, $LiCoO_2$, souvent utilisé avec les électrolytes aqueux de $LiNO_3$ [128,129], ne sera pas envisagé dans cette étude. Les matériaux

privilégiés contiendront notamment du fer et du manganèse et ceux contenant du cobalt ou du vanadium ne seront pas considérés.

Chapitre II :
Matériels et méthodes

I. Formulation d'électrolytes

I.1. Formulation des électrolytes à base de sels et solvants commerciaux

I.1.A. Formulation des électrolytes simples à base d'eau et de sel

Le sel de nitrate de lithium ($LiNO_3$, qualité batterie, anhydre, ≥99,9%) a été acheté chez Sigma-Aldrich et stocké immédiatement dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon et anhydre. Le sel est pesé dans cette même boîte à gants avant d'être exposé à l'air pour être dissous dans de l'eau désionisée (18,2 MΩ·cm).
Le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI) de Sigma-Aldrich (≥99,9%) a été stocké dans un dessiccateur sous vide. Il a été pesé et dissous dans de l'eau désionisée en restant le moins longtemps possible hors du dessiccateur.

Dans tout le manuscrit plusieurs unités de concentration seront utilisées : en moles par litre de solution ($mol.L^{-1}$) noté M et en moles par kilogrammes de solvant ($mol.kg^{-1}$) noté m. Il est possible de jongler entre les deux unités dès lors que la densité de la solution est connue.

Pour les deux sels, dans le but de comparer leurs propriétés, une gamme de concentration allant d'une faible concentration (1 m) jusqu'à saturation à température ambiante a été réalisée. Le sel a été dissous dans l'eau à température ambiante, sauf pour les concentrations les plus élevées de $LiNO_3$ et LiTFSI, pour lesquelles l'électrolyte a dû être préparé sous agitation à 40°C.

Le choix de la température d'étude correspond à la température de fonctionnement pratique des batteries lithium-ion. En effet, en se basant sur les variations thermiques classiques que peut subir une batterie (dans une voiture électrique ou pour du stationnaire), les températures peuvent varier entre -10°C et 70°C. Cette plage de température sera utilisée le plus régulièrement possible dans les différentes études. Lorsque cela n'est pas possible les mesures seront réalisées à 20°C ou 25°C.

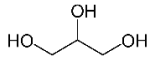
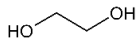
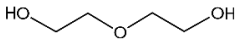
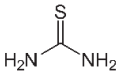
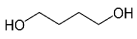
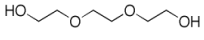
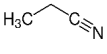
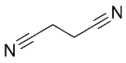
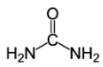
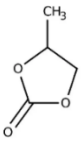
I.1.B. Formulation des électrolytes comportant plusieurs sels

Pour la réalisation des électrolytes contenant un mélange de sels, $LiNO_3$ a été dissout à température ambiante dans un électrolyte à base de LiTFSI sous agitation jusqu'à dissolution complète du sel. Au préalable, un électrolyte à base de LiTFSI a été réalisé selon le protocole présenté auparavant en I.1.A. et $LiNO_3$ pesé en boite à gants comme dans cette même section.

I.1.C. Formulation des électrolytes à base de diluants et de $LiNO_3$

Plusieurs solvants organiques appelés ici diluants, tous fournis par Sigma-Aldrich, ont été utilisés pour cette étude et sont présentés dans le Tableau II.1.

***Tableau II.1**: Liste des différents diluants organiques utilisés pour réaliser des électrolytes à base d'eau et $LiNO_3$.*

Nom et formule chimique	Molécule	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Pureté	Dangers
Glycérol $C_3H_8O_3$		92,09	≥ 99 %	
Ethylène glycol $C_2H_6O_2$		62,07	≥ 99,8 %	
Diéthylène glycol $C_4H_{10}O_3$		106,12	≥ 99 %	
1,3-dioxolane $C_3H_6O_2$		74,08	≥ 99,8 % 75ppm BHT inhibitor	
Thiocarbamide CH_4N_2S		76,12	≥ 99 %	
1,4-butanediol $C_4H_{10}O_2$		90,12	≥ 99 %	
Triéthylène glycol $C_6H_{14}O_4$		150,17	≥ 99 %	
Propionitrile C_3H_5N		55,08	≥ 99 %	
Succinonitrile $C_4H_4N_2$		80,09	≥ 99 %	
Urée CH_4N_2O		60,05	≥ 99 %	
Acétonitrile C_2H_3N		41,05	≥ 99,8 %	
N,N-diméthylformamide C_3H_7NO		73,09	≥ 99,9 %	
Carbonate de propylène $C_4H_6O_3$		102,09	≥ 99,7 %	

Après une étude de miscibilité entre les diluants et l'eau, les électrolytes peuvent être réalisés selon les proportions eau:diluant désirées. Pour se faire, le solvant est préparé en amont en pesant la quantité d'eau et de diluant nécessaire pour avoir le ratio molaire 2:1, donc deux molécules d'eau pour une de diluant. En fonction de la masse obtenue, le sel de $LiNO_3$ est pesé en boîte à gants sous atmosphère d'argon anhydre puis ajouté au mélange eau:diluant à température ambiante. Pour faciliter la dissolution du sel selon le solvant organique utilisée, la solution est placée sous agitation avec une chauffe à 40°C pendant quelques minutes.

I.2. Synthèse du $LiNO_3$ marqué ^{15}N

L'abondance naturelle de l'azote est de 99,63% pour ^{14}N et 0,37% pour ^{15}N [130]. Généralement, la Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN) à base de l'isotope ^{14}N est peu utilisée car elle est moins bien résolue que pour ^{15}N (respectivement de spin 1 et 0,5). Ainsi pour pouvoir observer un signal par RMN de l'azote, il est indispensable d'enrichir l'échantillon en ^{15}N à cause de sa faible abondance naturelle [130].

En l'absence de fournisseur de $LiNO_3$ enrichi ^{15}N, il est nécessaire de le synthétiser. Pour cela, une solution de $H^{15}NO_3$ 10 mol/L (98% 15N) a été achetée chez Sigma-Aldrich et diluée avec de l'eau désionisée pour obtenir une solution à 0,15 mol.L^{-1}. Une solution de LiOH 0,3 mol.L^{-1} (poudre achetée chez Sigma-Aldrich, ≥99,0%) a été ajoutée goutte à goutte sous agitation. La réaction acide-base, équimolaire et quantitative, qui se produit est la suivante :

$$HNO_3 + LiOH \rightarrow LiNO_3 + H_2O$$

Grâce à un contrôle du pH, l'ajout de la base dans le milieu a été arrêté lorsque la neutralité a été atteinte. La solution obtenue a été congelée pendant une nuit, puis lyophilisée pour obtenir une poudre blanche anhydre de $Li^{15}NO_3$. Avant de réaliser cette synthèse, une réaction dite modèle a été faite avec du $H^{14}NO_3$ disponible au laboratoire pour valider la démarche. La diffraction des rayons X (DRX) (Figure II.1) a prouvé que du $LiNO_3$ a été synthétisé sans impuretés résiduelles. Le sel isotopique ^{15}N a ensuite été stocké dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon anhydre pour éviter l'humidification et permettre une pesée précise pour la préparation des échantillons RMN.

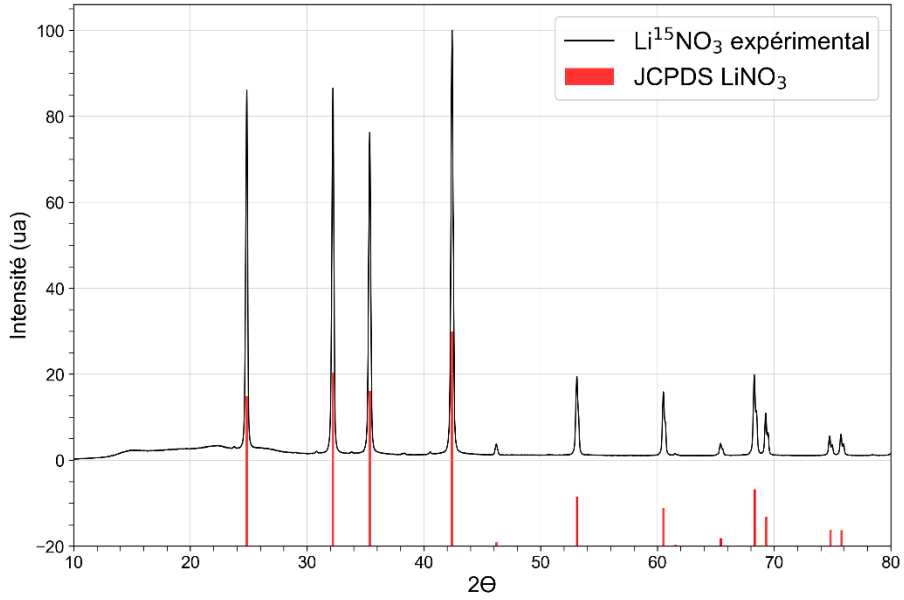


Figure II.1 *: DRX sous Kapton® (induisant une bosse entre 10 et 30°) du composé $Li^{15}NO_3$ après lyophilisation en comparaison avec les données de la littérature (Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)) du sel $LiNO_3$ anhydre.*

II. Caractérisations physicochimiques et électrochimiques des électrolytes

II.1. Conductivité ionique

Une cellule de conductivité HTCC, composée de deux électrodes de platine recouvertes de noir de platine fournie par Biologic (Figure II.2), a été utilisée pour mesurer la résistance de chaque électrolyte par spectroscopie d'impédance électrochimique galvanostatique (GEIS) sur un galvanostat-potentiostat VMP-3 de Biologic. Les mesures ont été effectuées sur une gamme de fréquences de 400kHz à 500mHz avec 13 points par décade et une amplitude de signal de 0,1 mA dans une enceinte thermique programmable entre 70°C et -10°C avec un incrément de 10°C pendant la diminution de la température. La plage de température a été choisie pour correspondre le plus possible à la plage d'utilisation des batteries.

La résistance de l'électrolyte (R, en Ω) est l'intersection du tracé de Nyquist avec l'axe des abscisses [13]. Une régression linéaire sur les données correspondant à la partie du tracé correspondant à l'électrode bloquante (entre 400 kHz et 100 Hz) est effectuée en l'absence d'un point d'intersection visible avec l'axe des abscisses. De plus, la constante de cellule (K, en cm^{-1}) a été vérifiée avant la mesure avec une solution de KCl 0,1 M pour calculer la conductivité ionique (σ, en $S.cm^{-1}$) avec l'équation (II.1) :

$$\sigma = \frac{1}{R}K \qquad \text{(II.1)}$$

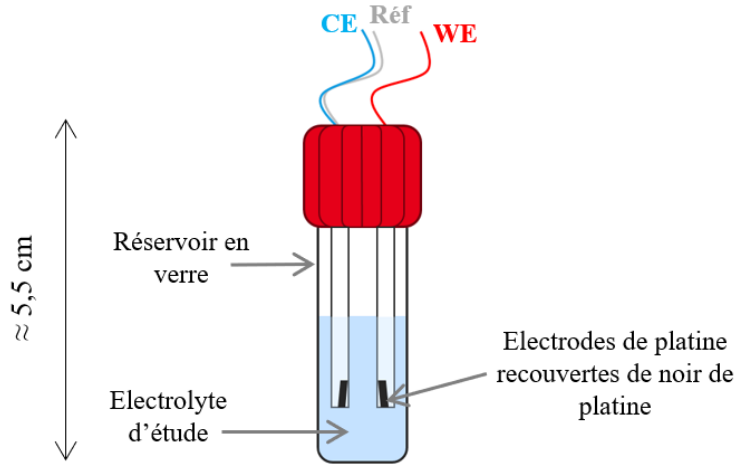


***Figure II.2**: Schéma d'une cellule HTCC*

II.2. Viscosité et densité

La viscosité a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre Lovis 2000 M/ME relié à un densimètre à tube vibrant DMA 4500 M tous deux de Anton Parr dans les locaux du Laboratoire de Rhéologie et Procédés à Saint-Martin-d'Hères. Deux capillaires en verre de diamètre 1,59 mm ou 1,8 mm ont été utilisés avec une bille en acier inoxydable de 1,5 mm de diamètre pour couvrir toute la gamme des viscosités. Entre deux échantillons, ils ont été lavés avec la brosse fournie avec le matériel, rincés à l'eau distillée et à l'éthanol avant d'être séchés à l'air comprimé. Une vérification de la densité de l'air dans le

tube de densité et sa comparaison avec une valeur de référence ont également été effectuées pour garantir la propreté du densimètre. Les mesures de viscosité et de densité ont été réalisées entre 10°C et 50°C avec un incrément de 10°C.

II.3. Spectroscopie de résonnance magnétique nucléaire (RMN)

Au sein d'une solution, les différentes espèces qui la composent peuvent naturellement se mouvoir de manière aléatoire autant en vitesse qu'en direction. Ces mouvements sont régis par la température et les chocs avec les molécules qui les entourent (le solvant aussi bien que d'autres ions) [13] : c'est le mouvement Brownien des particules aussi appelé autodiffusion [13,131].

Il est possible de mesurer le coefficient d'autodiffusion des espèces par spectroscopie RMN [52,132,133]. Le principe de la mesure consiste à appliquer un gradient de champ magnétique le long de l'échantillon ce qui permet de différentier la fréquence de résonnance des noyaux selon leur position. Une première impulsion de gradient vient « coder » leur position sous forme de phase. Après avoir laissé s'écouler le temps nécessaire de diffusion, un second gradient identique est appliqué à l'échantillon. Si une molécule s'est déplacée, son signal ne sera pas identique au premier « codage » et aura été atténué. Cette atténuation permet donc de connaître l'autodiffusion de l'espèce en question. La séquence ainsi utilisée est celle présentée Figure II.3 [133,134].

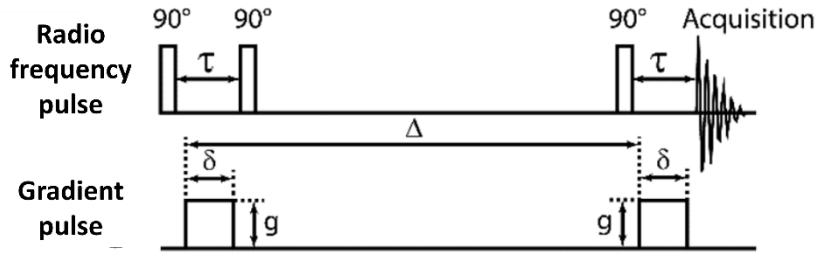


Figure II.3 *: Séquences de pulse utilisées pour la mesure d'autodiffusion des différentes espèces par RMN (par Bipolar Pulsed Field Gradient Stimulated Echo) (adapté de [133]). Les paramètres d'autodiffusion sont indiqués en lien avec l'équation (II.2).*

Les expériences de RMN en milieu liquide ont été réalisées sur un spectromètre Bruker de 400 MHz équipé d'une smartprobe BBO de 5 mm à température ambiante (25°C) sous la supervision et les conseils de Pierre-Alain Bayle du CEA IRIG-MEM. Les tubes ont été préparés selon le protocole de préparation de l'électrolyte, mais avec un ajout de 10% en volume de D_2O (Sigma Aldrich, 99,9 %D atomique) dans le solvant.

Les mesures d'autodiffusion ont été réalisées avec la séquence d'écho stimulé à gradients de champ pulsés bipolaires (BPSTE : Bipolar Pulsed Field Gradient Stimulated Echo) sur 16 points en faisant varier le gradient du champ magnétique de 5% à 95% du champ maximum (50 $G.cm^{-1}$). Pour chaque échantillon, la durée de l'impulsion d'excitation et le temps de relaxation ont été calibrés et optimisés à l'aide de mesures préliminaires. Les données traitées ont été extraites du logiciel Topspin et ajustées selon l'équation (II.2) pour déterminer le coefficient d'autodiffusion de chaque noyau étudié [52,132,133] :

$$I = I_0 e^{-D\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)} \qquad \text{(II.2)}$$

avec I_0 l'intensité de référence (signal non atténué), γ (en $s^{-1}.T^{-1}$) le rapport gyromagnétique du noyau atomique observé (ici ^{1}H, ^{7}Li, ^{15}N et ^{19}F), g (en $T.m^{-1}$) le gradient du champ magnétique, δ (en s) la durée du gradient appliqué, Δ (en s) le temps de diffusion (calculé grâce à l'optimisation du temps de relaxation) et D (en $m^2.s^{-1}$) le coefficient d'autodiffusion de l'espèce étudiée.

II.4. Spectroscopie Infrarouge (IR-ATR)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse chimique permettant d'identifier les molécules grâce aux vibrations caractéristiques des liaisons qui les composent lorsqu'elles sont exposées à un rayonnement infrarouge. Deux types de mesures sont possibles : par transmittance et par réflexion totale atténuée (ATR : Attenuated Total Reflection). Dans le cadre de cette étude, les mesures ont été réalisées par ATR car cette technique expérimentale permet d'éviter des problèmes de reproductibilité liés à l'utilisation de l'eau comme solvant [135] et pour la facilité d'accessibilité de l'équipement au laboratoire.

Les spectres infrarouges ont été acquis à température ambiante entre 4000 and 400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} grâce au spectromètre PerkinElmer Spectrum Two équipé avec un module ATR. Avant chaque mesure, le spectre du fond (l'air à la surface du diamant de la machine) a été enregistré sans aucun échantillon. Une correction de la ligne de base a d'abord été réalisée sur le logiciel d'acquisition et a ensuite été ajustée lors du traitement des données au besoin. De plus, un spectre ATR présente des différences notables avec un spectre standard obtenu par transmission. En effet, en transmittance, l'ensemble du rayonnement infrarouge traverse l'échantillon (l'échantillon est préparé sous forme de pastille ou de film) alors qu'en ATR, la lumière infrarouge est réfléchie par la surface de l'échantillon suite à son interaction [135,136]. La profondeur de pénétration d_p (en m) de l'onde lors de l'analyse ATR dépend donc du nombre d'onde λ (en m) de l'onde évanescente et peut s'exprimer selon l'équation (II.3) [135,136]:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2\theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \qquad \text{(II.3)}$$

avec n_1 l'indice de réfraction du cristal (diamant ici) et n_2 celui de l'échantillon sondé et θ l'angle de réflexion de l'onde. Les spectres ont donc été corrigés en multipliant le signal ATR par le nombre d'ondes afin de tenir compte de la variation de la profondeur de pénétration de l'onde évanescente utilisée avec cette méthode [136].

II.5. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS)

La diffusion des rayon X aux petits angles (SAXS : Small-Angle X-ray Scattering) et grand angles (WAXS : Wide-Angle X-ray Scattering) sont deux techniques complémentaires non destructives de caractérisation structurale. Elles permettent de sonder la matière sur plusieurs échelles allant d'objets nanométriques à atomique. Ces méthodes reposent sur la diffusion élastique des rayons X incidents par les atomes composant la matière. Une partie des rayons X envoyés sur l'échantillon est diffusée et l'analyse de l'intensité de ce rayonnement après interaction avec la matière en fonction de l'angle de diffusion permet d'obtenir des informations sur la structure de l'échantillon étudié.

Les expériences SAXS/WAXS ont été réalisées sur l'équipement XEUSS3.0 fourni par XENOCS, disponible au niveau de la plateforme de Nanocaractérisation (PFNC) du CEA Grenoble, en utilisant un dispositif expérimental de capillaire sous vide. Les capillaires en quartz de 1 mm de diamètre sont fournis par Hilgenberg. Le faisceau de rayons X est généré par une source de cuivre avec une longueur d'onde (λ) de 1,54 Å et est collimaté par des fentes d'une ouverture de 400 µm. Le temps de comptage choisi pour minimiser le bruit sur les données est de deux heures pour les électrolytes chargés en sels et de une heure pour les diluants et mélanges eau:diluants. L'intensité diffusée a été mesurée sur deux détecteurs 2D : un pour le WAXS et un pour le SAXS. Les mesures par SAXS nécessitent une distance échantillon-détecteur grande pour capter les petits angles de diffusion, tandis que dans le cas du WAXS, des détecteurs plus proches sont utilisés pour observer les angles plus grands. Le faisceau de rayons X a été diffusé de manière isotrope par les échantillons. L'intensité des images 2D a été moyennée pour différents angles de diffusion (θ), discrétisés par pas défini lors du traitement des données, afin d'obtenir un profil SAXS/WAXS 1D. L'intégralité du code permettant ce traitement de données et la gestion de l'équipement lors des mesures a été réalisée par Pierre Toudret du CEA Grenoble. Le profil 1D ainsi obtenu représente l'intensité moyenne en fonction du module du vecteur de diffusion Q donné par l'équation (II.4):

$$Q = \frac{4\pi \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda} \qquad \text{(II.4)}$$

Le principe du SAXS peut être schématisé simplement comme présenté Figure II.4 (adapté de [137]).

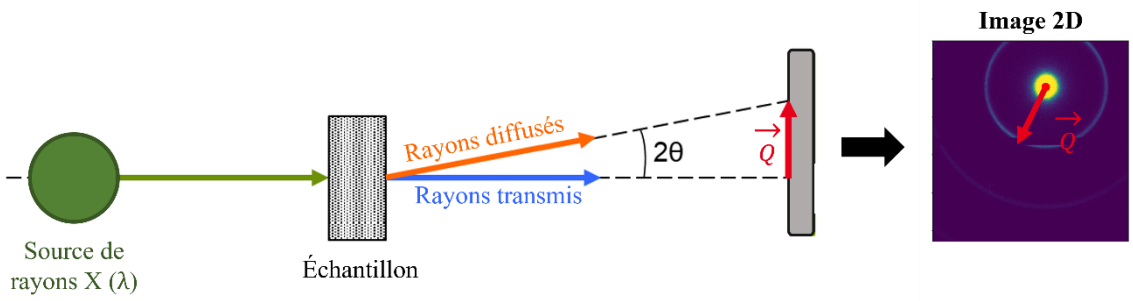


Figure II.4 *: Schéma explicatif du principe des mesures par SAXS/WAXS avec l'image 2D pour l'échantillon de référence pour la calibration du SAXS*

Lors de ces expériences, la gamme de Q sondée est comprise entre 3×10^{-2} Å^{-1} et 3.6 Å^{-1}. Pour déterminer la distance entre l'échantillon et les détecteurs, des échantillons de référence ont été testés : le béhénate d'argent (AgBe) pour le SAXS et l'hexaborure de lanthane (LaB_6) pour le WAXS. Un capillaire vide a été utilisé pour soustraire sa contribution aux profils mesurés afin d'obtenir uniquement les informations correspondant à l'échantillon seul. L'intensité de tous les profils obtenus a été corrigée par l'épaisseur de l'échantillon et un échantillon de carbone vitreux a été utilisé pour normaliser l'intensité diffusée de chaque échantillon selon les valeurs du NIST [138]. Les profils de diffusion 1D ainsi obtenus représentent l'intensité diffusée en cm^{-1} en fonction de Q en Å^{-1}. Cette intensité est proportionnelle au carré du volume des objets sondés et au carré du contraste. La diffusion dépend de l'atome rencontré par le rayon incident et, plus particulièrement, du nombre d'électrons qui l'entournent. Ainsi il est

possible de tirer une information de l'intensité des pics observée et de son évolution au cours des expériences notamment en termes de quantité de l'objet observé à un Q donné.

II.6. Fenêtre de stabilité électrochimique

À température ambiante, une cellule à trois électrodes composée d'une électrode de travail en carbone vitreux (GC) (disque de 0,3 cm de diamètre), d'une contre-électrode en fil de platine et d'une électrode de référence Ag/AgCl remplie d'une solution de KCl 3 M de BASi® (potentiel théorique de 0,194 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) et de 3,234 V par rapport au couple Li^+/Li) a permis d'évaluer la fenêtre de stabilité électrochimique des électrolytes (Figure II.5). Une chambre à double jonction (allonge en verre) a été utilisée pour isoler l'électrode de travail et éviter la pollution par la référence et par les espèces formées à la contre-électrode pendant l'expérience. Entre chaque mesure, l'électrode de travail a été lavée, polie avec une suspension d'alumine et ensuite mise dans un bain ultrasons dans de l'eau désionisée pendant 10 minutes. L'électrolyte et la solution dans la double jonction ont été changés après chaque expérience et la solution d'électrolyte a été dégazée avec de l'argon pendant 30 minutes pour éliminer les traces de dioxygène pendant la mesure. La cellule choisie est une cellule de verre de micro-analyse (Ogawa Seiki) afin de réduire la quantité d'électrolyte nécessaire à la mesure (environ 3 mL).

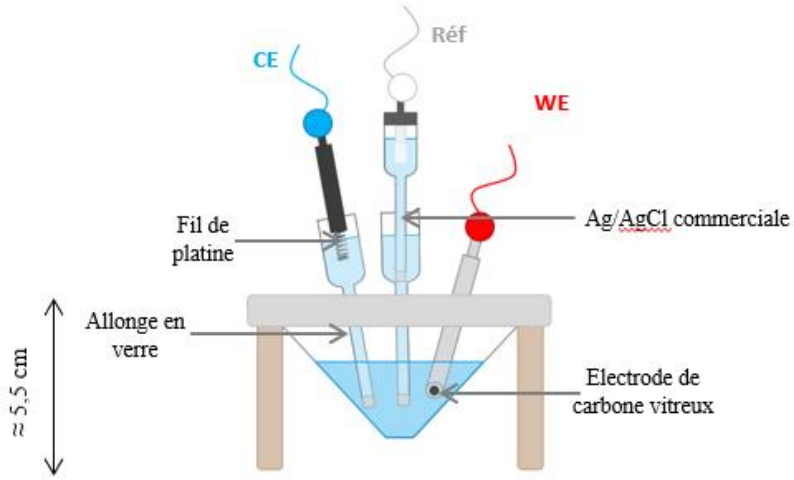


***Figure II.5**: Schéma du montage avec la cellule à trois électrodes, les allonges et les différentes électrodes utilisées pour la mesure de fenêtre de stabilité électrochimique.*

L'acquisition de la fenêtre de stabilité électrochimique a été réalisée par voltampérométries cycliques (CV) avec un galvanostat-potentiostat VSP de Biologic. Les stabilités en oxydation et en réduction ont été évaluées séparément à partir du potentiel de circuit ouvert. De manière générale, le potentiel maximum ou minimum du cyclage a été choisi de telle sorte que la valeur absolue du courant soit proche de 1 mA soit 14 $mA.cm^{-2}$ (maximum 2 mA soit 28 $mA.cm^{-2}$).

Le protocole de test utilisé pour faire les mesures de la fenêtre : vitesse de balayage, nombre de cycles et critère pour estimer le dégagement de H_2 et O_2 seront détaillés dans un chapitre consacré au développement de ce protocole (Chapitre III).

III. Formulation et caractérisation des électrodes à base de matériaux actifs

III.1. Formulation d'électrodes

Pour réaliser une électrode, en plus d'avoir choisi le collecteur de courant au préalable, il faut réaliser une encre avec le matériau actif choisi.
Dans l'objectif de conserver un faible impact sur l'environnement, la voie aqueuse a été privilégiée [114,139]. Pour cela, le liant choisi est un mélange de CMC (CarboxyMethyl Cellulose de masse moléculaire moyenne 250000 de Sigma-Aldrich dispersée à 3% massique dans l'eau) et de latex SBR (Styrene Butadiene Rubber, Styrofan® 2427, BASF, ayant un extrait sec de 52,4% dans l'eau). Pour avoir une bonne conduction électronique au sein de l'électrode du noir de carbone conducteur Super P C65 (Imerys) est utilisé.

Dans un premier temps, la dispersion de CMC et le carbone sont mélangés à l'aide d'une spatule puis l'eau est ajoutée et le tout est homogénéisé avec un mélangeur à hélice Dispermat® LC2 (VMA-Getzmann) pendant 5 minutes à 1500 $tr.min^{-1}$. Le matériau actif est ensuite additionné avant incorporation pendant 10 minutes à 3500 $tr.min^{-1}$. Le SBR est introduit en dernier avec une ultime utilisation du mélangeur de manière plus douce à 500 $tr.min^{-1}$ pendant 5 minutes. La formulation de l'encre matériau actif/carbone/CMC/SBR ainsi visée pour la partie sèche (hors solvant) est égale à 92/4/2/2, et se base sur les travaux précédents réalisés au laboratoire [114].
Une seule exception à cette composition et ce protocole est faite pour des matériaux actifs faiblement conducteurs dans les proportions 60/30/5/5. En effet, l'encre à base de matériaux organiques comme matériaux actifs d'anode a été réalisée en mélangeant les différents composants entre eux à la spatule, la quantité d'encre étant nettement inférieure au minimum requis pour l'utilisation du Dispermat®.

L'encre ainsi obtenue est étalée sur le collecteur de courant sélectionné à l'aide d'un « Doctor Blade » (Elcometer 4340) avec une racle ayant une hauteur fixée à 100 µm. L'électrode est ensuite placée à l'étuve à 70°C pendant une nuit. Selon les besoins de l'expérience, l'électrode peut être pressée à une tonne.

III.2. Caractérisation électrochimique des électrodes en montage trois électrodes

Le même montage trois électrodes a été utilisé pour les caractérisations électrochimiques présentées ci-dessous. Le montage (Figure II.6) est très similaire à celui présenté section II.6. L'électrode diffère car elle est constituée d'une lamelle de collecteur de courant et d'une couche active de très faible surface (inférieure à 0,4 cm^2) pour répondre aux contraintes du montage trois électrodes de faible volume. Pour limiter les réactions parasites, du ruban adhésif en polyimide Kapton® est collé au dos du collecteur de courant et juste au-dessus de la partie active sur toute la portion qui trempe dans l'électrolyte. Ainsi, on évite les réactions de dégagement de H_2 et O_2 sur le collecteur de courant nu pour observer uniquement les phénomènes se produisant dans l'électrode enduite.

Avant de lancer la mesure, après le bullage de 30 minutes sous argon, ce même gaz est introduit à la surface de l'électrolyte par un des trous de la cellule pour créer une atmosphère d'argon localement dans la cellule étanche et limiter au maximum la dissolution du dioxygène de l'air pouvant provenir de l'extérieur. Ce protocole est réservé aux expériences de plus longue durée telles que le cyclage galvanostatique avec limite de potentiel (GCPL). Dans le cas des mesures électrochimiques comme les

CV, la durée est limitée à moins de douze heures et ne nécessite pas ces précautions car la dissolution de l'oxygène est jugée suffisamment négligeable.

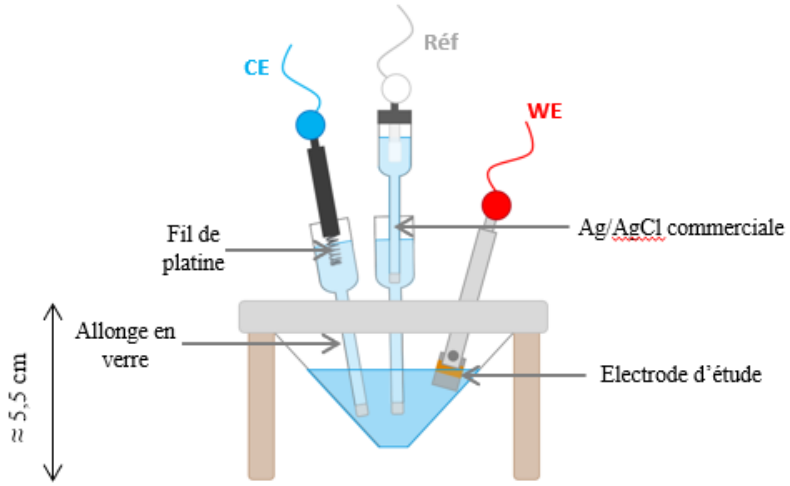


***Figure II.6**: Schéma du montage avec la cellule à trois électrodes, les allonges et les différentes électrodes utilisées pour les caractérisations électrochimiques des électrodes*

III.2.A. Voltampérométrie cyclique (CV) appliquée aux électrodes positives et négatives

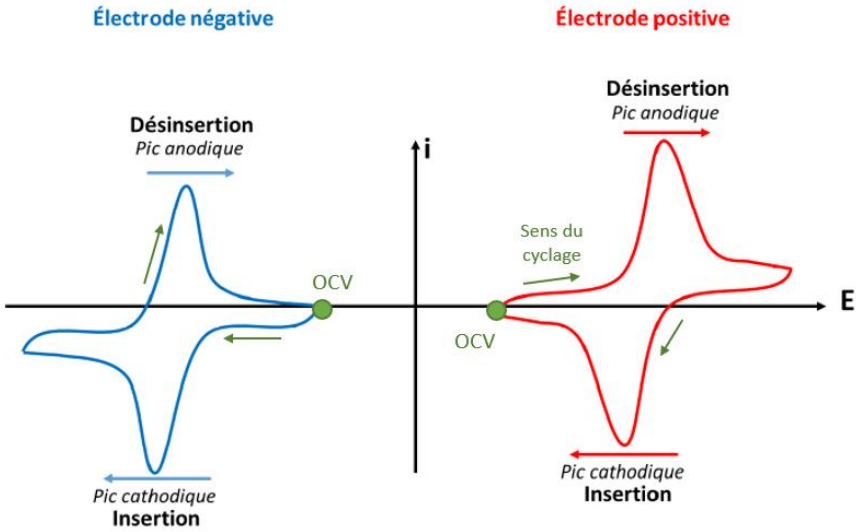


***Figure II.7**: Schéma des courbes du courant en fonction du potentiel pour les phénomènes d'insertion et désinsertion des ions dans les matériaux d'électrodes positives et négatives (adaptée de [50]).*

Cette technique permet d'étudier le comportement d'un matériau d'intercalation lors de l'insertion et désinsertion des ions Li^+ dans sa structure. Cela permet notamment de connaître le potentiel de ces phénomènes en comparaison avec la fenêtre de stabilité de l'électrolyte étudié.

De même que dans la section II.6, un galvanostat-potentiostat VSP de Biologic a été utilisé pour ces mesures. Les cyclages ont été réalisés à 0,05 $mV.s^{-1}$ et le cyclage commence depuis le potentiel de circuit ouvert (OCV). Dans le cas du test d'une électrode positive, le potentiel maximum de cyclage est choisi de sorte à ce que l'expérience ne se déroule pas hors de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte pour éviter tout dégagement gazeux pouvant détériorer l'électrode. Pour une électrode négative, le potentiel

minimum est choisi de la même façon. Le sens du cyclage choisi ainsi que la signification des pics est présenté Figure II.7 (adaptée de [50]).

III.2.B. Cyclage galvanostatique avec limite de potentiel (GCPL)

Les électrodes ont aussi été évaluées par cyclage galvanostatique avec limite de potentiel (GCPL). Un courant continu est appliqué à l'électrode de travail et sa différence de potentiel avec la contre-électrode est mesurée. Le courant à appliquer lors de ces mesures a été choisi de telle sorte qu'une charge/décharge dure 5h (régime de C/5). Pour calculer ce courant il faut dans un premier temps connaître la capacité théorique du matériau.
Pour cela, la loi de Faraday permet de la calculer lorsque l'on connaît le nombre d'électrons échangé pendant la réaction d'insertion/désinsertion du Li^+ dans le matériau grâce à la formule :

$$Q_{théorique} = \frac{n \times F}{3{,}6 \times M_{matériau}} \quad \text{(II.5)}$$

avec $Q_{théorique}$ la capacité théorique du matériau d'intérêt (en $mAh.g^{-1}$), n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction, F la constante de Faraday (96 485 $C.mol^{-1}$), $M_{matériau}$ qui correspond à la masse molaire du matériau actif (en $g.\ mol^{-1}$) et où 3,6 correspond au facteur multiplicatif de conversion de 1 C (Coulomb) en 1 mAh.
Le détail des valeurs de capacité théorique sera explicité dans le chapitre VI lors de la présentation du cyclage des électrodes étudiées.

Les limites en potentiel pour les cyclages ont été choisies suite aux voltampérométries cycliques du matériau dans l'électrolyte d'étude de sorte à correspondre à la fin des phénomènes d'insertion et désinsertion dans le matériau.

IV. Assemblage d'une pile bouton pour déterminer le courant acceptable pour la mesure d'une ESW

De manière à pouvoir se comparer avec les prototypes couramment réalisés avec des électrolytes organiques aux résultats obtenus dans cette thèse pour les électrolytes à base d'eau, une quantification du courant acceptable sur les collecteurs de courants classiquement utilisés comme le cuivre et l'aluminium en organique a été mise en place. Pour cela, des piles boutons 2032 ont été assemblées selon le schéma indiqué Figure II.8 [140].

Les éléments constituant la pile bouton, c'est-à-dire les capots inférieurs et supérieurs (respectivement positif et négatif), la cale d'épaisseur de 0,5 mm et le ressort, sont fabriqués en acier inoxydable 316L (Hohsen Corp.). L'électrode de travail est de diamètre légèrement plus petit que l'électrode de lithium métal (14 mm) pour reproduire la configuration classique utilisée au laboratoire pour tester un matériau actif d'électrode positive en demi-pile. Les électrodes étudiées ici sont donc le cuivre et l'aluminium.

L'électrolyte utilisé comme référence d'électrolyte organique pour ce test est le LPX : 1 M $LiPF_6$ dissout dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de diméthyle (DMC) et de carbonate d'éthyle méthyle (EMC) en ratio volumique 1/1/1.

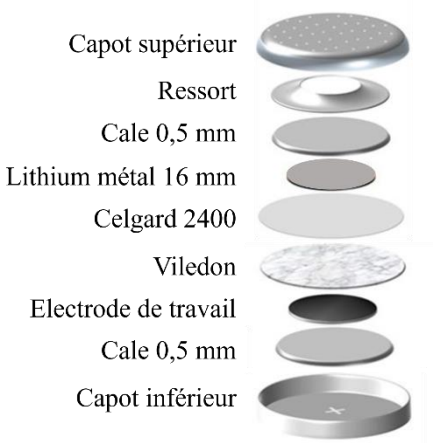


***Figure II.8** : Assemblage des piles boutons (adapté de [140])*

Pour obtenir la valeur du courant en système organique sur les collecteurs de courant classiquement utilisés, des CV ont été réalisées sur les plages de potentiel suivantes :

- 2,5 V - 4,5 V vs Li pour les trois piles contenant le disque d'aluminium
- 0,05 V - 2,5 V vs Li pour les trois piles contenant le disque de cuivre

Les mêmes plages ont aussi été réalisées avec 3 piles boutons en configuration cale d'acier inoxydable face au lithium métal pour s'assurer que la majeure partie du courant obtenu lors des tests ci-dessus provienne des électrodes étudiées et non du reste du corps de la pile en acier.
Plus de détails sur le protocole des voltampérométries cycliques des piles boutons seront donnés dans le chapitre III en accord avec l'établissement du protocole de mesure des ESW, notamment le choix de la vitesse de balayage.

Chapitre III :
Critères et paramètres de mesure d'une fenêtre de stabilité électrochimique

La principale limitation à l'utilisation des électrolytes aqueux sous forme de prototype est leur faible fenêtre de stabilité [38,40]. Par conséquent, pour les étudier et les comparer entre eux, ainsi qu'avec les données de la littérature, la définition claire d'un protocole et de critères de mesure doit être mise en place. Les bornes de stabilité pouvant être obtenues étant dépendantes de nombreux facteurs expérimentaux, il est donc nécessaire de les identifier et de les fixer dans l'optique d'avoir des mesures réalistes et pertinentes.

I. L'absence de convention dans la littérature

Un des points importants lors de la conception d'un électrolyte novateur est de pouvoir le comparer aux références de la littérature. Cependant, pour se faire, il faut reproduire les mêmes conditions de mesures que ce soit électrochimiques ou même au niveau du protocole (montage, lavage, électrodes de travail, etc). Quel que soit l'électrolyte étudié, une grande diversité des paramètres utilisés pour mesurer la fenêtre de stabilité a été rapportée [141].

En ce qui concerne le programme électrochimique, deux techniques principales existent dans la littérature : la voltampérométrie cyclique (CV) et la voltampérométrie à balayage linéaire (LSV). La principale différence entre les deux techniques réside dans la possibilité de répéter le balayage en potentiel et de le faire dans les deux sens de variation lors de la réalisation d'une voltampérométrie

cyclique. Cela permet notamment de suivre la stabilité électrochimique en cyclage ou d'observer la formation ou non d'un film de passivation à la surface de l'électrode par exemple. L'avantage des voltampérométries cycliques est notamment de pouvoir choisir le cycle sur lequel la fenêtre de stabilité est mesurée. Selon les sources, cette donnée peut être fournie ou non. Par exemple Suo *et al.* ont précisé utiliser le premier cycle [40] alors que d'autres travaux utilisent plutôt le dixième cycle comme Paillot *et al.* [50]. Quelques exemples de paramètres de mesure utilisés dans la littérature sont résumés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 *: Récapitulatif de différentes manières de mesurer une fenêtre de stabilité dans la littérature.*

Electrode de travail	Technique électrochimique	Vitesse de balayage ($mV.s^{-1}$)	Source
Acier inoxydable	CV	10	[40]
Or, platine, GC	CV	100	[46]
Platine et GC	CV	100	[53]
Acier inoxydable	LSV	5	[87]
Aluminium et Titane	LSV	10	[90]
Aluminium et platine	CV	5	[96]
Aluminium, nickel, cuivre et acier inoxydable	CV	20	[114]
Platine et GC	CV	100	[50]
Titane	LSV	2	[99]

Une variété considérable de matériaux est utilisée comme électrode de travail pouvant rendre les comparaisons délicates entre les différents travaux.

De manière analogue, la vitesse de balayage a un fort impact lors de l'utilisation de ces techniques. Il devient assez difficile de se comparer lorsque celle-ci peut varier sur près de deux ordres de grandeur entre 2 et 100 $mV.s^{-1}$ dans les exemples cités ici. Dans la littérature, des statistiques ont été obtenues par Méry *et al.* en listant plus d'une centaine d'articles mesurant la fenêtre de stabilité des électrolytes solides polymères et une même diversité de vitesses de balayage choisies a été notée [141]. Dans leur cas, les valeurs les plus fréquentes sont 1 $mV.s^{-1}$ et 0,5 $mV.s^{-1}$ [141]. Cependant, cette vitesse doit aussi être adaptée à la conductivité de l'électrolyte car moins il est conducteur et plus la résistance associée aura un impact sur l'allure de la courbe obtenue et les phénomènes électrochimiques. Dans le cas d'un électrolyte aqueux par exemple, des vitesses plus élevées peuvent être utilisées car la conductivité de ces électrolytes peut être 100 fois supérieure à celle des électrolytes solides polymères de cette étude de Méry *et al.* (entre 10^{-5} et 10^{-3} $S.cm^{-1}$ [141] contre 10^{-3} à 10^{-1} $S.cm^{-1}$ pour des électrolytes aqueux [114]).

Au-delà de la précision de ces paramètres, les détails des protocoles ne sont pas toujours fournis. Par exemple, dans plusieurs travaux, la désaération de l'électrolyte aqueux est précisée et peut se faire aussi bien à l'azote [46] qu'à l'argon [50,53,73,114]. L'utilisation de ce bullage peut aussi varier entre une utilisation à durée limitée avant la mesure (15 minutes à 2h selon les travaux) [46,50,114] ou tout au long de l'expérience [73]. Il permet d'éliminer le dioxygène dissout et d'éviter d'observer sa réduction lors de la mesure de la fenêtre de stabilité électrochimique. Dans la même optique, il est rare que les détails du protocole de lavage des électrodes et du matériel soient fournis. Cependant, dans le cas des électrodes de platine et de carbone vitreux (GC), l'utilisation d'un bain à ultrasons après le

polissage des électrodes est courant pour limiter les impuretés en surface de l'électrode lors du test électrochimique et de l'acquisition des données [46,50,53].

En plus de détails expérimentaux parfois absents, le critère de mesure de la fenêtre de stabilité sur les données obtenues après acquisition n'est pas systématiquement précisé. La définition de la façon dont est déterminé le potentiel correspondant à l'oxydation ou à la réduction du solvant ne fait pas l'objet d'un consensus [141] et n'est pas toujours explicitée. Dans les travaux de Marchal *et al.* [114], l'établissement de ce critère a été un point clé basé sur le calcul de l'autodécharge de 10% d'un système aqueux complet (capacité d'électrode supérieure à 30 $mAh.cm^{-2}$). Cela correspondrait à une autodécharge en 150 heures soit environ 6 jours et équivaut à un courant de 0,02 $mA.cm^{-2}$ [114]. Une valeur très similaire a été utilisée par Peng *et al.* et Chen *et al.* soit 0,06 $mA.cm^{-2}$ [111] et 0,05 $mA.cm^{-2}$ [142] respectivement mais aucune justification derrière ce chiffre n'est disponible. Mousavi *et al.* ont souligné les inconvénients liés à l'utilisation d'un critère en densité de courant. Par exemple, la valeur choisie est souvent arbitraire et conduit à des écarts de mesure de fenêtre de stabilité pouvant être de l'ordre de 1,0 V. Par ailleurs, elle ne permet pas de l'évaluer de manière fiable lors de l'utilisation d'électrodes de grande surface à cause d'importants courants capacitifs [143].

Classiquement, la méthode des tangentes est utilisée. Pour son application la plus répandue, elle consiste à prendre le potentiel situé à l'intersection entre la tangente au mur du solvant avec l'axe des abscisses [144]. Il existe aussi plusieurs variantes dont une où la tangente à l'horizontale aux faibles courants est utilisée plutôt que l'axe des abscisses [110,143,145]. D'après les travaux de Mousavi *et al.*, cette méthode permet d'utiliser un critère moins dépendant des caractéristiques de l'électrolyte comme sa concentration ou la diffusion des espèces en son sein (par opposition à l'utilisation d'une valeur en densité de courant) [143]. Selon l'allure de la courbe, cette variante peut ou non conduire à une surestimation de la valeur du potentiel correspondant à l'oxydation du solvant [145]. Une autre manière d'améliorer la méthode des tangentes a été détaillée par Paillot *et al.* [50]. Pour cela, l'utilisation d'un repère orthonormé est indispensable. Les tangentes à la courbe sont tracées au niveau du mur du solvant et des faibles courants puis la bissectrice au niveau du point d'intersection est tracée. Le potentiel retenu sera celui obtenu à partir de l'intersection entre l'axe des abscisses et la perpendiculaire au niveau du croisement de la bissectrice et de la courbe expérimentale. L'illustration de ces différentes variantes est disponible Figure III.1 [50,145].

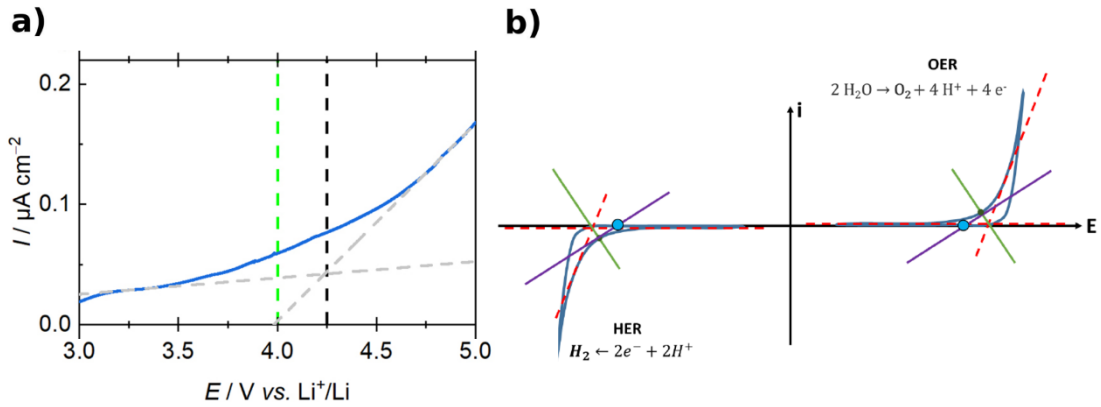


Figure III.1 *: a) Utilisation de la méthode des tangentes avec l'axe des abscisses (en vert) et avec la tangente à la base de la courbe aux faibles courants (en noir) dans le cas d'électrolytes de PTMC et LiTFSI (extrait de [145]). b) Utilisation de la méthode des tangentes sans surestimation de la fenêtre de stabilité avec un repère orthonormé et la bissectrice (extrait de [50]).*

En conclusion, l'absence de consensus dans la littérature montre qu'il est difficile de choisir une méthode de mesure de la fenêtre de stabilité qui permette de facilement se comparer à toutes les études publiées. Il est donc important de choisir à la fois judicieusement les conditions expérimentales mais aussi le critère de détection de l'oxydation et de la réduction du solvant.

II. L'impact des conditions de mesures

Dans un premier temps, les conditions expérimentales principales vont être sélectionnées comme la nature de l'électrode mais aussi la vitesse de balayage. Avant de s'intéresser à la définition d'un critère pour déterminer le potentiel de début d'oxydation et de réduction du solvant, le choix a été fait d'utiliser la méthode des tangentes classique pour une première évaluation de fenêtre de stabilité et quantifier l'impact des choix faits expérimentalement.

II.1. L'électrode de travail

Pour connaître l'influence du matériau d'étude, la vitesse de balayage a été fixée arbitrairement à 20 $mV.s^{-1}$ de sorte à faire l'acquisition sur l'entièreté de la plage de potentiel en quelques minutes. Le protocole est celui détaillé dans le chapitre II en II.2. Les différents substrats dans cette section sont : une feuille d'aluminium (20 µm d'épaisseur), une feuille de nickel (fourni par Sigma-Aldrich, d'épaisseur 12,5 µm) et une feuille d'acier inoxydable 316L (composé de fer, 18% de chrome, 10% de nickel et 3% molybdène, de 25 µm d'épaisseur et fourni par Sigma-Aldrich) et deux électrodes de 0,3 cm de diamètre, en carbone vitreux (GC) et en platine.

En plus d'observer l'impact du choix de l'électrode de travail en montage trois électrodes, le but ici est aussi de trouver le substrat qui permet de caractériser à la fois les électrolytes à base de LiTFSI et ceux de $LiNO_3$. Ces choix sont respectivement la référence la plus utilisée pour les WiSE et le sel d'intérêt de cette thèse. Deux concentrations ont été choisies ici : 14,5 m pour LiTFSI pour être en configuration WiSE sans être à saturation et 6,2 m pour $LiNO_3$ pour être au milieu de la plage de concentration sondée pour ce sel dans la suite du manuscrit. Les résultats obtenus pour les cinq différentes électrodes dans ces deux électrolytes sont disponibles Figure III.2 et dans le Tableau III.2.

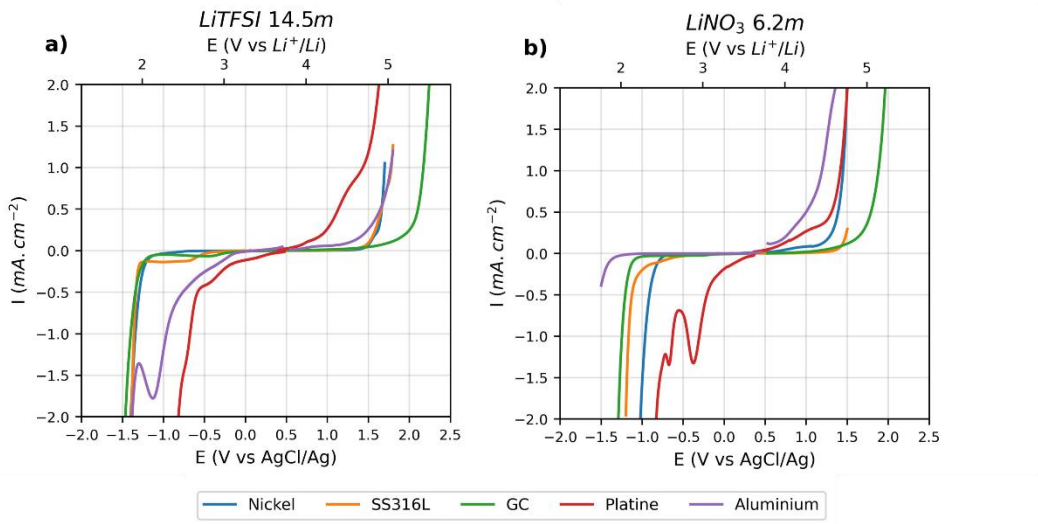


Figure III.2 *: Voltampérométries cycliques (au premier cycle, aller en potentiel tracé uniquement) sur nickel, acier inoxydable (SS316L), carbone vitreux (GC), platine et aluminium dans a) LiTFSI 14,5 m et b) $LiNO_3$ 6,2 m à 20 $mV.s^{-1}$.*

Tableau III.2 *: Valeurs des fenêtres de stabilité (méthode des tangentes) en fonction de l'électrode de travail dans LiTFSI 14,5 m et $LiNO_3$ 6,2 m selon les données présentées Figure III.2.*

	LiTFSI 14,5 m	$LiNO_3$ 6,2 m
Nickel	2,89 V	2,32 V
Acier inoxydable SS316L	2,96 V	2,56 V
Carbone vitreux (GC)	3,50 V	3,09 V
Platine	2,33 V	2,22 V
Aluminium	2,83 V	2,44 V

Pour les deux électrolytes, la fenêtre de stabilité mesurée est la plus restreinte sur platine et la plus large sur carbone vitreux (GC) quel que soit l'électrolyte considéré. Cette observation est cohérente avec les travaux de Coustan *et al.* sur platine, or et GC où la plus grande valeur est mesurée pour ce dernier [46]. Pour une même concentration en LiTFSI (15 m), Paillot *et al.* ont mesuré une fenêtre de stabilité électrochimique de 2,3 V sur platine et 3,8 V sur GC [73] confirmant les valeurs mesurées ici pour une concentration proche. Le platine est connu pour être un bon catalyseur des réactions d'électrolyse de l'eau et notamment de sa réduction [46,146]. Ainsi le potentiel de réduction est le plus élevé sur ce matériau parmi ceux testés en raison d'une faible surtension d'activation de la réaction de formation de dihydrogène. Par conséquent, le choix du substrat de mesure, s'il est bon catalyseur des réactions d'électrolyse de l'eau, peut conduire à masquer des effets dus à la nature du sel ou à la concentration en sel dans l'électrolyte. En effet, ces deux paramètres induisent généralement des variations des surtensions des réactions de l'eau. Pour observer ce comportement, le choix d'une électrode qui catalyse moins ces réactions est une bonne solution [46]. Dans le cas présent, les substrats sont classés dans l'ordre allant de la valeur de fenêtre de stabilité la plus élevée à la moins élevée : GC > SS316L > aluminium > nickel > platine. Ce classement est différent de celui obtenu avec un critère à ± 0,02 $mA.cm^{-2}$ dans les travaux de Marchal *et al.* [114] où l'acier inoxydable surpasse le nickel puis l'aluminium. Yamada *et al.* ont aussi observé une différence de potentiel de démarrage des réactions de décomposition de l'eau sur platine, acier inoxydable, zinc, aluminium et titane. La fenêtre de stabilité ainsi mesurée pour l'acier inoxydable est légèrement supérieure à celle sur platine [83].

En conclusion, l'électrode de carbone vitreux est intéressante pour plusieurs aspects :

- Elle permet d'observer facilement des différences entre les familles d'électrolytes d'études.
- En dehors de l'électrolyse de l'eau, aucun autre phénomène électrochimique ne semble avoir lieu à sa surface (contrairement à l'aluminium dans LiTFSI ou au platine dans $LiNO_3$).

Pour la suite des mesures de fenêtre de stabilité électrochimique, l'électrode de travail privilégiée sera le carbone vitreux (GC).

II.2. La vitesse de balayage

L'étude de l'impact de la vitesse de balayage sur les résultats obtenus est réalisée uniquement sur l'électrolyte à base de $LiNO_3$. Pour s'assurer que le choix est fait de manière cohérente quelle que soit la concentration, une solution diluée à 1 m et une plus concentrée à 6,2 m sont utilisées. Face à l'importante diversité présente dans la littérature, trois valeurs sur la plage présentée dans les données du Tableau III.1 sont choisies : une faible vitesse de balayage à 1 $mV.s^{-1}$, une rapide à 100 $mV.s^{-1}$ et une intermédiaire à 20 $mV.s^{-1}$. Les voltampérométries cycliques sont présentées Figure III.3 avec un zoom

sur les faibles courants. Le Tableau III.3 répertorie les valeurs des fenêtres de stabilité électrochimique mesurées avec la méthode des tangentes.

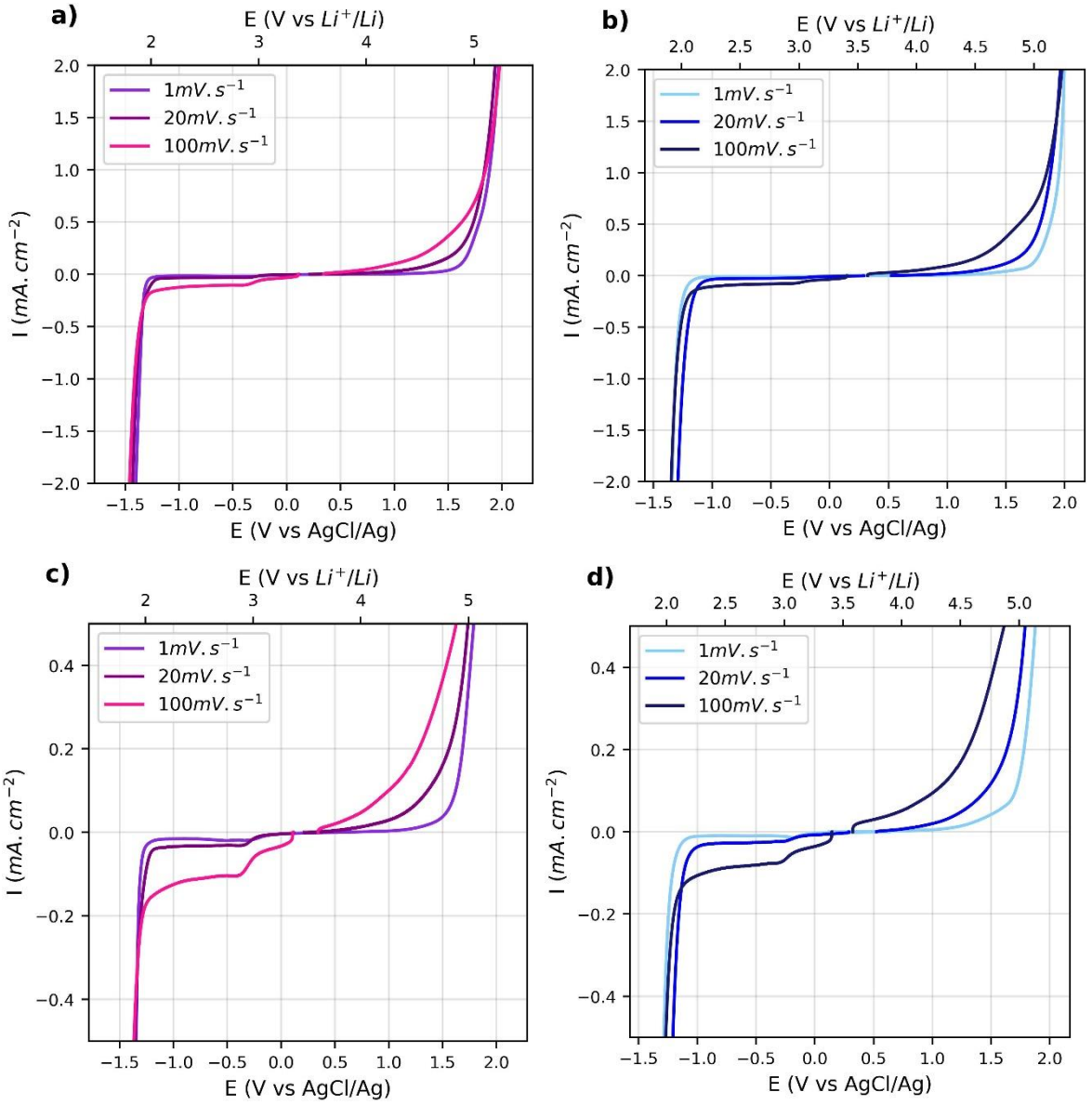


Figure III.3 *: Voltampérométries cycliques (au premier cycle, aller en potentiel tracé uniquement) sur carbone vitreux (GC) $LiNO_3$ a) 1 m et b) 6,2 m avec des zooms respectifs c) et d) entre ± 0,05 $mA.cm^{-2}$ à 1, 20 et 100 $mV.s^{-1}$.*

Tableau III.3 *: Valeurs des fenêtres de stabilité (méthode des tangentes) selon la vitesse de balayage en potentiel dans $LiNO_3$ 1 m et 6,2 m selon les données présentées Figure III.3.*

	$LiNO_3$ 1 m	$LiNO_3$ 6,2 m
1 $mV.s^{-1}$	3,25	3,24
20 $mV.s^{-1}$	3,14	3,09
100 $mV.s^{-1}$	3,37	3,08

Lors de l'augmentation de la vitesse de balayage, les courants mesurés à des tensions proches de celle de circuit ouvert (courant nul) sont de plus en plus élevés. Ainsi, utiliser un critère en densité de courant pour quantifier la fenêtre de stabilité semble inadéquat s'il n'est pas variable selon la vitesse de balayage choisie. Pour la mesure de celle-ci par la méthode des tangentes, les valeurs sont proches quelle que soit la vitesse mais pas égales. Un écart de 200 mV environ est observé entre la valeur la plus élevée et la plus faible. Cela peut être dû à l'incertitude de mesure induite par le choix du point de la courbe où la tangente est tracée ou à une différence induite par la rapidité du balayage. Les résultats obtenus par Li *et al.* montrent que la vitesse de balayage influence fortement la valeur de la mesure du potentiel d'oxydation du solvant qu'elle soit estimée par densité de courant ou par la méthode des tangentes [147]. Il y a jusqu'à 500 mV d'écart entre deux mesures avec cette technique dans le cas de leurs électrolytes polymères. Cependant, dans le cas de l'électrolyte d'intérêt de notre étude, l'impact de la valeur de la vitesse de balayage est plus faiblement marqué pour la mesure de la fenêtre de stabilité par la méthode des tangentes que si un critère en densité de courant était privilégié.

Pour la suite, la vitesse de balayage intermédiaire à 20 $mV.s^{-1}$ a été retenue car c'est un bon compromis entre rapidité d'acquisition et valeur médiane à la plage de valeurs utilisée dans l'état de l'art.

III. Définitions de critères de mesure de la fenêtre de stabilité

Suite à l'établissement des paramètres expérimentaux de mesure, la sélection de plusieurs critères de quantification de la fenêtre de stabilité est indispensable pour se comparer aux autres travaux. Le choix est fait ici d'en définir un en densité de courant qui soit adapté à la vitesse de balayage choisie et d'en utiliser un second largement présent dans la littérature comme la méthode des tangentes. Cette décision permet de fixer un critère permettant de moins surestimer la fenêtre de stabilité en parallèle de l'utilisation de la méthode de détermination la plus classique utilisée dans la littérature.

Pour choisir un seuil de densité de courant correspondant au début des réactions du solvant, la valeur acceptée pour un système à base d'électrolyte organique a été déterminée puis transférée à l'étude avec l'eau. Pour cela, des piles bouton ont été assemblées selon le protocole du chapitre II avec l'électrolyte 1 M $LiPF_6$ dissout dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de diméthyle (DMC) et de carbonate d'éthyle méthyle (EMC) en ratio volumique 1/1/1 (LPX). L'objectif est d'utiliser les collecteurs de courant usuels des accumulateurs organiques et de mesurer les densités de courant obtenues aux bornes maximales du cyclage ici : 0 V et 4,5 V *vs.* Li^+/Li. Le potentiel de 2,5 V *vs.* Li^+/Li a été choisi comme potentiel de coupure entre l'oxydation et la réduction pour l'étude séparée des phénomènes électrochimiques sur le cuivre et sur l'aluminium. Ainsi, des pastilles de 14 mm de diamètre de ces deux métaux ont été découpées pour réaliser des voltampérométries cycliques à 20 $mV.s^{-1}$. Deux piles de chaque collecteur de courant ont été assemblées et comparées au cas avec la cale en acier inoxydable seule. Cela permet de s'assurer que la densité de courant mesurée est due au cuivre et à l'aluminium et non à la cale présente dans le système. Les courbes sont présentées Figure III.4. Cinq cycles ont été réalisés de manière à permettre n'avoir une stabilisation de l'interface à la surface des collecteurs de courant testés. Seul le 5^e cycle est représenté ici.

Sur la Figure III.4, les mesures obtenues sur aluminium et cuivre présentent des densités de courant supérieures à celles acquises pour la cale en acier inoxydable. Ainsi la valeur absolue la plus élevée obtenue sur cuivre et aluminium peut être considérée comme la valeur maximale acceptable pour la réalisation d'un accumulateur. Cela correspond ici à une limite de -0,5 $mA.cm^{-2}$ en réduction et 0,01 $mA.cm^{-2}$ en oxydation. Cette seconde borne est plus restreinte que le critère à ± 0,02 $mA.cm^{-2}$ issu

de la littérature [114] et pourrait donc s'avérer trop contraignante. Un critère élargi à ± 0,5 mA.cm^{-2} peut aussi être envisagé. Les différents critères pour mesurer la fenêtre de stabilité sont schématisés Figure III.5 pour $LiNO_3$ 6,2 m sur carbone vitreux (GC).

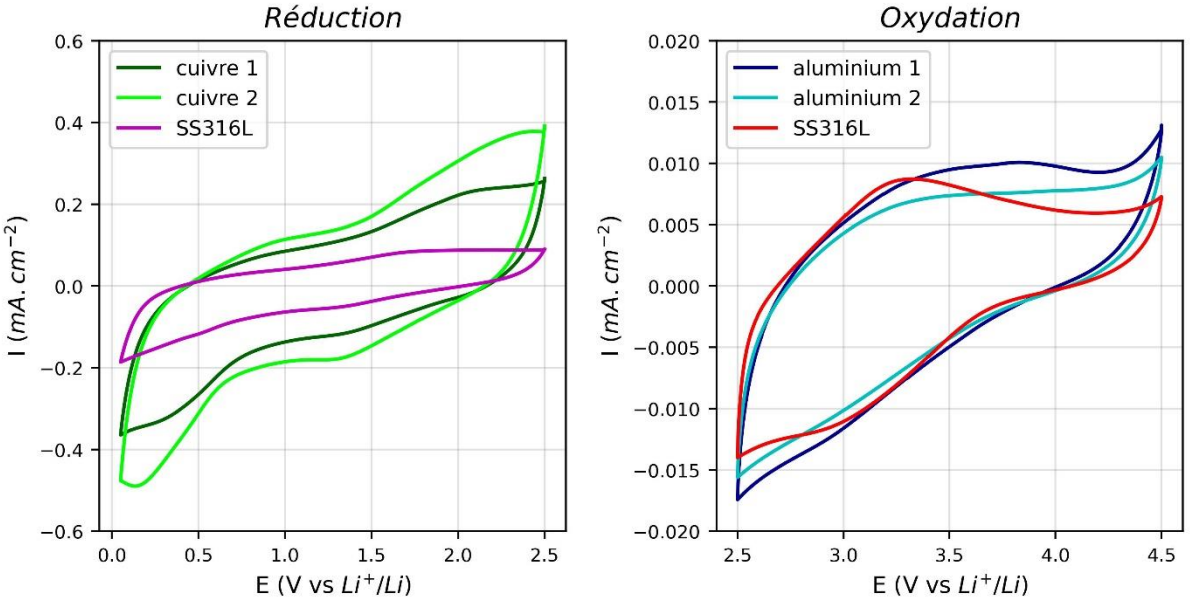


Figure III.4 *: Voltampérométries cycliques (au 5^e cycle) en pile bouton avec une électrode de cuivre, aluminium ou la cale en acier inoxydable comme électrode de travail face au lithium métal avec LPX (20 mV.s^{-1}).*

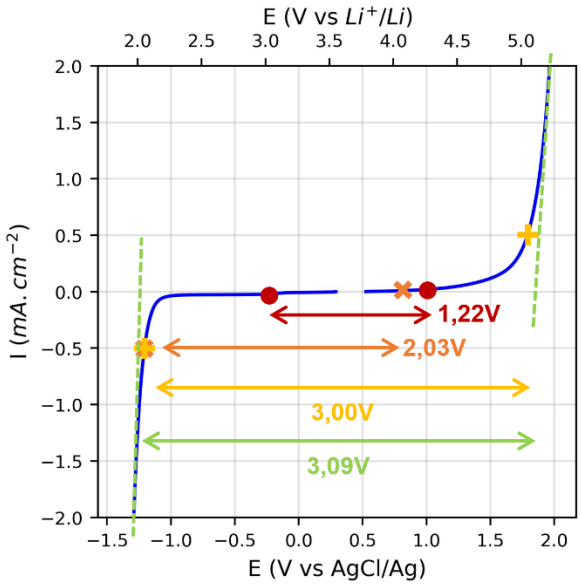


Figure III.5 *: Récapitulatif des différents critères pouvant être utilisés pour mesurer la fenêtre de stabilité électrochimique. La méthode des tangentes est représentée en vert, le critère à ± 0,02 mA.cm^{-2} en rouge, le critère issu des piles bouton en orange (0,01 mA.cm^{-2} et -0,5 mA.cm^{-2}) et le critère élargi ± 0,5 mA.cm^{-2} en jaune.*

Le critère à ± 0,5 mA.cm^{-2} représente une bonne alternative à l'utilisation de la méthode des tangentes. La fenêtre de stabilité électrochimique est moins surestimée et permet aussi de sélectionner les murs du solvant malgré de potentielles réactions parasites sur la plage de potentiel sondée. Ce critère

sera privilégié ainsi que celui de la méthode des tangentes pour les mesures de fenêtre de stabilité à venir.

IV. Le nombre de cycles

Dans la littérature, une autre source de variabilité entre les résultats annoncés concerne le choix du cycle utilisé pour le traitement de données lors de la réalisation de voltampérométrie cycliques. Généralement cette information n'est pas précisée et, lorsqu'elle l'est, aucun consensus ne ressort entre les différents auteurs comme exposé dans la partie I. Dans le but de définir ce paramètre pour l'étude à venir, plusieurs électrolytes ont été choisis. Pour LiTFSI et $LiNO_3$, une faible concentration est étudiée (1 m) et le maximum de concentration à température ambiante avant saturation soit respectivement 20 m et 10 m. Les résultats obtenus sur les 5 premiers cycles sont présentés Figure III.6 avec un graphique inséré présentant l'évolution de la fenêtre de stabilité selon le critère ± 0,5 mA.cm^{-2} et la méthode des tangentes pour chaque électrolyte.

Quel que soit l'électrolyte et sa concentration, l'impact du nombre de cycles sur la valeur de la fenêtre de stabilité mesurée est non négligeable. En effet, selon l'électrolyte, au moins deux cycles sont nécessaires pour observer une stabilisation de cette valeur. Jusqu'à quatre cycles sont indispensables pour LiTFSI 20 m. Pour les électrolytes à base de LiTFSI, au cours du premier cycle, des espèces semblent réagir à la surface de l'électrode avant la réduction du solvant créant un courant. Ce phénomène s'atténue au cours des cyclages. Cela peut être dû à la dégradation des ions $TFSI^-$ qui permet la formation d'une couche de passivation [40,53] à la surface de l'électrode. Par conséquent, cela entraîne une réduction du potentiel d'évolution de l'hydrogène avec le cyclage, aussi impactée par l'augmentation de la concentration en sel. Afin de déterminer la fenêtre de stabilité électrochimique sur une électrode présentant une interface stabilisée, le choix d'utiliser le 5e cycle semble judicieux. Cependant, il faut noter que cette décision a un impact sur les courbes des électrolytes à base de $LiNO_3$. Pour les deux concentrations testées un pic est visible vers -1 V *vs.* AgCl/Ag au premier cycle puis il disparait dès le second cycle. Comme seul l'anion NO_3^- peut réagir, la réaction cataloguée dans la littérature à -0,85 V *vs.* ESH est la seule possible [108]. En convertissant ce potentiel par rapport à l'électrode de référence AgCl/Ag de ces travaux, cela correspond à -1,044 V *vs.* AgCl/Ag. La réaction possible est la suivante :

$$2NO_3^- + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons N_2O_4 + 4OH^- \qquad \text{(III.6)}$$

Dans ce cas, la réaction de dégradation du NO_3^- en N_2O_4 pourrait être envisagée, mais compte tenu des quantités de sel $LiNO_3$, elle devrait avoir lieu à chaque cycle, car l'anion NO_3^- est présent en grande quantité dans la solution. Si cela est dû à la réaction de l'anion NO_3^-, cette réduction ne peut pas affecter la mesure de stabilité électrochimique ESW en oxydation, car les mesures en oxydation et en réduction ont été effectuées séparément et l'électrolyte a été changé entre les mesures. De plus, la présence de ces espèces réduites n'affecte pas le potentiel d'évolution de H_2 lors du cycle de réduction. Par conséquent, la possibilité d'une réduction d'impuretés présentes dans la solution ou en surface de l'électrode ne peut être exclue.

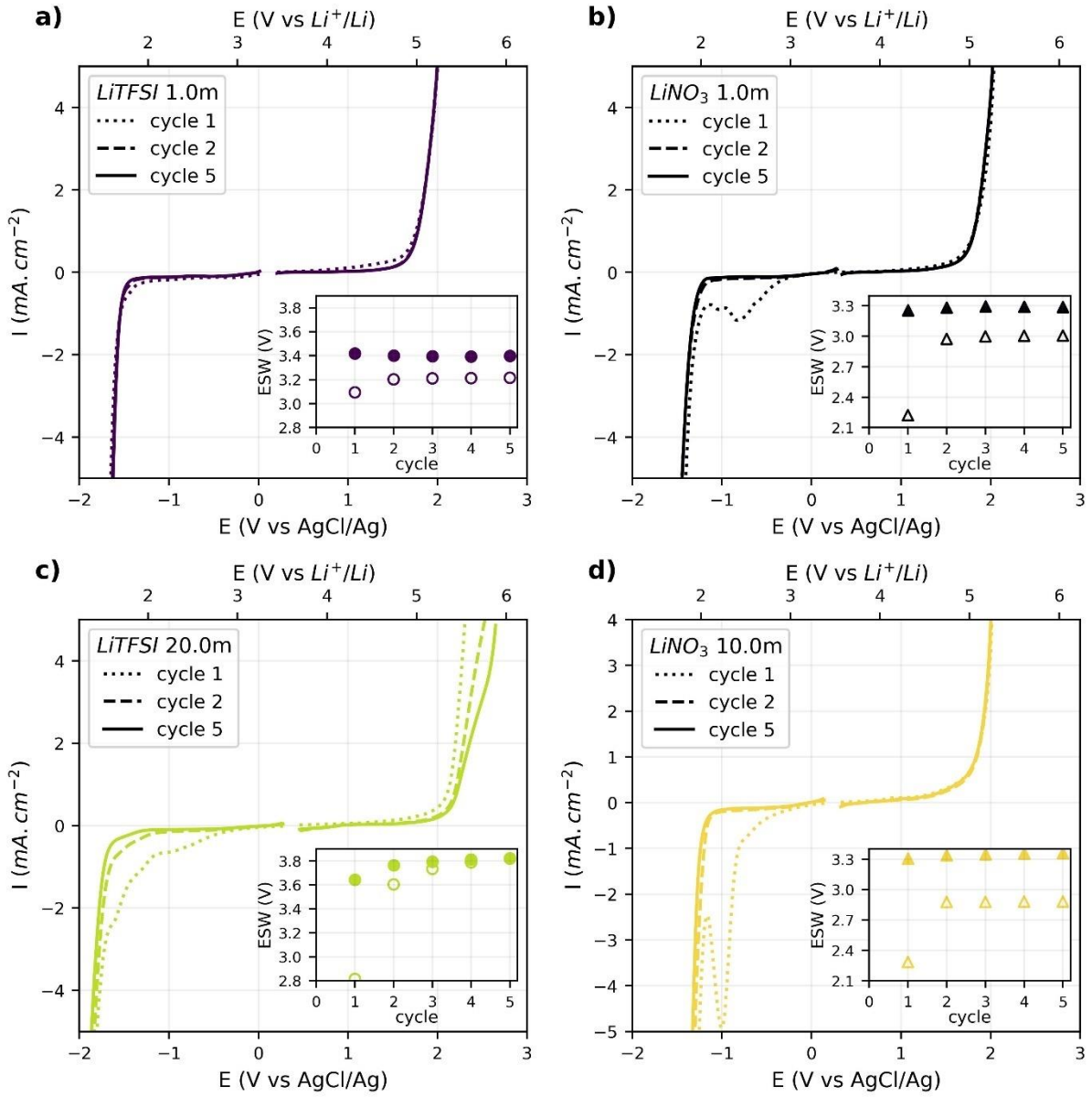


Figure III.6 *: Évolution de la fenêtre de stabilité électrochimique par voltampérométrie cyclique (seul l'aller en potentiel est tracé) à 20 mV.s^{-1} sur du carbone vitreux pour a) LiTFSI 1,0 m, b) $LiNO_3$ 1,0 m, c) LiTFSI 20,0 m et d) $LiNO_3$10,0 m, avec des graphiques insérés présentant l'évolution la fenêtre de stabilité calculée selon la méthode des tangentes (symbole plein) et le critère ± 0,5 mA.cm^{-2} (symbole vide) en fonction du nombre de cycles.*

V. Bilan sur le protocole de mesure de la fenêtre de stabilité

En conclusion, face à l'absence de consensus sur les paramètres expérimentaux et les critères de mesure de la fenêtre de stabilité, il a été nécessaire de comprendre l'impact de certains d'entre eux et de les fixer pour pouvoir effectuer des mesures adéquates. Dans le meilleur des cas, les valeurs obtenues permettront aussi de se comparer à la littérature grâce à l'utilisation de la méthode des tangentes par exemple.

Le protocole expérimental ainsi sélectionné est :

- L'électrode de travail est en carbone vitreux. Cependant son utilisation doit impérativement inclure un lavage rigoureux (décrit dans le chapitre II partie II.6) entre chaque utilisation pour éviter au maximum de polluer les solutions d'étude.
- La vitesse de balayage est fixée à 20 $mV.s^{-1}$.
- Plusieurs voltampérométries cycliques sont réalisées les unes après les autres sans lavage du montage afin de stabiliser la valeur de fenêtre de stabilité électrochimique. Ce phénomène a déjà été observé notamment dans les électrolytes organiques sur carbone vitreux après la réalisation d'une vingtaine de cycles [148]. Ici, après récupération des données, le 5^{e} cycle est utilisé pour le traitement de données.
- Plusieurs critères de mesure de la fenêtre de stabilité ont été choisis. La méthode classique des tangentes étant très employée, elle sera utilisée de manière classique (intersection entre la tangente au mur du solvant et l'axe des abscisses). Un second critère a été défini dans ce chapitre grâce au cyclage de piles bouton organiques ne contenant que les collecteurs de courant habituellement utilisés dans ces prototypes. La valeur de la densité de courant mesurée à 0 V *vs.* Li^{+}/Li sur cuivre a été retenue et sera utilisée dans ces travaux : ± 0,5 $mA.cm^{-2}$.

Chapitre IV :
Caractérisation et compréhension de l'impact du choix du sel sur les propriétés de l'électrolyte aqueux : $LiNO_3$ vs LiTFSI

Dans ce chapitre, le lien entre la structure et les propriétés des électrolytes fortement concentrés sera étudié grâce aux caractérisations comparatives de solutions à base de LiTFSI et $LiNO_3$. Cette étude a pour but de proposer des premiers éléments pour comprendre comment optimiser un électrolyte bas coût à base de $LiNO_3$ et essayer de reproduire le comportement du sel de LiTFSI seul, considéré comme référence de la littérature. La méthode proposée ici permet une compréhension de l'impact de la structure sur la mobilité ionique et l'environnement des molécules d'eau au sein des électrolytes aqueux. Elle aussi a pour vocation à pouvoir être plus largement utilisée pour connaître les propriétés d'une formulation d'électrolyte plus complexe (mélange de sel, utilisation d'additifs, etc.). Une partie des travaux présentés ci-dessous a été publiée dans l'article intitulé « A comprehensive study of highly concentrated Lithium-ion aqueous electrolytes: from structural characterizations to electrochemical properties » (DOI : 10.1016/j.electacta.2025.146680).

Dans tout ce chapitre, les électrolytes sont uniquement composés d'un sel de lithium et d'eau, allant des concentrations faibles à une teneur en sel proche de la saturation à 20°C. Le détail des compositions est présenté dans les Tableau IV.1 et Tableau IV.2. Pour la famille des électrolytes à base de $LiNO_3$, le pH des solutions (estimé avec papier pH) est proche de 6 pour les faibles concentrations et de 5 à 10 m. Pour ceux de LiTFSI la gamme de pH varie entre 6 et 4 en augmentant la quantité de sel.

Une sonde à pH en verre classique n'a pas été utilisée en raison de la forte concentration en Li^+ pouvant interférer avec la mesure au contact du verre de la cellule [149].

Tableau IV.1 *: Caractéristiques des différents électrolytes à base de $LiNO_3$.*

Molalité (mol.kg^{-1})	Molarité (mol.L^{-1})	Densité à 20°C (g.cm^{-3})	H_2O/Li^+ ratio molaire
1,0	1,0	1,03	53,8
3,3	3,0	1,11	16,8
6,2	5,0	1,15	9,0
9,0	7,0	1,26	6,2
10,0	7,6	1,29	5,6

Tableau IV.2 *: Caractéristiques des différents électrolytes à base de LiTFSI.*

Molalité (mol.kg^{-1})	Molarité (mol.L^{-1})	Densité à 20°C (g.cm^{-3})	H_2O/Li^+ ratio molaire
1,0	0,9	1,13	55,5
1,9	1,5	1,22	29,2
5,0	2,9	1,42	11,1
10,0	4,0	1,57	5,5
14,5	4,6	1,64	3,8
20,0	5,1	1,71	2,8

I. Mobilité ionique

La mobilité des ions peut être caractérisée de différentes manières :

- par la conductivité ionique, sous l'application d'un champ électrique
- par des mesures de viscosité
- par RMN qui permet de quantifier le mouvement brownien des molécules.

Confronter ces différentes techniques permet de déduire des informations sur l'environnement des ions et leur capacité à se déplacer au sein de l'électrolyte.

I.1. Conductivité ionique et viscosité

I.1.A. Analyse des données brutes

La conductivité ionique et la viscosité des solutions répondent à des modèles qui permettent d'obtenir des informations sur la mobilité au sein des solutions. Ces grandeurs évoluent avec la température. Les données brutes de viscosité sont présentées Figure IV.1 et pour la conductivité ionique sur la Figure IV.2.

En ce qui concerne les mesures de viscosité, le premier constat immédiat est la différence de gamme entre les deux familles d'électrolytes étudiées, nécessitant un zoom (Figure IV.1 b)) sur les faibles valeurs pour les électrolytes à base de $LiNO_3$. En effet, à 20°C par exemple, la viscosité des

solutions de $LiNO_3$ varie entre 1,1 et 2,8 mPa.s avec la concentration alors que, pour ceux à base de LiTFSI, celle-ci augmente de 1,6 à 52,0 mPa.s entre 1 m et 20 m. Ces résultats pour LiTFSI sont cohérents avec la littérature [56]. Un autre point notable est l'impact de la température sur la viscosité à une concentration donnée pour un sel choisi. Proche de la saturation, sa variation s'élève à 66 mPa.s (83,7 mPa.s à 10°C et 17,8 mPa.s à 50°C) pour un électrolyte à base de LiTFSI alors que, pour le sel de $LiNO_3$, elle s'élève à 2 mPa.s (3,6 mPa.s à 10°C et 1,6 mPa.s à 50°C) pour 10 m. Pour une même concentration en sel (10 m), la variation de viscosité avec LiTFSI reste supérieure à celle avec $LiNO_3$ avec une variation de 10,3 mPa.s entre 10°C et 50°C.

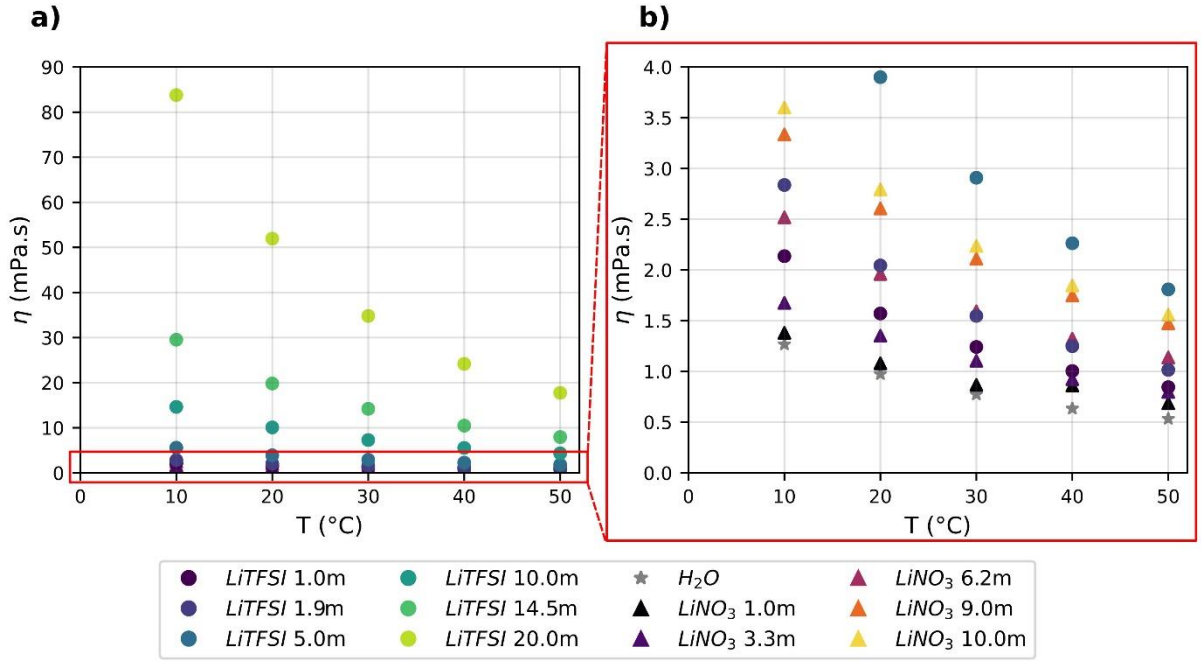


Figure IV.1 *: a) Evolution de la viscosité en fonction en température des électrolytes à base de LiTFSI et $LiNO_3$ pour différentes concentrations avec b) un zoom sur les faibles viscosités.*

La conductivité ionique des solutions a été mesurée sur une plus large gamme de température, entre -10°C and 70°C. La Figure IV.2 c) met en lumière que la conductivité des électrolytes à base de $LiNO_3$ est supérieure à ceux composés de LiTFSI. A 20°C et pour une concentration de 1 m, un électrolyte de $LiNO_3$ est deux fois plus conducteur que s'il contient du LiTFSI (respectivement 60 $mS.cm^{-1}$ contre 28 $mS.cm^{-1}$) et, à 10 m, $LiNO_3$ conduit 4 fois plus (28 $mS.cm^{-1}$ pour LiTFSI contre 125 $mS.cm^{-1}$ pour $LiNO_3$). Les Figure IV.2 a) et b) présentent l'évolution de la conductivité ionique des solutions en fonction de la concentration en sel pour les différentes températures pour les deux familles d'électrolytes. Cette représentation permet de discerner très facilement le maximum de conductivité ionique et de mettre en évidence que la température n'impacte pas cette valeur. L'optimum pour LiTFSI est 5 m et 6,2 m pour $LiNO_3$ (valeurs cohérentes avec la littérature [20,50,56,114]). Cette valeur ne correspond pas à un optimum de ratio H_2O/sel valable de manière universelle mais dépend des propriétés du sel en solution. Comme pour la viscosité, l'effet de la température sur la valeur de conductivité ionique est nettement visible et dépend de la concentration en sel. L'amplitude de variation de la conductivité ionique pour une solution de LiTFSI 5 m varie plus fortement que pour les autres concentrations. Ce constat peut aussi être fait pour les solutions de $LiNO_3$ pour une concentration supérieure ou égale à 6,2 m.

L'impact de la température sur ces deux grandeurs physiques, bien qu'évoqué ici, va être développé dans la section I.1.B. grâce à l'application d'un modèle dépendant de la température sur ces données.

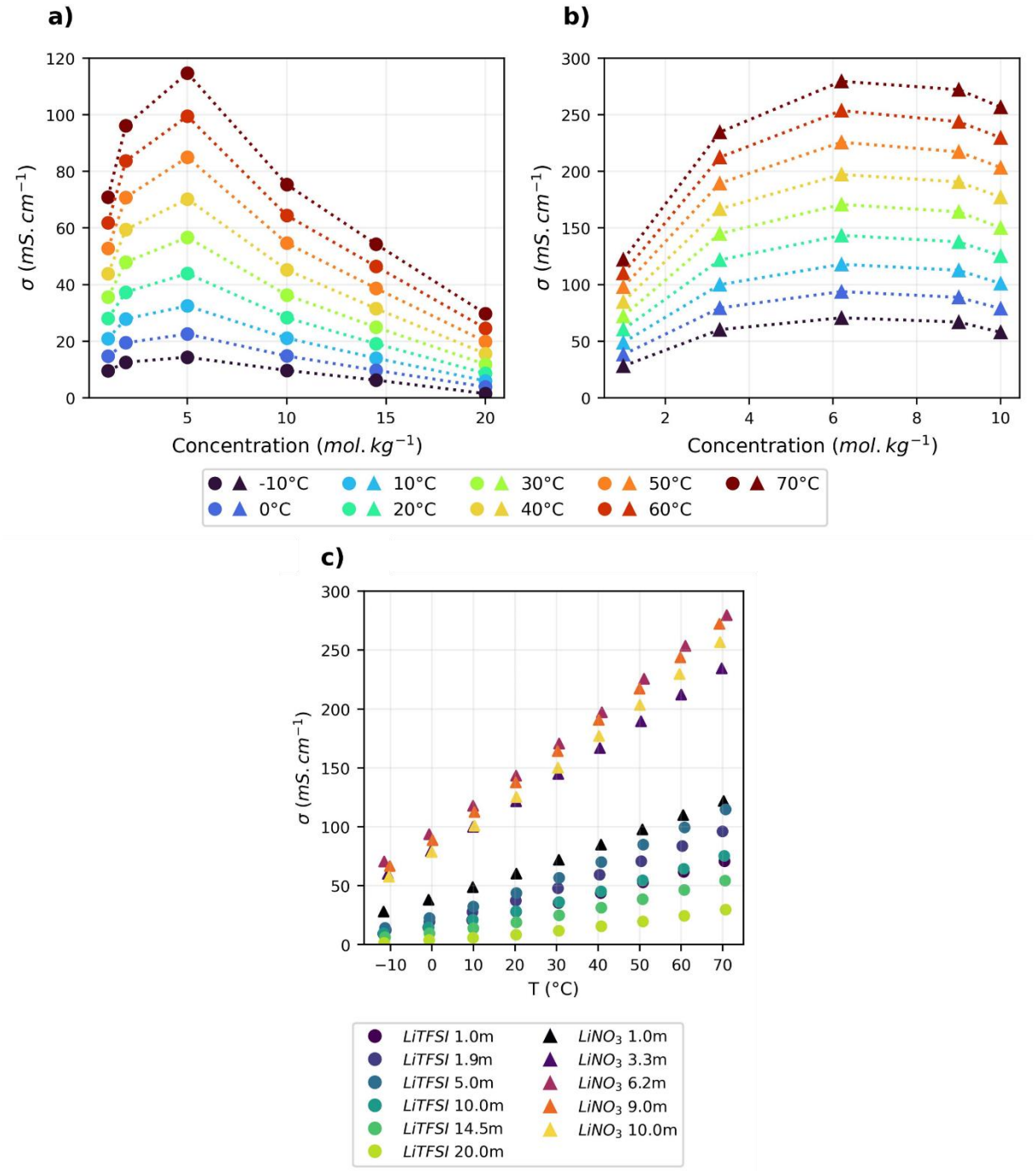


Figure IV.2 *: Conductivité ionique en fonction de la concentration pour les électrolytes à base a) de LiTFSI et b) de $LiNO_3$ pour chaque température de mesure. c) Evolution de la conductivité ionique en fonction de la température des électrolytes à base de LiTFSI et $LiNO_3$ pour différentes concentrations.*

I.1.B. Ajustement du modèle de Vogel-Tammann-Fulcher aux données expérimentales

La loi empirique la plus souvent utilisée est celle d'Arrhénius mais dans le cas présent, des déviations à cette loi ont déjà pu être observées. Ainsi, le modèle de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF)

est plus adéquat [20,150] et les équations pour la conductivité ionique (IV.7) et la viscosité (IV.8) sont les suivantes [151–153]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \times exp\left(\frac{-B_\sigma}{T - T_0}\right) \quad \text{(IV.7)}$$

$$\eta(T) = \eta_0 \times exp\left(\frac{B_\eta}{T - T_0}\right) \quad \text{(IV.8)}$$

avec σ_0 et η_0 les facteurs pré-exponentielles constants (respectivement en S.cm^{-1} et en mPa.s), B_σ et B_η les pseudo énergies d'activation (exprimées en K et qui peuvent être converties en J.mol^{-1} ou eV.mol^{-1} en divisant par la constante des gaz parfaits $R = 8{,}314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T_0 la température théorique pour laquelle la viscosité tend vers l'infini. A cette température, le volume libre au sein de la solution devient nul et le liquide arrête de s'écouler. Généralement sa valeur est proche de la valeur de transition vitreuse de l'électrolyte mais cette règle semble principalement applicable dans le cas d'un électrolyte polymère et non d'un électrolyte à base d'eau comme présenté ici [20].

Lors du traitement de données, il a été choisi d'avoir une valeur de T_0 commune aux deux modèles. Pour se faire, un ajustement simultané du modèle VTF a été réalisé sur les jeux de données de viscosité et conductivité pour un même électrolyte. Ce fonctionnement permet d'optimiser les paramètres de chaque grandeur avec une valeur de T_0 estimée en commun pour les deux équations (IV.7) et (IV.8). De plus, une particularité de cette approche consiste à pouvoir accorder plus de poids à un jeu de données qu'à l'autre. Un plus grand nombre de points de mesure a pu être réalisé en conductivité alors qu'en viscosité les valeurs sont moins nombreuses et, selon l'électrolyte considéré, quelques points s'éloignent suffisamment du modèle pour avoir un coefficient de corrélation r^2 peu satisfaisant. Cela résulte en une plage de variation de T_0 plus importante avec des valeurs de pseudo énergie d'activation peu cohérentes. Dans le cadre de cette étude, un poids supérieur est donc mis sur les données de conductivité ce qui permet de maximiser son coefficient r^2.

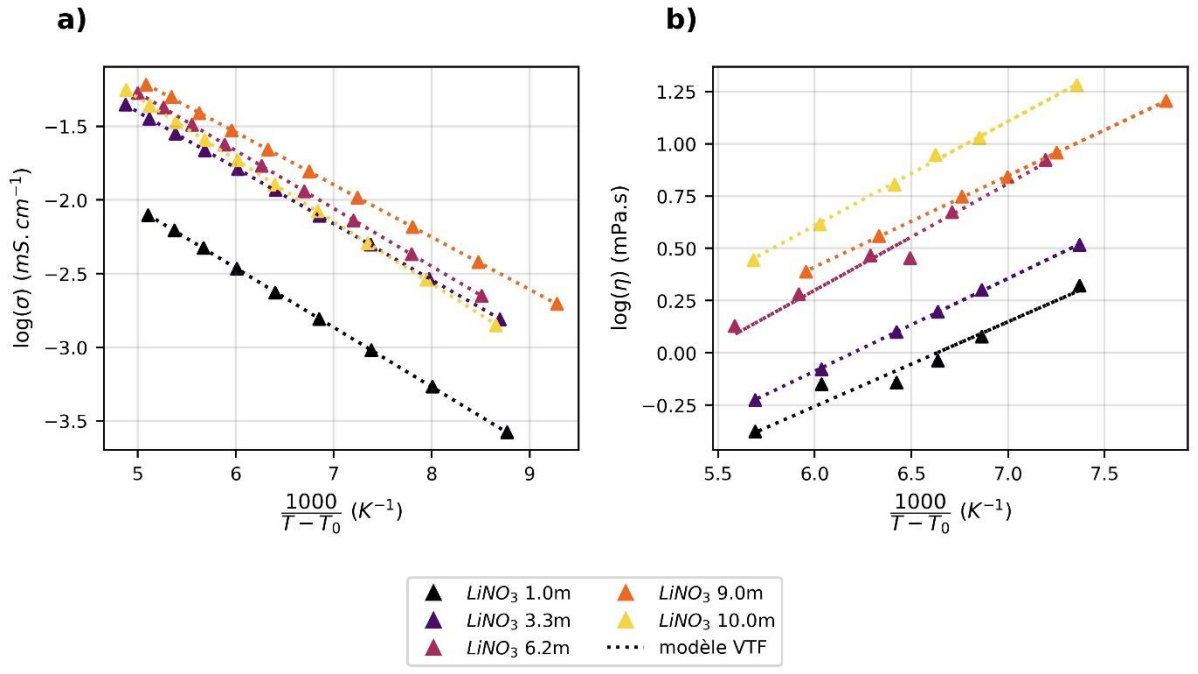


***Figure IV.3** : Ajustement des données au modèle VTF pour a) la conductivité et b) la viscosité pour les électrolytes à base de $LiNO_3$.*

Les Figure IV.3 et Figure IV.4 présentent l'ajustement des données expérimentales au modèle VTF et la Figure IV.5 les paramètres T_0 et la pseudo énergie d'activation du modèle VTF pour chaque concentration en sel étudiée. Les résultats ont été obtenus avec des coefficients de corrélations supérieurs à 0,999 pour les données de conductivité ionique et d'au moins 0,995 pour la viscosité des électrolytes à base de LiTFSI et d'au moins 0,96 dans le cas de $LiNO_3$ (détail disponible en annexe Figure A.IV.1 et Tableaux A.IV.1 et A.IV.2). Ces coefficients de corrélation peu satisfaisants pour la viscosité sont dus aux points qui s'écartent fortement du modèle notamment pour les faibles viscosités des électrolytes à base de $LiNO_3$ comme cela est bien visible sur la Figure IV.3. Cependant, cet ajustement des données en simultané, bien que discutable, permet d'obtenir des valeurs de T_0 proches de la littérature pour LiTFSI [20]. De plus, la tendance des valeurs de T_0 en fonction de la concentration pour cet électrolyte est similaire à celle obtenue par Doublet *et al.* [20]. Elle a l'avantage de permettre de fixer un T_0 pour l'analyse des données de $LiNO_3$ au plus juste des deux jeux de données, les références en matière d'ajustement VTF des données en concentration sur ce type d'électrolyte étant indisponibles.

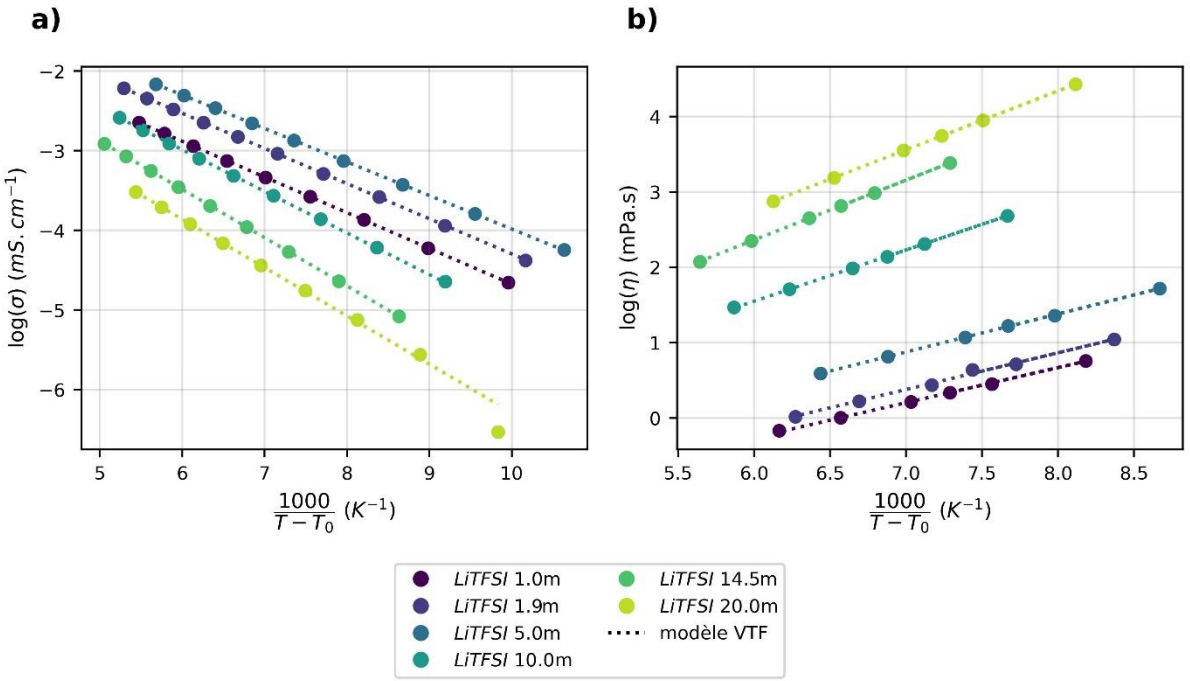


Figure IV.4 *: Ajustement des données au modèle VTF pour a) la conductivité et b) la viscosité pour les électrolytes à base de LiTFSI.*

L'intérêt de l'utilisation d'un modèle est de pouvoir estimer la pseudo énergie d'activation nécessaire à la mobilité des ions au sein des solutions. Les valeurs de T_0 et de pseudo énergie d'activation obtenues pour les électrolytes de LiTFSI, présentées Figure IV.5 a) et c), sont cohérentes avec la littérature [20]. Celles pour les électrolytes à base de $LiNO_3$ (Figure IV.5 d)) varient peu en comparaison et restent assez faibles entre 145 et 155 K. En ce qui concerne la pseudo énergie d'activation, la première observation pouvant être faite est que la valeur obtenue pour la conductivité ionique est toujours inférieure à celle de la viscosité. Plus la valeur de la pseudo énergie est élevée, plus les interactions entre les ions et les molécules de la solution entravent le mouvement des ions. Dans ce cas, la déduction pouvant être faite de cette observation est que le mouvement mécanique (viscosité) nécessite globalement plus d'énergie que celui induit par un champ électrique (conductivité ionique). Cela est

d'autant plus marqué pour les électrolytes à base de LiTFSI.

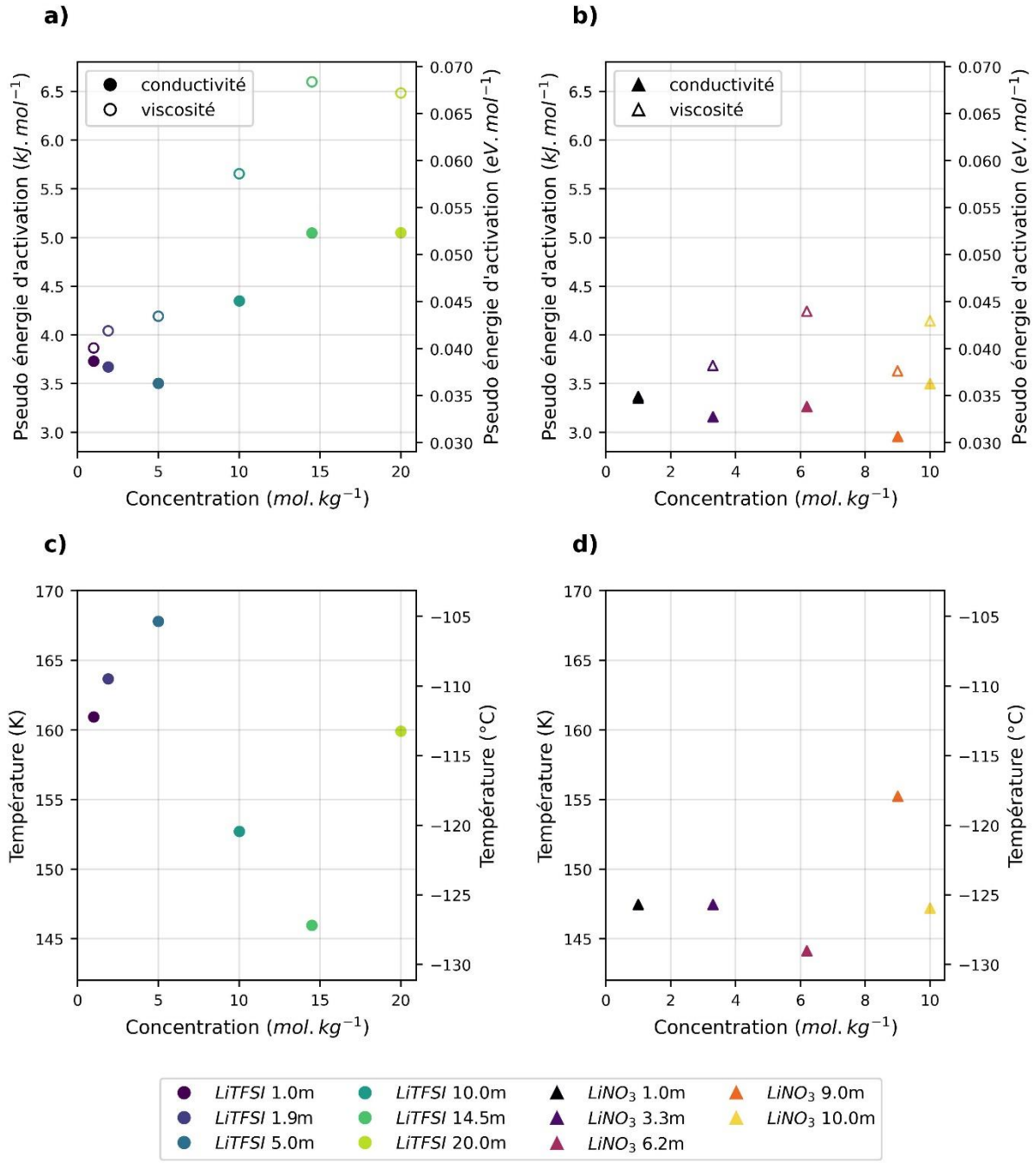


Figure IV.5 *: Evolution de la pseudo énergie d'activation avec la concentration en a) LiTFSI et b) $LiNO_3$ pour la conductivité ionique et la viscosité. Evolution de T_0 avec la concentration en c) LiTFSI et d) $LiNO_3$.*

Pour la famille de solutions à base de LiTFSI, un minimum de pseudo énergie d'activation en conductivité ionique suivi d'une nette augmentation est observable. Cela est cohérent avec la chute drastique de conductivité à forte concentration (au-delà de 10 m). De plus, une augmentation constante de la valeur de pseudo énergie d'activation en viscosité des électrolytes de LiTFSI montre aussi une forte augmentation de la viscosité avec la concentration en sel. Ainsi, plus la concentration en LiTFSI augmente plus il est difficile pour les ions de se mouvoir en raison d'une forte interaction avec leur

environnement. Pour $LiNO_3$, les variations de pseudo énergie d'activation sont assez faibles pour les deux grandeurs. Cela rejoint le fait que ces électrolytes sont très conducteurs et très peu visqueux. Pour des concentrations entre 3,3 m et 6,2 m, cette énergie est inférieure à celle obtenue à 1 m et 10 m pour la conductivité ionique. Cela est en accord avec l'augmentation de la conductivité sur la plage de concentration étudiée (Figure IV.2). Les ions ont donc plus de facilité à se déplacer dans un électrolyte à base de $LiNO_3$ qu'à base de LiTFSI.

D'autre part, les constats faits dans la partie I.1.A. sur l'impact de la température sur ces deux grandeurs peuvent être confirmés par les résultats des ajustements du modèle VTF aux données expérimentales. En effet, plus la pseudo énergie d'activation est élevée, plus l'impact de la température sur la viscosité sera élevé. Pour les électrolytes à base de LiTFSI, cela se retrouve avec une pseudo énergie d'activation plus élevée à forte concentration et donc avec une variation de viscosité très grande avec la température. La différence qui a été notée entre les deux familles d'électrolytes concernant cet effet est directement reliée à la différence entre les pseudo énergies d'activation d'au moins 1,5 $kJ.mol^{-1}$. De plus, plus la pseudo énergie d'activation est faible, plus la température influence fortement la valeur de la conductivité ionique. Cela se retrouve pour l'électrolyte LiTFSI 5 m qui possède la pseudo énergie d'activation la plus faible des électrolytes à base de LiTFSI. De même, les pseudo énergies d'activation au-delà de 3,3 m pour les électrolytes à base de $LiNO_3$ restent faibles et proches les unes des autres. Dans ce dernier cas, la valeur de T_0 peut aussi d'avantage impacter les tendances car ces deux paramètres sont fortement liés lors de l'ajustement des données au modèle.

L'ajustement des données au modèle VTF permet de déceler des variations de pseudo énergie d'activation. Pour LiTFSI, une augmentation de cette valeur est synonyme d'un changement d'environnement des ions qui entravent sa mobilité. Pour $LiNO_3$, cette valeur est constante soulignant la capacité de cet électrolyte à maintenir une forte conductivité ionique et une faible viscosité quelle que soit la quantité de sel ajoutée en solution.

I.2. Nombre de Walden et dissociation du sel en solution

La conductivité ionique et la viscosité étant deux grandeurs très liées, la loi de Walden [61] permet de visualiser la corrélation entre les deux grandeurs grâce à l'équation (IV.9) [154,155] :

$$\Lambda\eta^{\alpha} = constante \qquad \text{(IV.9)}$$

où Λ est la conductivité molaire (en $S.cm^2.mol^{-1}$) de la solution, η la viscosité (en Poises, 1 Poise correspond à 0,1 Pa.s) et $\alpha \leq 1$ le paramètre de découplage. Ce paramètre peut être vu comme un indicateur de l'environnement des ions. En effet, si $\alpha = 1$, la solution est idéale donc les ions sont parfaitement dissociés [107]. Le cas $\alpha < 1$ représente une situation non idéale avec de fortes interactions entre les ions et leur environnement et donc entravés dans leurs mouvements. Cela peut donc impacter différemment les différents types de mobilités comme la conductivité ionique et la viscosité et induire des écarts à l'idéalité.

Les Figure IV.6 a) et b) présentent le logarithme de la conductivité molaire en fonction de l'inverse de la viscosité. La pente de la droite obtenue permet d'évaluer le facteur de découplage présenté Figure IV.6 c) et d). La droite en noir représente le cas idéal du sel complètement dissocié et dissout dans le solvant [13].

Le diagramme de Walden Figure IV.6 a) et b) présente des différences non négligeables entre les deux sels. Le produit de Walden pour les électrolytes à base de LiTFSI (résultat en accord avec la littérature [60]) se rapprochent de la droite idéale avec l'augmentation de la concentration alors que ceux

à base de $LiNO_3$ s'en écartent. Deux types distincts de comportement peuvent être observés [13,107,155]: i) si le produit de Walden d'un électrolyte est proche de la ligne idéale, les ions de charge opposée sont entièrement dissociés et répartis de manière homogène dans la solution ; ii) si le produit de Walden s'écarte de la ligne droite idéale, cela indique un niveau élevé d'association d'ions dans la solution. Dans ce deuxième cas, les ions interagissent avec ceux de même charge et de charge opposée avec d'éventuelles molécules d'eau intercalées présentes dans les sphères de solvatation. Par conséquent, le sel en solution n'est pas complètement dissocié et les ions peuvent former des agrégats localement [13,155]. Par conséquent, l'agrégation ionique augmente avec la concentration dans les électrolytes à base de $LiNO_3$ alors que, pour ceux contenant du LiTFSI, les ions semblent avoir une distribution de charge uniforme autour d'eux et sont mieux dissociés par l'eau à forte concentration. Le diagramme de Walden des deux types d'électrolytes montre une différence dans l'organisation des ions avec l'augmentation de la concentration.

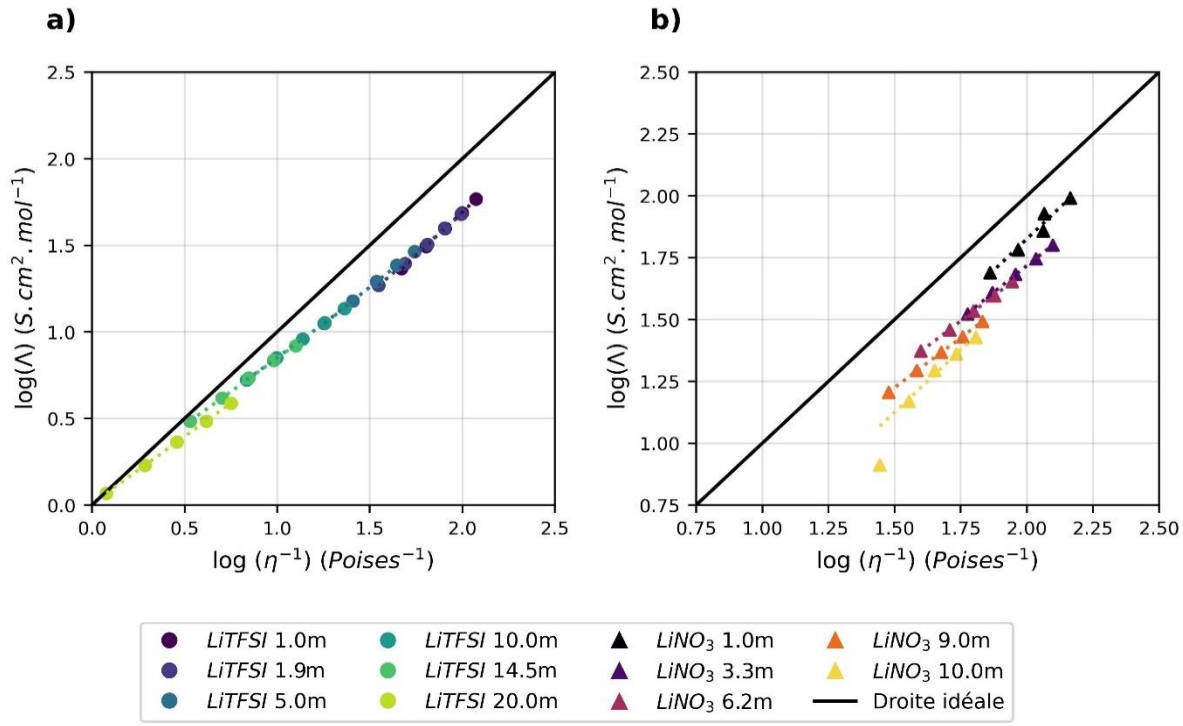


Figure IV.6 *: Diagramme de Walden pour les électrolytes à base de a) LiTSFI et b) $LiNO_3$ entre 10°C et 50°C.*

En utilisant une régression linéaire sur les Figure IV.6 a) et b), les Figure IV.7 a) et b) ont été obtenues et donnent ainsi l'évolution du paramètre de découplage en fonction de la concentration pour les deux sels. A 10°C, l'électrolyte contenant 10 m de $LiNO_3$ est au-dessus de la limite de solubilité et peut fausser la valeur calculée du produit de Walden en raison de la cristallisation partielle du sel. Par conséquent, il n'a pas été pris en compte pour obtenir la Figure IV.7 b). Malgré cela, la régression linéaire pour calculer le paramètre de découplage semble rester faussée car les points sélectionnés ne forment pas une ligne droite sur la Figure IV.6 b). Le début de la cristallisation pouvant possiblement intervenir également près de 20°C, cela affecte les mesures de conductivité ionique ou de viscosité. Ainsi, le paramètre de découplage de l'électrolyte contenant 10 m de $LiNO_3$ ne suit pas la même tendance que pour les autres concentrations de ce sel et ce point pourrait ne pas être pertinent pour le reste de l'analyse. Comme le montre la Figure IV.7 a) et b), pour les deux sels, le facteur de découplage α diminue avec la concentration de 1 pour la concentration la plus faible à 0,8 près de la limite de solubilité. Cela révèle

une variation dissociée de la conductivité ionique et de la viscosité avec l'augmentation de la température à une concentration donnée. Cette observation ne contredit pas la conclusion tirée du diagramme de Walden. En fait, le facteur de découplage montre à quel point la conductivité ionique et la viscosité peuvent être décorrélées, tandis que le diagramme de Walden peut donner une indication sur l'environnement ionique et l'état de dissociation du sel. Pour mieux comprendre ce qui induit des variations d'interactions entre les ions et les molécules de la solution, davantage de caractérisations sont nécessaires.

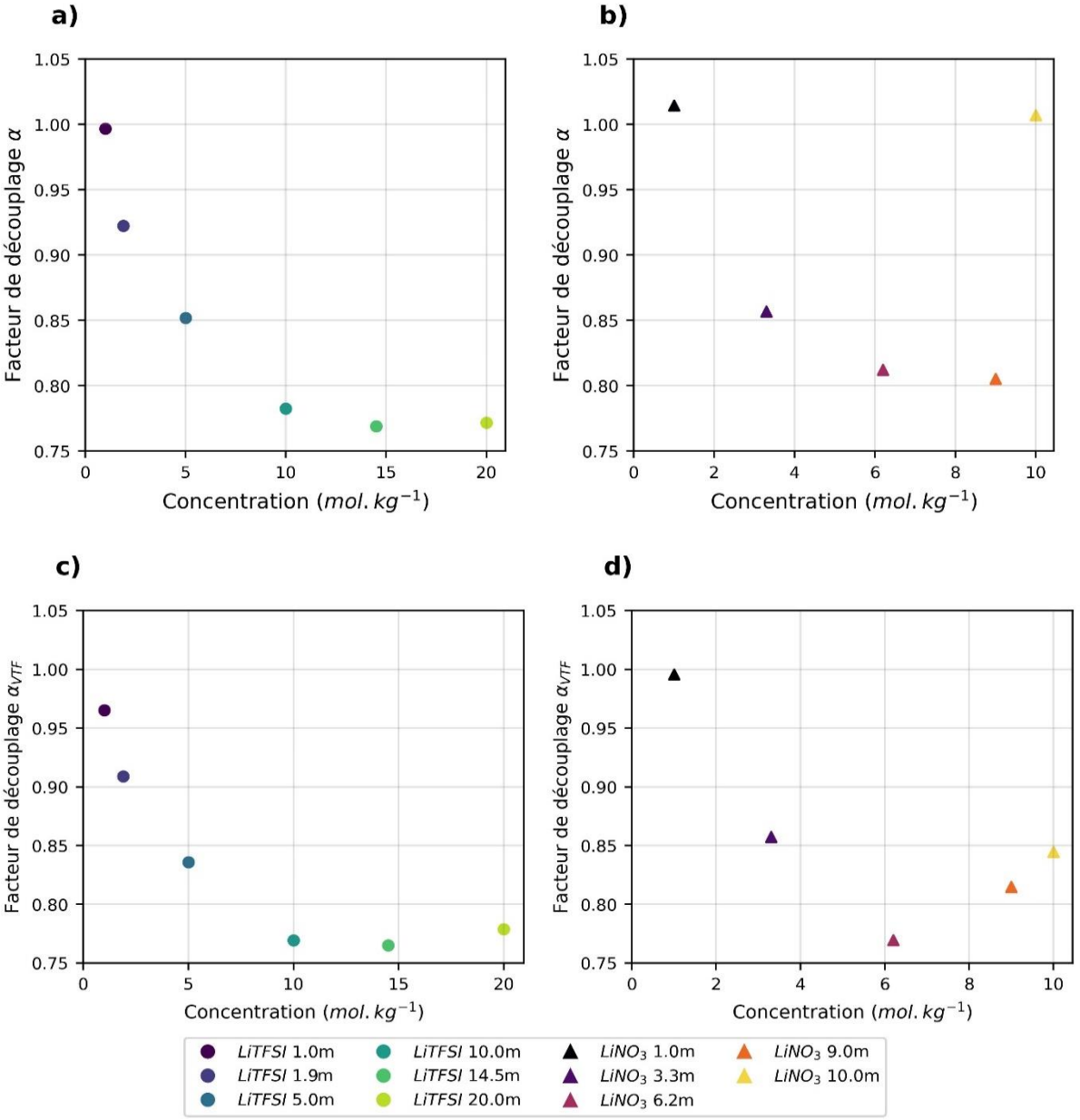


***Figure IV.7** : Evolution du facteur de découplage en fonction de la concentration pour les électrolytes calculé par régression linéaire avec les données du diagramme de Walden à base de a) LiTSFI et b) $LiNO_3$, et pour celui calculé à partir des modèles VTF pour c) LiTFSI et d) $LiNO_3$.*

Ces valeurs de facteur de découplage peuvent aussi être retrouvées grâce au modèle VTF et en utilisant les équations (IV.7), (IV.8) et (IV.9). En effet, en les combinant on obtient :

$$\alpha_{VTF} = \frac{B_\sigma}{B_\eta} \quad \text{(IV.10)}$$

Ainsi, les Figure IV.7 c) et d) sont obtenues à partir des données des Figure IV.5 a) et b).

Les tendances présentées Figure IV.7 c) et d) sont très proches de celles présentées Figure IV.7 a) et b). Cela permet dans un premier lieu de valider de nouveau l'utilisation du modèle VTF pour ces jeux de données. Dans un second temps, la valeur du facteur de découplage pour la solution de $LiNO_3$ 10 m semble moins sous-estimée et plus cohérente qu'avec la méthode précédente. Quelle que soit la méthode, la décorrélation des deux grandeurs physiques est très fortement marquée.

Un autre aspect intéressant, en lien avec les Figure IV.6 a) et b), est de quantifier l'écart du produit de Walden avec la droite idéale. En effet, l'ionicité de la solution, c'est-à-dire le pourcentage de dissociation du sel au sein de l'électrolyte, est ainsi accessible avec la formule (IV.11) [156] :

$$I = 10^{-D} \times 100 \quad \text{(IV.11)}$$

où I est l'ionicité de la solution à une température donnée (en %) et D la déviation entre le point et la droite idéale, c'est-à-dire, à une viscosité et température données, la différence entre $\log(\Lambda)$ et $\log(\eta^{-1})$. L'ionicité a été calculée pour chaque point des Figure IV.6 a) et b), avec le détail des résultats présentés en annexe (Figure A.IV.2). Dans les Tableau IV.3 et Tableau IV.4, seules les valeurs obtenues à 20°C sont présentées et conduisent aux mêmes conclusions.

Tableau IV.3 *: Ionicité des électrolytes à base de $LiNO_3$ à 20°C en fonction de sa molalité.*

Molalité ($mol.kg^{-1}$)	Ionicité
1,0	65%
3,3	55%
6,2	56%
9,0	51%
10,0	41%

Tableau IV.4 *: Ionicité des électrolytes à base de LiTFSI à 20°C en fonction de sa molalité.*

Molalité ($mol.kg^{-1}$)	Ionicité
1,0	49%
1,9	51%
5,0	59%
10,0	71%
14,5	82%
20,0	88%

Ce calcul permet de déterminer à quel point un électrolyte se rapproche ou non de la droite idéale. Il est ainsi possible de quantifier ce qui a été observé Figure IV.6. Pour les électrolytes à base de LiTFSI, l'augmentation de la concentration à 20°C conduit à une réduction de l'écart à l'idéalité et une hausse du taux de dissociation allant de 49% jusqu'à 88%. Cette tendance a aussi été observée dans la littérature à 25°C [60]. Cependant pour $LiNO_3$, la tendance inverse est observée avec une baisse de l'ionicité de la solution de 65% à 41% qui traduit une nette augmentation de l'agrégation des ions au sein des solutions.

En conclusion, l'analyse de la viscosité et de la conductivité ionique révèle des différences dans l'environnement ionique en fonction de l'anion utilisé dans l'électrolyte. Une différence de structure entre les deux familles d'électrolytes est donc observée. En effet, le nombre de Walden a mis en évidence la bonne dissociation du LiTFSI avec l'augmentation de la concentration [20,60]. Dans le cas d'un ion observé dans ce type de solution, celui-ci est entouré de charges de même signe et de charges de signe opposé mais répartis de manière homogène. Pour $LiNO_3$, une structure sous forme d'agrégats semble se mettre en place avec l'augmentation de la concentration. Ce sel, bien que très soluble dans l'eau, est connu pour sa capacité à former des paires d'ions pouvant être neutres ou chargées [106,157].
De plus, par la mise en place de cette structure, les deux sels influencent radicalement la mobilité ionique au sein des électrolytes ce qui implique dans les deux cas un découplage entre leur viscosité et leur conductivité ionique. Dans le cas du LiTFSI, cette structure conduit à une forte augmentation de la viscosité de l'électrolyte au détriment d'une importante diminution de conductivité à concentration élevée. Pour le sel de $LiNO_3$, la conductivité reste très élevée au profit d'une faible viscosité indiquant une structure moins bloquante pour le mouvement des ions au sein de l'électrolyte même pour une concentration proche de la saturation.

I.3. Autodiffusion des ions par RMN

Dans le but de mieux comprendre le mouvement des ions au sein des électrolytes, la spectroscopie RMN a été utilisée pour quantifier le mouvement Brownien des ions. La spectroscopie RMN des noyaux ^{1}H, ^{7}Li, ^{15}N et ^{19}F permet d'évaluer le mouvement diffusif aléatoire des espèces. Le résultat du calcul des coefficients d'autodiffusion de ^{1}H, ^{7}Li, ^{15}N et ^{19}F pour les deux familles d'électrolyte est présenté Figure IV.8. La molécule d'eau étant la seule espèce possédant des atomes H, l'autodiffusion de ^{1}H caractérise directement l'autodiffusion de l'eau. Avec la même logique, l'autodiffusion de ^{7}Li correspond au mouvement brownien de Li^+, celle de ^{15}N au NO_3^- et celle du ^{19}F au $TFSI^-$. La mesure avec le noyau ^{15}N a pu être possible grâce à la synthèse d'un sel enrichi en ^{15}N détaillée dans le chapitre II.

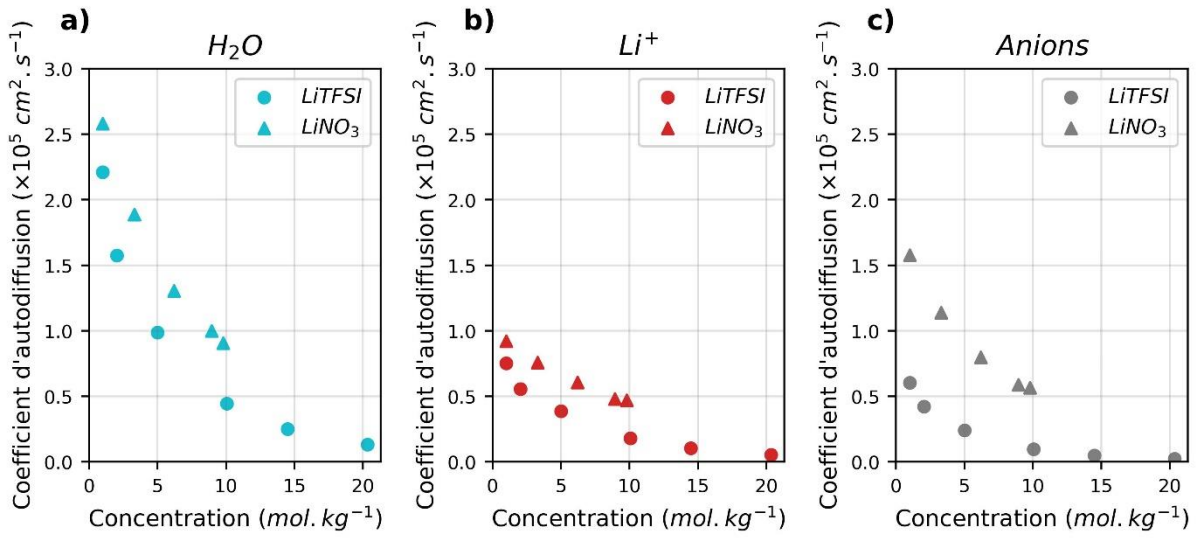


Figure IV.8 *: Evolution des coefficients d'autodiffusion. a) H_2O, b) Li^+ et c) NO_3^- et $TFSI^-$ pour les électrolytes à base de $LiNO_3$ et LiTFSI en fonction de la concentration en sel à 25°C.*

Quelle que soit l'espèce, à iso-concentration, les coefficients d'autodiffusion sont toujours plus élevés dans un électrolyte à base de $LiNO_3$ qu'un contenant du LiTFSI. A 1 m, la diffusion de H_2O et de Li^+ est 1,17 fois plus élevée pour la famille des solutions de $LiNO_3$ que pour ceux avec LiTFSI. En ce qui concerne la mobilité des anions à 1 m, NO_3^- a une autodiffusion 2,5 fois plus élevée que $TFSI^-$. A 10 m, la diffusion de H_2O et de Li^+ est au moins deux fois plus élevée pour les électrolytes de $LiNO_3$. Les anions sont également cinq fois plus mobiles pour cette famille d'électrolytes à 10 m. Les résultats pour les électrolytes contenant du LiTFSI sont cohérents avec la littérature [54,158] mais la comparaison entre les deux familles d'électrolytes apporte de nouveaux indices sur leurs différences de propriétés. En particulier, une augmentation de la concentration en $LiNO_3$ n'entrave pas le mouvement des molécules d'eau et des ions autant que pour LiTFSI. Li^+ et NO_3^- ont une bonne mobilité même près de la saturation de la solution contrairement à Li^+ et $TFSI^-$ des électrolytes concentrés à base de LiTFSI.

Pour quantifier davantage ces évolutions et différences, les ratios calculés entre les coefficients d'autodiffusion H_2O / Li^+ et H_2O / anion associé sont reportés dans les Tableau IV.5 et Tableau IV.6.

Tableau IV.5 *: Coefficients d'autodiffusion des électrolytes à base de LiTFSI à 25°C.*

Molalité (mol.kg^{-1})	Ratio des coefficients d'autodiffusion H_2O/Li^+	Ratio des coefficients d'autodiffusion $Li^+/TFSI^-$
1,0	2,9	1,3
2,0	2,8	1,3
5,0	2,6	1,6
10,1	2,5	1,9
14,5	2,4	2,1
20,3	2,4	2,3

Tableau IV.6 *: Coefficients d'autodiffusion des électrolytes à base de $LiNO_3$ à 25°C.*

Molalité (mol.kg^{-1})	Ratio des coefficients d'autodiffusion H_2O/Li^+	Ratio des coefficients d'autodiffusion Li^+/NO_3^-
1,0	2,8	0,6
3,3	2,5	0,7
6,2	2,2	0,8
9,0	2,1	0,8
9,8	1,9	0,8

Comme le montre le Tableau IV.5, dans les électrolytes à base de LiTFSI, à 1 m, les molécules d'eau sont trois fois plus mobiles que Li^+ et $TFSI^-$. Les mobilités des ions sont très proches à cette concentration (ratio proche de 1). Cependant, avec l'augmentation de la concentration, le rapport H_2O/Li^+ diminue, ce qui signifie que le coefficient d'autodiffusion de Li^+ diminue moins drastiquement que celui de H_2O. Toutefois, le ratio $Li^+/TFSI^-$ augmente avec la concentration, ce qui reflète une immobilisation de $TFSI^-$ à des concentrations élevées. Par conséquent, avec l'augmentation de la concentration, H_2O et $TFSI^-$ ont tendance à être immobilisés plus rapidement que Li^+.
Dans le Tableau IV.6, une diminution plus importante du ratio H_2O/Li^+ peut être observée pour les électrolytes à base de $LiNO_3$ lors de l'augmentation de la concentration en sel. Il passe de 2,8 à 1,9 entre 1 m et 10 m pour ces électrolytes alors que, pour ceux contenant du LiTFSI, il passe de 2,9 à 2,5 pour la même gamme de concentration. Cela traduit une diminution plus importante de la mobilité de l'eau par rapport au Li^+ dans les solutions avec $LiNO_3$. Une telle différence indique que les molécules de Li^+

et d'eau n'ont pas le même environnement dans les deux types d'électrolytes, et que dans les deux cas, les molécules d'eau se déplacent moins librement à haute concentration qu'en solution diluée. Par ailleurs, quelle que soit la concentration de la solution, le rapport Li^+/NO_3^- est inférieur à 1, ce qui signifie que la mobilité de NO_3^- est supérieure à celle de Li^+. Ce résultat est à l'opposé de ce qui se passe pour les électrolytes contenant du LiTFSI.

La différence de mobilité entre l'anion et le cation se traduit par le nombre de transfert exprimé comme suit [64] :

$$t_+ = \frac{D_+}{D_+ + D_-} \text{ et } t_- = \frac{D_-}{D_+ + D_-} = 1 - t_+ \qquad \text{(IV.12)}$$

avec D_+ le coefficient d'autodiffusion du cation et D_- celui de l'anion. Le nombre de transfert a été calculé pour les deux familles d'électrolytes et est présenté dans la Figure IV.9. Ces résultats peuvent être faussés car les ions peuvent se déplacer en paires neutres en raison de l'appariement des ions $LiNO_3$. Un facteur de diffusion supplémentaire des paires devrait être pris en compte pour obtenir les valeurs qui peuvent être déterminées par une méthode classique, telle que celle de Bruce et Vincent [64].

Les mesures du nombre de transfert pour les électrolytes à base de LiTFSI sont cohérentes avec la littérature [54]. La Figure IV.9 permet de mettre en évidence la différence de mobilité ionique entre les deux familles d'électrolytes. Dans les deux cas, le nombre de transfert de Li^+ tend à augmenter avec la concentration mais, dans le cas de $LiNO_3$, le nombre de transfert de NO_3^- est plus élevé que celui de Li^+. Cela est dû aux ions NO_3^- qui peuvent se déplacer plus facilement que Li^+ quelle que soit la concentration. Cependant, un nombre de transfert de Li^+ élevé est une propriété clé de l'électrolyte pour une cellule électrochimique afin de limiter la polarisation due à la concentration dans la cellule complète [45]. En effet, le gradient de concentration de Li^+ entre les électrodes, dû à sa mobilité limitée dans la masse de l'électrolyte pendant le cycle, peut conduire à une surtension qui s'ajoute aux différentes polarisations dans la cellule. En décharge, cela induit une diminution de la tension totale et peut conduire à raccourcir la durée de décharge. [44]. Plus le nombre de transport de Li^+ est élevé, plus la surtension sera faible dans une cellule électrochimique. Par conséquent, le nombre de transfert de Li^+ inférieur à 0,5 des électrolytes à base de $LiNO_3$ les rend moins intéressants pour un prototype aqueux que ceux contenant du LiTFSI.

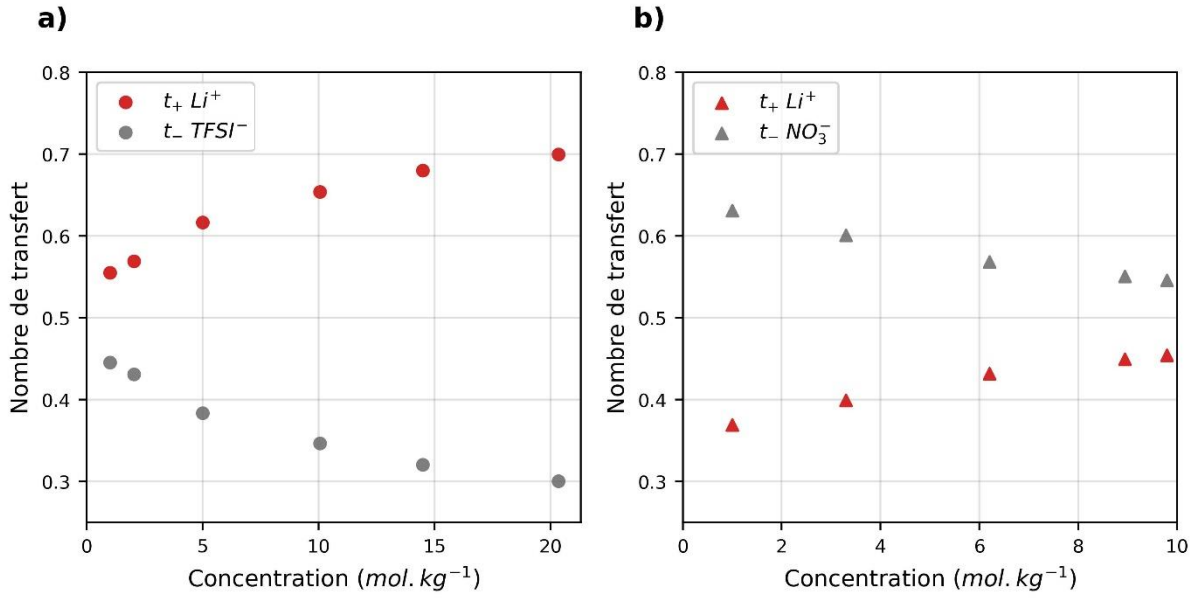


Figure IV.9 *: Nombre de transfert calculé en fonction de la concentration en sel pour les électrolytes à base de a) LiTFSI et de b) $LiNO_3$ à 25°C.*

En plus de cet effet notable de la mobilité de l'anion sur la conductivité ionique, il est nécessaire de s'intéresser à l'impact de la présence de paires d'ions sur la conductivité ionique mesurée dans la partie I.1. En effet, la structure des électrolytes de $LiNO_3$ étant composée principalement d'agrégats ioniques, il est indispensable de quantifier la proportion d'ions participant à la mesure faite précédemment sous application d'un champ électrique. Pour cela, il est possible d'estimer la conductivité molaire dans le cas où toutes les espèces chargées contribuent à la conductivité ionique avec la formule de Nernst-Einstein [159] :

$$\Lambda_{RMN} = \sum_i \frac{z_i^2 F^2 D_i}{RT} \qquad \text{(IV.13)}$$

où z_i est la charge de l'ion, F la constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}), D_i le coefficient de diffusion (cm².s^{-1}), R la constante des gaz parfait (8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}) et T la température (en K).

Grâce à l'équation (IV.13) utilisée à 25°C, la température de mesure des coefficients d'autodiffusion, et à l'estimation de la conductivité ionique à cette même température grâce au modèle VTF obtenu en I.1.B. , la Figure IV.10 présente le ratio entre la conductivité ionique estimée à partir des données expérimentales obtenues par impédance (Λ) avec la conductivité ionique issue des mesures d'autodiffusion par RMN (Λ_{RMN}). Le ratio Λ/Λ_{RMN} indique la proportion des ions chargés qui contribuent à la conductivité ionique. La valeur par RMN est plus élevée que celle par impédance car tous les ions en solution ne participent pas à la conductivité ionique.

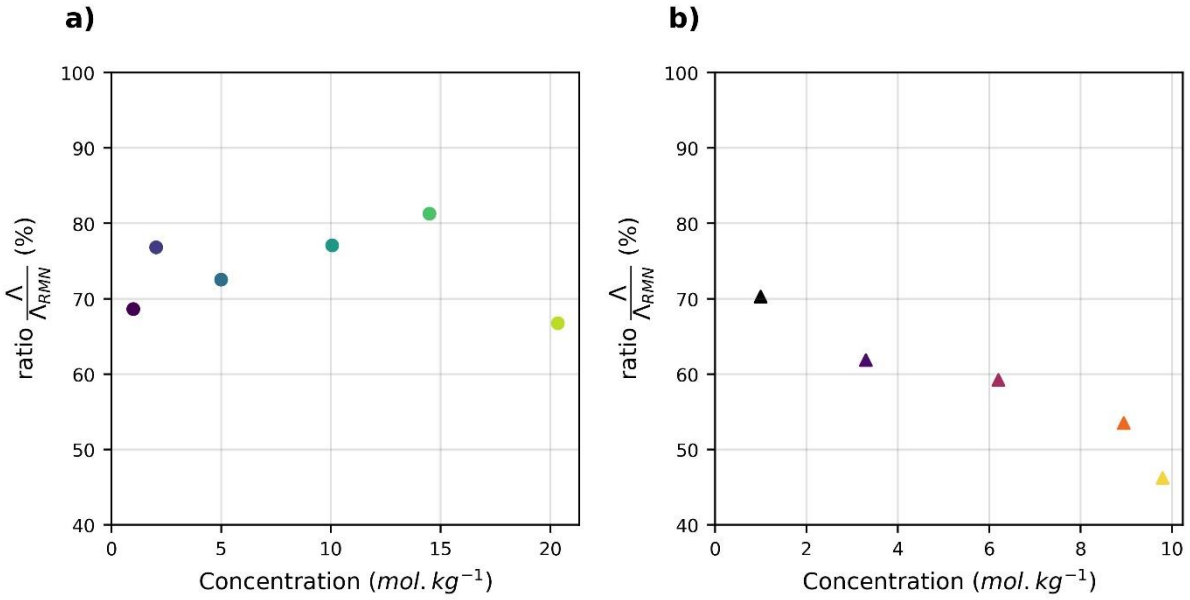


Figure IV.10 *: Evolution du ratio Λ/Λ_{RMN} en fonction de la concentration pour les électrolytes à base de a) LiTFSI et de b) $LiNO_3$.*

La Figure IV.10 a) montre que l'augmentation de la concentration en LiTFSI conduit à l'augmentation du ratio des conductivités. Cela signifie que de plus en plus d'ions en solution sont impliqués dans la conductivité ionique mesurée par impédance et que le sel se dissocie de mieux en mieux jusqu'à ce que la majorité des ions de la solution contribue au transport d'énergie au sein de l'électrolyte. Cette observation est cohérente avec les valeurs d'ionicité croissantes avec l'ajout de ce sel en solution du Tableau IV.4. Cependant, la valeur du ratio Λ/Λ_{RMN} diminue pour la concentration de 20 m ce qui est à l'opposé de la tendance attendue suite aux observations de la partie précédente. Cela est sûrement dû à une erreur de mesure de Λ_{RMN} ou à une sous-estimation de la valeur de Λ obtenue avec le modèle de VTF à cette concentration. En effet, comme l'écart entre Λ et Λ_{RMN} diminue de plus

en plus avec la concentration en sel pour cette famille d'électrolyte, une petite erreur de calcul ou de mesure peut donc conduire à un écart sur le ratio assez important.

La Figure IV.10 b) indique que la tendance obtenue pour les électrolytes de LiTFSI n'est pas la même que pour $LiNO_3$. En effet, avec l'augmentation de la concentration, le ratio Λ/Λ_{RMN} diminue révélant ainsi une mauvaise dissociation de $LiNO_3$ lors de l'ajout de sel dans l'électrolyte. Les résultats de calcul de l'ionicité présenté dans le Tableau IV.3 sont ainsi retrouvés ici avec une diminution nette du nombre d'espèces chargées participant à la conductivité ionique. Il a été montré que les ions composants ces sels forment des groupements du type $[Li(H_2O)_{4-n}(NO_3)_n]^{1-n}$, avec $0 \leq n \leq 4$. Sur la plage de concentration sondée, le nombre n d'anions autour d'un Li^+ est inférieur ou égal à trois et la proportion de paires neutres diminue de 31 % à 19 % d'après la littérature [157]. Cela conduit ainsi à ce que plus de 50% des espèces chargées ne participent pas à la conductivité ionique de l'électrolyte $LiNO_3$ 10 m.

En conclusion, le sel de $LiNO_3$ présente une propriété bien différente du LiTFSI par sa capacité à avoir un anion très mobile à forte concentration et pouvant même se déplacer plus facilement que Li^+ conduisant à un nombre de transfert inférieur à 0,5. De plus, les électrolytes contenant du LiTFSI présentent non seulement une bonne dissociation du sel à forte concentration mais la majorité des espèces ioniques en solution participent à la conductivité ionique. Plus la concentration en sel augmente, plus les $TFSI^-$ se trouvent immobilisés dans la structure formée. Ainsi, le nombre de transfert de l'anion diminue fortement au profit de celui du Li^+. Cependant, ces ions peuvent continuer de se déplacer dans la solution au point que la majorité des ions finissent par jouer un rôle dans la conduction ionique. Malgré cela, il a été prouvé que les ions Li^+ piégés dans le réseau ionique sont moins mobiles que dans les canaux d'eau [52,54]. Les électrolytes à base de $LiNO_3$ ne présentent pas cette capacité et une partie des ions (jusqu'à 50 % proche de la saturation) restent inactifs sous l'application d'un champ électrique. La structure qui se met en place à forte concentration de $LiNO_3$ ne permet pas de reproduire l'effet structurant des ions $TFSI^-$

II. Structure de l'électrolyte par SAXS/WAXS

La section précédente a permis de mettre en évidence des premiers éléments concernant des structures différentes à l'échelle ionique pour ces deux familles d'électrolytes. Il est donc indispensable de caractériser ces solutions et savoir s'il existe un ordre local à l'échelle ionique impacté par la nature du sel et pouvant justifier ces différences de mobilité. C'est dans cette optique que des mesures de SAXS/WAXS ont été réalisées.

L'effet de la concentration en sel peut être observé dans la gamme de Q entre 10^{-1} $Å^{-1}$ et 3,5 $Å^{-1}$ présentée sur la Figure IV.11. À des Q inférieurs, les profils ne présentent pas de pic ou de bosse correspondant à une variation de la structure des électrolytes (voir les profils complets présentés en annexe Figure A.IV.3).

Sur les profils 1D des électrolytes à base de LiTFSI, trois pics se distinguent. Ils sont nommés pics A, B et C, dans l'ordre allant des Q faibles à Q élevés. La distance d (d, Å) représente l'espacement caractéristique associé aux pics observés et peut être calculée à partir de la valeur du module du vecteur de diffusion Q correspondant à la position du pic à l'aide de l'équation :

$$d = \frac{2\pi}{Q} \qquad \text{(IV.14)}$$

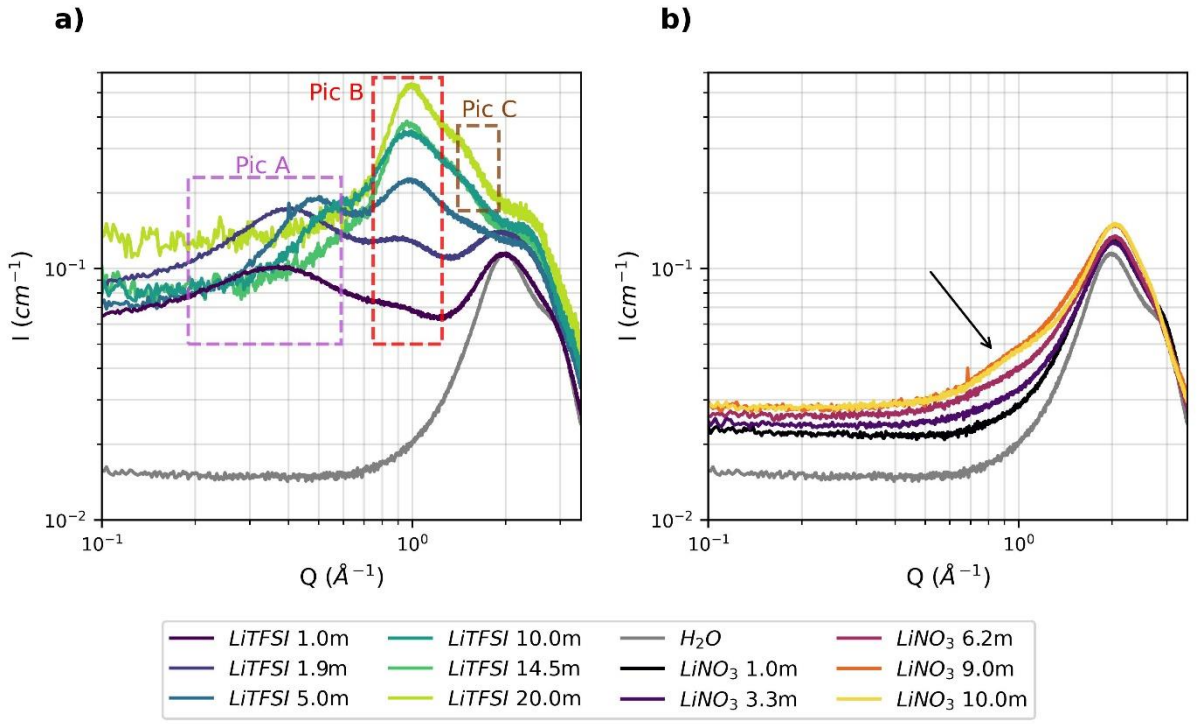


Figure IV.11 *: Profils SAXS/WAXS pour les électrolytes à base de a) LiTFSI et b) $LiNO_3$ à différentes concentrations. Pour les électrolytes à base de LiTFSI, l'attribution des pics est la suivante : le pic A (en violet) correspond à la distance entre deux anions $TFSI^-$ solvatés, le pic B (en rouge) est lié au réseau ionique et plus précisément à la distance entre deux $TFSI^-$ et Li^+ et/ou la molécule d'eau intercalée entre les deux et le pic C (en brun) est lié à la taille d'un $TFSI^-$ ou à la distance entre deux atomes de fluor d'anions voisins dans le réseau ionique ou dans la même molécule. Pour les électrolytes à base de $LiNO_3$, la flèche indique la bosse qui apparaît à des concentrations élevées.*

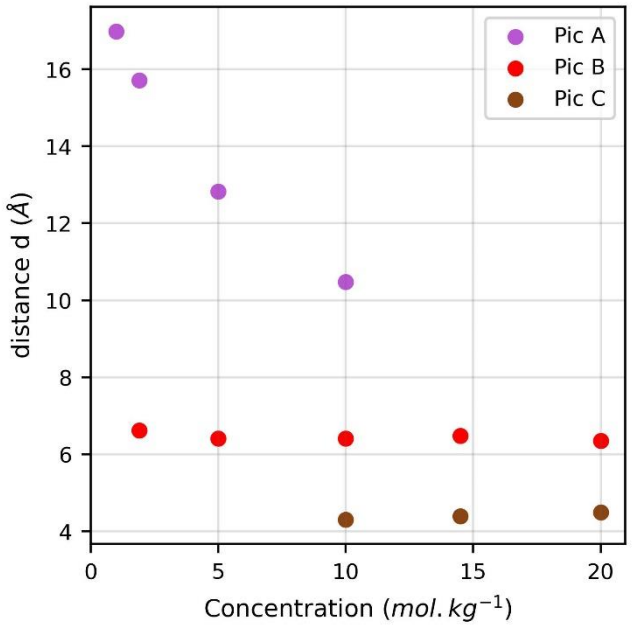


Figure IV.12 *: Evolution de la distance d pour les trois pics des profils SAXS pour les électrolytes à base de LiTFSI*

La Figure IV.12 montre l'évolution de la distance d, relative aux trois pics, en fonction de la concentration en LiTFSI. La position et la variation de chaque pic en fonction de la concentration en sel sont cohérentes avec la littérature [50,66,67,69].

Le pic A est attribué à la distance caractéristique entre deux anions $TFSI^-$ solvatés [50,66,69] car c'est l'un des principaux composants des électrolytes faiblement concentrés, avec Li^+ et sa sphère de solvatation formant des groupements du type ($Li(H_2O)^{4+}$) [160]. La position du pic A se déplace vers les Q plus élevés avec l'augmentation de la concentration en LiTFSI. Cela indique que d diminue et signifie que les anions $TFSI^-$ solvatés se rapprochent les uns des autres. Pour une concentration supérieure à 10 m, l'intensité du pic A est trop faible pour déterminer sa position exacte. Cela suggère que cette configuration a disparu à des concentrations élevées.

Le pic B est lié au réseau ionique composé principalement de $TFSI^-$ et de Li^+. Sa position reste inchangée pour toutes les concentrations de LiTFSI et correspond à une distance de 6,4 Å. Cette valeur est supérieure à la distance entre deux $TFSI^-$ avec un Li^+ intercalé dans un cristal de LiTFSI (5,3 Å) [161], ce qui suggère que des molécules d'eau peuvent être intercalées entre les ions. Comme cette distance ne change pas avec la concentration, l'espacement entre les $TFSI^-$ n'est pas modifié par l'ajout de sel. De plus, l'intensité du pic B augmente avec la concentration en LiTFSI, indiquant une augmentation de la proportion de la structure correspondant à ce pic dans l'électrolyte. Ainsi, l'ajout de sel conduit à l'expansion du réseau de $TFSI^-$ séparés par Li^+ et des molécules d'eau dans l'électrolyte, ou à la formation de nombreux clusters ioniques qui, à des concentrations très élevées, peuvent se combiner pour former un réseau plus large. La présence des deux pics A et B pour toutes les concentrations intermédiaires (1,9 m à 10 m) confirme la coexistence des deux structures au sein de l'électrolyte et le rapprochement progressif des $TFSI^-$ au fur et à mesure que la concentration augmente [66] avec un passage progressif à une organisation composée de réseaux ioniques éventuellement entrelacés avec des canaux d'eau [68].

Le pic C qui n'apparaît qu'à haute concentration peut être lié à la distance caractéristique d'un anion TFSI (diamètre de 4 Å [85]). Il peut également être attribué à la distance caractéristique entre deux atomes de fluor d'anions voisins dans le réseau ionique ou dans la même molécule entre les deux groupes CF_3 [69].

L'étude des profils SAXS/WAXS pour les électrolytes de LiTFSI montre une structuration claire de l'électrolyte. À faible concentration, les ions avec leur sphère de solvatation sont entourés d'eau. Comme la quantité d'eau diminue avec l'augmentation de la concentration en sel, les ions se rapprochent les uns des autres pour former progressivement un réseau ionique composé de $TFSI^-$ et de Li^+ avec quelques molécules d'eau intercalées. Comme l'ont montré des travaux antérieurs utilisant des simulations de dynamique moléculaire, cette famille d'électrolyte présente des nano-hétérogénéités à mesure que la concentration en sel augmente [52,54,68]. Ces études ont mis en évidence l'existence de canaux riches en eau et en Li^+, dans lesquels les anions $TFSI^-$ sont immobilisés.

Dans le cas des électrolytes à base de $LiNO_3$, la variation de concentration n'a qu'un faible impact sur le profil 1D (Figure IV.11 b)). Contrairement aux profils de ceux contenant du LiTFSI où des pics apparaissent avec l'augmentation de la concentration, les profils avec $LiNO_3$ ne changent pratiquement pas avec l'ajout de sel. Ainsi, ils sont très proches de ceux de l'eau pure ce qui signifie qu'aucune structure ne semble se former dans la gamme de concentrations testée. Cependant, une bosse apparaît autour de 0,84 $Å^{-1}$ pour les concentrations élevées (9 m et 10 m). Elle correspond à un espacement d de 7,5 Å. Dans la littérature, cette bosse a été attribuée à la formation d'une agrégation de type polymère $(Li^+(H_2O)_2)_n$ dans l'électrolyte [162]. Cependant, l'attribution de la distance caractéristique observée n'est pas claire, mais pourrait être la preuve du début de la structuration à des

concentrations élevées de $LiNO_3$.
Par conséquent, l'ajout de $LiNO_3$ semble avoir un faible impact structurant. Des agrégats d'ions peuvent ainsi être répartis aléatoirement dans le volume de l'électrolyte sans présenter un schéma aussi précis et détectable que ce qui peut être observé avec le sel de LiTFSI.

III. Environnement des molécules d'eau

Les caractérisations précédentes ont permis de mettre en avant l'environnement des ions et leur mobilités impactés par la concentration en sel. Cependant, l'élément principal qui limite la stabilité des électrolytes aqueux étant l'eau, il est intéressant de relier cette structuration avec l'environnement des molécules d'eau car celui-ci impacte directement leur capacité à réagir aux électrodes. Dans cet objectif, deux approches ont été combinées : i) des mesures par spectroscopie infrarouge qui permettent de sonder les alentours des molécules d'eau au travers du renforcement ou de l'afaiblissement des liaisons entre les atomes des molécules d'eau et ii) une évaluation de la fenêtre de stabilité des électrolytes pour observer leur facilité à s'électrolyser.

III.1. Evolution des liaisons hydrogènes entre molécules d'eau

Les spectres infrarouge (IR) ATR ont été acquis entre 4000 et 400 cm^{-1}. Dans le cadre de cette étude, l'intégralité du spectre n'est pas nécessaire pour caractériser l'évolution de l'environnement des molécules d'eau. Cependant, les mesures obtenues sur l'ensemble de la plage d'acquisition sont représentées plus en détail en annexe Figure A.IV.5.

La liaison atomique d'intérêt est la liaison OH des molécules d'eau. En effet, comme les atomes d'hydrogène représentent un pôle globalement chargé positivement et l'oxygène négativement, les liaisons hydrogène avec les molécules environnantes sont nombreuses. Un changement d'environnement de la molécule d'eau va induire une modification de la vibration de cette liaison observable sous rayonnement IR. Par conséquent, une modification de l'environnement proche des molécules d'eau va avoir un impact direct sur le spectre IR acquis.
L'évolution des bandes OH avec l'ajout de sel peut donc être visible par comparaison constante avec le spectre de l'eau pure. Les deux bandes de liaison qui ne se chevauchent pas avec celles des anions sont la bande d'élongation de OH et la bande de pliage de H_2O. La bande de flexion OH est située entre 1560 et 1740 cm^{-1} [71] mais l'effet de la concentration en sel sur cette bande est plus difficile à évaluer. De ce fait, ici, seul l'impact de la concentration en sel de l'électrolyte sur la bande d'élongation de la liaison OH est discuté. Elle se situe entre 2800 et 3700 cm^{-1} [71]. Une variation de sa position donne des informations directes sur les liaisons hydrogène des molécules d'eau et donc sur leur environnement. Un zoom sur la gamme spectrale 2600-3900 cm^{-1} correspondant à cette bande est présenté sur la Figure IV.13 a) et b).

En comparant l'évolution de la bande d'élongation de la liaison OH avec l'ajout des deux sels, une tendance différente est observée. Le sel de LiTFSI permet de déplacer cette bande vers les nombres d'onde plus élevés. Par conséquent, une augmentation de la concentration de LiTFSI conduit au renforcement de la liaison OH ce qui signifie que la liaison hydrogène entre les molécules d'eau est affaiblie. Les molécules d'eau sont de moins en moins liées les unes aux autres lors de l'ajout de sel. Cette observation est cohérente avec la littérature [53,60,73,74]. L'impact de l'ajout de $LiNO_3$ est moins marqué ce qui montre que ce sel a un effet moins important sur l'environnement des molécules d'eau à

température ambiante. Néanmoins, Zheng *et al.* ont montré que cet impact pouvait être détecté à des concentrations plus élevées (22 m), favorisées par une température plus élevée (35°C) [75].

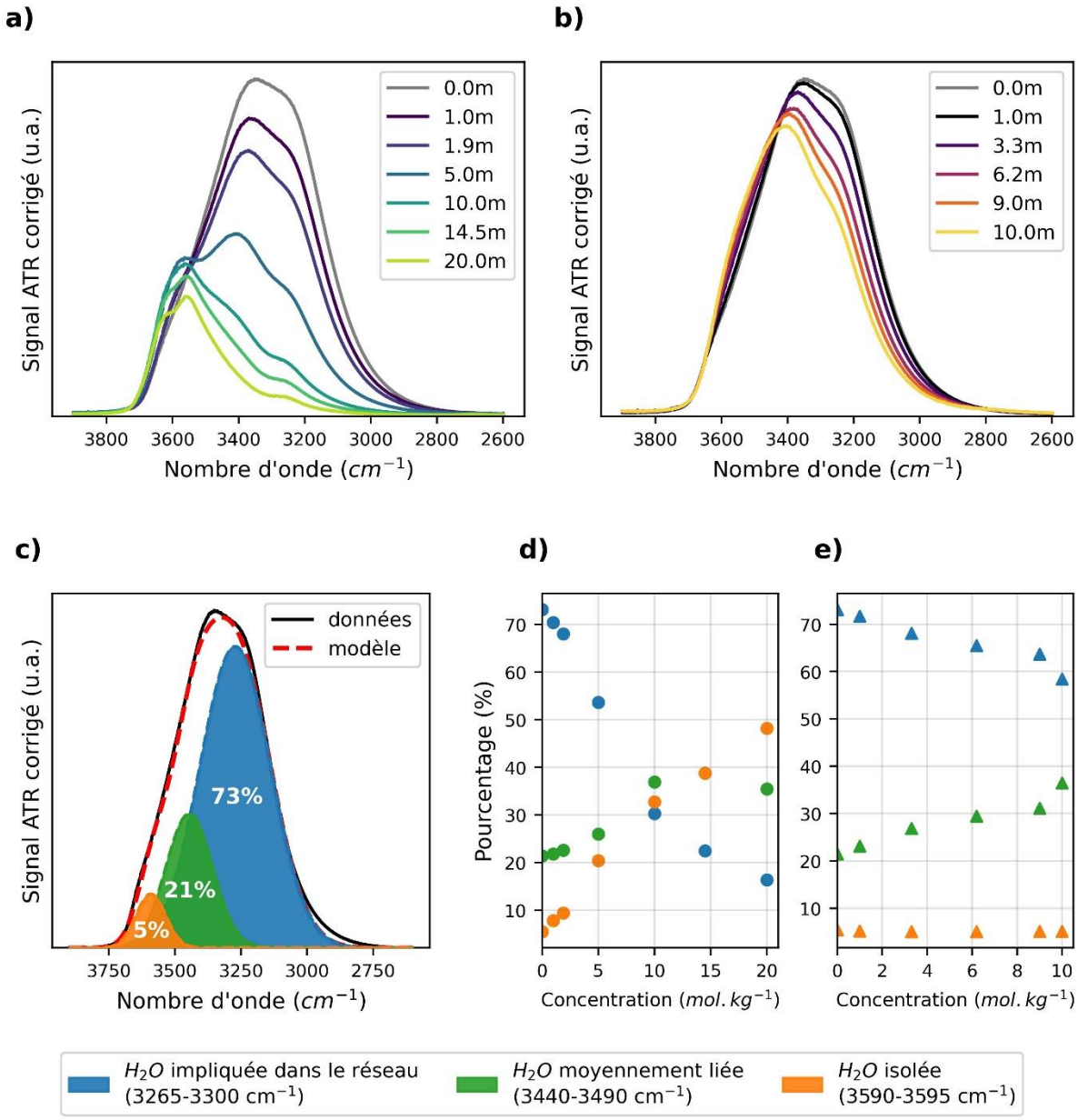


Figure IV.13 *: Évolution de la bande d'élongation de la liaison OH en fonction a) de la concentration de LiTFSI et b) de $LiNO_3$. c) Déconvolution de la bande d'élongation de la liaison OH du spectre de l'eau pure. Variation de la proportion de la surface de chaque gaussienne par rapport à la surface totale de la bande d'élongation de la liaison OH exprimée en pourcentage pour les électrolytes à base de d) LiTFSI et de e) $LiNO_3$*

Une bonne façon de quantifier l'effet du sel sur les liaisons hydrogène de la molécule d'eau est de déconvoluer la bande d'élongation avec trois composantes gaussiennes [71,136]. Les détails sur la position et les contraintes sur les gaussiennes pour l'ajustement des données sont présentés en annexe (Figure A.IV.6 et Tableau A.IV.3). Dans le cas de l'eau pure, la déconvolution est illustrée à la Figure IV.13 c). La population principale, centrée autour de 3270 cm^{-1}, correspond à de l'eau fortement liée par des liaisons hydrogène avec d'autres molécules d'eau et est désignée comme « eau impliquée dans le réseau ». La composante à haut nombre d'ondes autour de 3590 cm^{-1} est appelée « eau isolée » et est

attribuée aux molécules d'eau ayant un faible nombre de liaisons hydrogène avec d'autres molécules d'eau. Elles peuvent être considérées comme des molécules d'eau « libres » dans la masse de l'électrolyte car elles ne font plus partie du réseau de liaisons hydrogène des molécules d'eau. Enfin, la dernière composante « l'eau moyennement liée » est centrée autour de 3440 cm^{-1} et correspond à un état intermédiaire entre les molécules d'eau ayant un nombre élevé de liaisons hydrogène et celles ayant un faible nombre de molécules d'eau comme voisines. Cette déconvolution est appliquée aux données expérimentales de la Figure IV.13 a) et b). La proportion de chaque population est calculée avec le rapport de la gaussienne correspondante sur la zone complète de la bande d'élongation OH. Elles sont résumées dans la Figure IV.13 d) et e).

Pour les électrolytes à base de LiTFSI, l'augmentation de la concentration en sel entraîne une nette modification de la proportion des pics. En dessous de 10 m, la majorité des molécules d'eau sont de l'« eau impliquée dans le réseau » avec un nombre élevé de liaisons hydrogène. Pour les deux concentrations les plus élevées (14,5 m et 20 m), la proportion d' « eau isolée » est la plus importante et la proportion d' « impliquée dans le réseau » diminue en dessous de 20 %. Pour les concentrations comprises entre 5 m et 14,5 m, le rapport de chaque gaussienne varie de manière significative. Cela démontre l'impact de l'évolution de la structure lors de l'ajout de LiTFSI qui isole progressivement les molécules d'eau les unes des autres jusqu'à ce que la configuration de 20 m soit atteinte. Dans le cas des électrolytes à base de $LiNO_3$, la modification de la bande d'élongation OH en fonction de la concentration en sel est moins visible. A 10 m, une légère réduction de « l'eau impliquée dans le réseau » peut être remarquée sans variation proportionnelle de « l'eau isolée ». Manifestement, $LiNO_3$ ne modifie pas le réseau de liaisons hydrogène de l'eau aussi radicalement que LiTFSI lors de son ajout en solution.

Pour les deux familles de sel, l'augmentation de la concentration conduit à un amoindrissement du nombre de molécules d'eau disponible pour solvater les ions. Pour un Li^+, il faut quatre molécules d'eau pour constituer sa sphère de solvatation [120]. Au-delà de 10 m, le nombre de molécules d'eau devient insuffisant (à 10 m, le rapport molaire H_2O/Li^+ est d'environ 5,5 puis, à 20 m, de 2,8). Il est important de noter que le nombre de molécules d'eau entourant l'anion varie selon la nature de celui-ci et avec la concentration en sel. Par exemple, à 1m, Han a calculé qu'il y a entre 6 et 7 molécules d'eau dans la sphère de solvatation de $TFSI^-$ et NO_3^- [106]. A 10 m, ce chiffre est de 6 pour $TFSI^-$ contre 4 pour NO_3^- [106]. Par conséquent, ces anions ont un comportement différent vis-à-vis de la rupture des liaisons hydrogènes entre molécules d'eau. Les modélisations de Han viennent confirmer les résultats obtenus par IR. Cependant, seul le sel de LiTFSI permet de dépasser une telle concentration à température ambiante. En comparant les électrolytes de $LiNO_3$ et LiTFSI sur la même plage de concentration, c'est-à-dire entre 1 m et 10 m, la déstructuration induite par LiTFSI est bien plus prononcée que celle dûe à $LiNO_3$.

En conclusion, la mise en place progressive de la structure au sein des électrolytes de LiTFSI permet d'isoler les molécules d'eau les unes des autres alors que, pour ceux contenant du $LiNO_3$, l'absence de structure avec l'augmentation de la concentration en sel impacte peu les liaisons hydrogène entre molécules d'eau.

III.2. Réactivité des molécules d'eau par mesure de la fenêtre de stabilité

L'étude de l'environnement des molécules d'eau peut donner une indication sur leur réactivité grâce à la quantification de la proportion de réseau de liaisons hydrogène entre molécules d'eau détruit. Malgré cela, la mesure de la fenêtre de stabilité électrochimique (ESW) permet de la quantifier et de constater l'adéquation entre les deux techniques pour étudier les molécules d'eau.

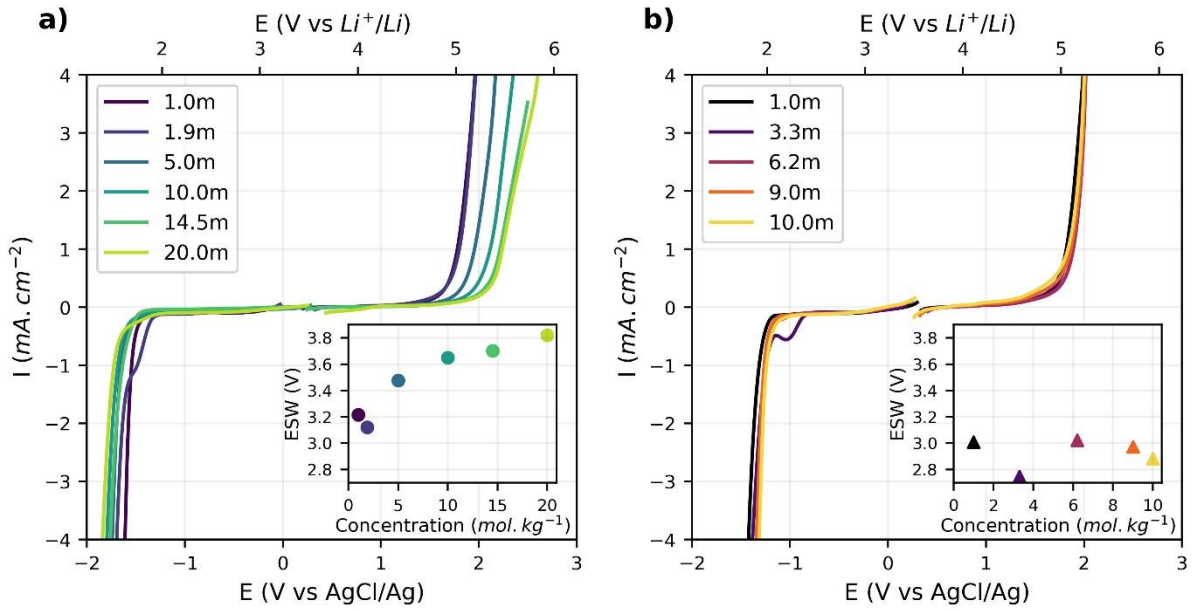


Figure IV.14 *: Voltampérométries cycliques (au cinquième cycle) en fonction de la concentration pour a) les électrolytes à base de LiTFSI et de b) $LiNO_3$ avec des graphiques insérés présentant l'évolution de la ESW avec la concentration (critère à ± 0.05 $mA.cm^{-2}$) sur une électrode de carbone vitreux (GC).*

Tableau IV.7 *: Evolution de la ESW en fonction de la concentration en LiTFSI sur une électrode de carbone vitreux (GC).*

Molalité ($mol.kg^{-1}$)	Potentiel de réduction (V vs. AgCl/Ag) à -0,5 $mA.cm^{-2}$	Potentiel d'oxydation (V vs. AgCl/Ag) à 0,5 $mA.cm^{-2}$	ESW (V) selon le critère ± 0,5 $mA.cm^{-2}$	ESW (V) selon le critère des tangentes
1,0	-1,51	1,71	3,22	3,40
1,9	-1,40	1,72	3,12	3,55
5,0	-1,60	1,87	3,47	3,67
10,0	-1,63	2,02	3,65	3,71
14,5	-1,57	2,11	3,68	3,78
20,0	-1,66	2,16	3,82	3,83

Tableau IV.8 *: Evolution de la ESW en fonction de la concentration en $LiNO_3$ sur une électrode de carbone vitreux (GC).*

Molalité ($mol.kg^{-1}$)	Potentiel de réduction (V vs. AgCl/Ag) à -0,5 $mA.cm^{-2}$	Potentiel d'oxydation (V vs. AgCl/Ag) à 0,5 $mA.cm^{-2}$	ESW (V) selon le critère ± 0,5 $mA.cm^{-2}$	ESW (V) selon le critère des tangentes
1,0	-1,27	1,74	3,01	3,30
3,3	-0,99	1,76	2,75	3,36
6,2	-1,21	1,81	3,02	3,40
9,0	-1,22	1,75	2,97	3,40
10,0	-1,19	1,69	2,88	3,36

Les valeurs des limites d'oxydation et de réduction des ESW sont résumées dans les Tableau IV.7 et Tableau IV.8. Les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique sont combinés sur la Figure IV.14 avec un graphique montrant l'évolution des ESW avec la concentration en sel. Ici, seules les valeurs pour le cinquième cycle sont discutées et les ESW sont estimées avec le critère ± 0,5 $mA.cm^{-2}$ et les valeurs obtenues par la technique des tangentes sont mentionnées pour une comparaison possible avec la littérature. Ce protocole est celui développé dans le chapitre III.

Les résultats présentés ici montrent que les deux sels ne présentent pas la même capacité à élargir la fenêtre de stabilité électrochimique lorsque la concentration en sel augmente. Dans le cas de LiTFSI, cette variation est principalement visible sur le potentiel de sa limite en oxydation (Figure IV.14 a) et Tableau IV.7) bien qu'elle ait un léger impact sur la réaction de réduction de l'eau. Cette évolution de l'ESW est cohérente avec la littérature, même si elle a été réalisée sur différents matériaux d'électrodes de travail et à différentes vitesses de balayage [40,46,53,73,75,110]. D'autre part, la concentration de $LiNO_3$ n'affecte pas drastiquement la valeur ESW. La comparaison et les différences mises en évidence par ces expériences sont également cohérentes avec la littérature [110,115]. Cependant, Zheng *et al.* montrent qu'il y a un impact sur la limite du potentiel d'oxydation à une concentration plus élevée proche de 22 m (rapport $LiNO_3$:H_2O de 1:2,5) à 35°C [75]. En effet, un tel électrolyte a démontré avoir une fenêtre de stabilité aussi grande que celle de LiTFSI sur platine [75] démontrant ainsi le même effet sur l'oxydation de l'eau mais cette électrode de travail ne permet pas de constater de variations sur le potentiel de dégagement du dihydrogène [46]. Or, une telle concentration n'a pas pu être atteinte dans cette étude en raison de la solubilité limitée du $LiNO_3$ à température ambiante [108]. Ces résultats démontrent le rôle crucial du type d'anion dans l'élargissement de l'ESW avec la variation de concentration.

En conclusion, la structure du LiTFSI permet d'élargir la ESW de manière non négligeable lors de l'ajout d'une grande quantité de sel. Les molécules d'eau sont moins susceptibles de réagir sur l'électrode de travail car elles sont principalement liées aux ions en raison de la structure particulière de cette famille d'électrolytes, ce qui peut être une raison de la bonne stabilité de cette famille d'électrolytes. De plus, la possibilité d'une couche de passivation fluorée doit également être envisagée, car $TFSI^-$ et OH^- peuvent interagir à l'interface de l'électrode lors de la réaction de réduction des molécules d'eau sur l'électrode [40,53]. Cette couche de passivation peut agir comme une couche protectrice d'interphase électrolyte solide (SEI) et permet d'utiliser des électrodes négatives à plus faible potentiel. Néanmoins, des travaux antérieurs ont déjà signalé qu'une telle couche de passivation n'empêche pas complètement la réaction de l'eau sur l'électrode [163]. De plus, le sel de $LiNO_3$ ne permet pas de limiter les réactions de l'eau sur l'électrode de travail car les molécules peuvent réagir facilement entre elles, quelle que soit la concentration. Cela peut également s'expliquer par le manque de produits de dégradation des molécules composant cette seconde famille d'électrolytes car la formation d'une couche de passivation de type SEI composée de molécules fluorées est empêchée.

IV. Conclusion de l'étude comparative entre LiTFSI et $LiNO_3$

L'étude de la mobilité ionique au sein des solutions, de la structure au niveau ionique et de l'environnement des molécules d'eau a permis de mettre en avant de nombreuses différences de propriétés entre les deux types de sels. L'utilisation de ce large panel de caractérisations, toutes complémentaires les unes des autres, permet de mieux comprendre les propriétés de ces électrolytes.

Pour les électrolytes à base de LiTFSI, une structure organisée, composée de canaux d'eau et d'ions, se met en place progressivement avec l'ajout de sel tout en permettant une très bonne dissociation

de celui-ci et une augmentation de la proportion d'ions participant à la conductivité ionique. Cette structure permet de rompre le réseau de liaison hydrogène entre les molécules d'eau mais aussi de réduire la mobilité de l'eau au sein de la solution et ainsi de diminuer progressivement leur réactivité. Cela permet d'augmenter considérablement la fenêtre de stabilité électrochimique de cette famille d'électrolytes. Le principal inconvénient de ce sel reste que cette structure bloque une partie des ions, principalement les $TFSI^-$, et engendre une forte hausse de viscosité et une diminution de conductivité ionique rendant ainsi plus difficile le mouvement des ions. Cependant, un nombre de transfert intéressant pour un électrolyte liquide, environ 0,7 à 20 m, est obtenu.

Pour ceux composés de $LiNO_3$, l'association d'ions sous forme d'agrégats neutres ou chargés présente pour principal avantage de conserver une conductivité élevée et une viscosité faible. La particularité de ce sel est d'avoir un anion plus mobile que Li^+ ce qui conduit à un nombre de transfert systématiquement inférieur à 0,5. De plus, cet appairage des ions implique qu'une partie des ions reste inactive sous l'application d'un champ électrique et surtout qu'une faible interaction existe entre les ions et les molécules d'eau de manière générale. Ainsi, ce sel impacte peu les liaisons hydrogène entre elles ce qui se traduit par une forte réactivité et une faible fenêtre de stabilité électrochimique en comparaison au LiTFSI.

Les observations réalisées dans ce chapitre sont en accord avec la classification des anions selon la série de Hofmeister. En effet, cette classification qualifie un anion de chaotropique s'il permet de casser le réseau de liaisons hydrogène entre molécules d'eau [102]. Selon ce classement, $TFSI^-$ est plus chaotropique que NO_3^- [103,105]. Ces constats montrent alors les obstacles à l'utilisation du $LiNO_3$ dans un prototype qui sont dus au manque d'effet structurant de NO_3^- pour casser le réseau de liaisons hydrogène de l'eau.

Chapitre V :
Exploration et optimisation d'électrolytes à base de $LiNO_3$

Le but de ce chapitre est de présenter plusieurs voies d'optimisation de la formulation des électrolytes à base de $LiNO_3$ pour augmenter leur fenêtre de stabilité électrochimique (ESW). Une possibilité est d'essayer de reproduire le comportement observé pour les électrolytes de type water-in-bisalt [82,164] en ajoutant un co-sel. Une autre alternative est aussi de former des électrolytes localement surconcentrés en ajoutant un diluant [94,98–100,115,121] qui a pour rôle principal d'interagir avec les molécules d'eau sans solvater le sel. Ces deux cas sont étudiés ici et leur objectif principal est d'introduire un anion ou une molécule qui va interagir avec les molécules d'eau et rompre les liaisons hydrogène entre elles pour ainsi pallier le fait que l'anion NO_3^- ne présente pas cette capacité indispensable pour obtenir une large fenêtre de stabilité. Une autre possibilité qui n'a pas été investiguée dans cette thèse est l'ajout d'additifs pour former une SEI à la surface de l'électrode lors du cyclage pour ainsi réduire les réactions de l'eau et augmenter la plage de potentiel pour le cyclage des électrodes. La méthode mise en place au chapitre IV peut être réutilisée pour étudier les deux options sélectionnées et comprendre l'impact des molécules introduites sur les propriétés des électrolytes.

I.Mélange de sels

La première voie explorée est celle d'un mélange de sels avec LiTFSI et dont l'anion présente de bonnes interactions avec les molécules d'eau. L'objectif ici est de vérifier si une telle composition d'électrolyte permet de combiner les avantages des deux sels, c'est-à-dire la forte conductivité de $LiNO_3$ et l'effet structurant de LiTFSI permettant la rupture du réseau de liaisons hydrogène entre molécules d'eau. Ce type de solutions à déjà été étudiée par Xu *et al.* dans plusieurs concentrations en se focalisant notamment sur la diffusion des ions au sein de la solution et sur les variations de structure selon les trois compositions étudiées [86]. Dans cette étude, la concentration en LiTFSI a été fixée à 5 m afin de se placer au maximum de conductivité possible pour ce sel et au début de la plage de concentration permettant de le considérer comme un électrolyte de type WiSE. A cet électrolyte, une concentration en $LiNO_3$ variable a été ajoutée, allant de 1 m à 7,2 m pour éviter la saturation du sel dans l'eau (vers 10 m pour une solution ne contenant que de l'eau et $LiNO_3$). La composition des électrolytes est détaillée dans le Tableau V.1.

Tableau V.1 *: Composition des électrolytes à base d'un mélange entre LiTFSI 5 m et d'une concentration variable de $LiNO_3$.*

Molalité (mol.kg^{-1}) de $LiNO_3$ dans la solution contenant 5 mol.kg^{-1} de LiTFSI	H_2O/Li^+ ratio molaire	$TFSI^-/NO_3^-$ ratio molaire
1,0	9,2	5,0
2,5	7,4	2,0
5,0	5,6	1,0
7,2	4,6	0,7

De telles compositions conduisent à un pH proche de 4. Les ratios H_2O/Li^+ sont ici inférieurs à une solution contenant 5 m de LiTFSI mais aussi à ceux des solutions ayant une concentration en $LiNO_3$ au-delà de 6,2 m. Ce sont donc des électrolytes très fortement concentrés.

L'article de Xu *et al.* présente l'étude de la structure par RMN et Raman couplée à la simulation moléculaire de solutions de LiTFSI et $LiNO_3$ mais pas dans les proportions choisies ci-dessus [86]. De plus, aucune donnée électrochimique ne permet de faire un lien entre la structure et les performances pouvant être obtenues avec un tel électrolyte. Dans ce contexte, il est intéressant de comprendre l'impact d'un tel mélange sur les propriétés décrites pour les sels seuls et présentées dans le chapitre IV.

I.1. Propriétés physico-chimiques et électrochimiques

Dans un premier temps, la conductivité ionique et la fenêtre de stabilité électrochimique des électrolytes sont mesurées pour évaluer l'intérêt de réaliser un tel mélange de sels dans un électrolyte aqueux de batterie Li-ion.

I.1.A. Conductivité ionique

La conductivité ionique des électrolytes a été évaluée sur la même plage de température que dans le chapitre IV, c'est-à-dire entre -10°C et 70°C, sauf pour l'électrolyte le plus concentré qui présentait des signes clairs de solidification à -10°C. Les résultats obtenus sont présentés Figure V.1.

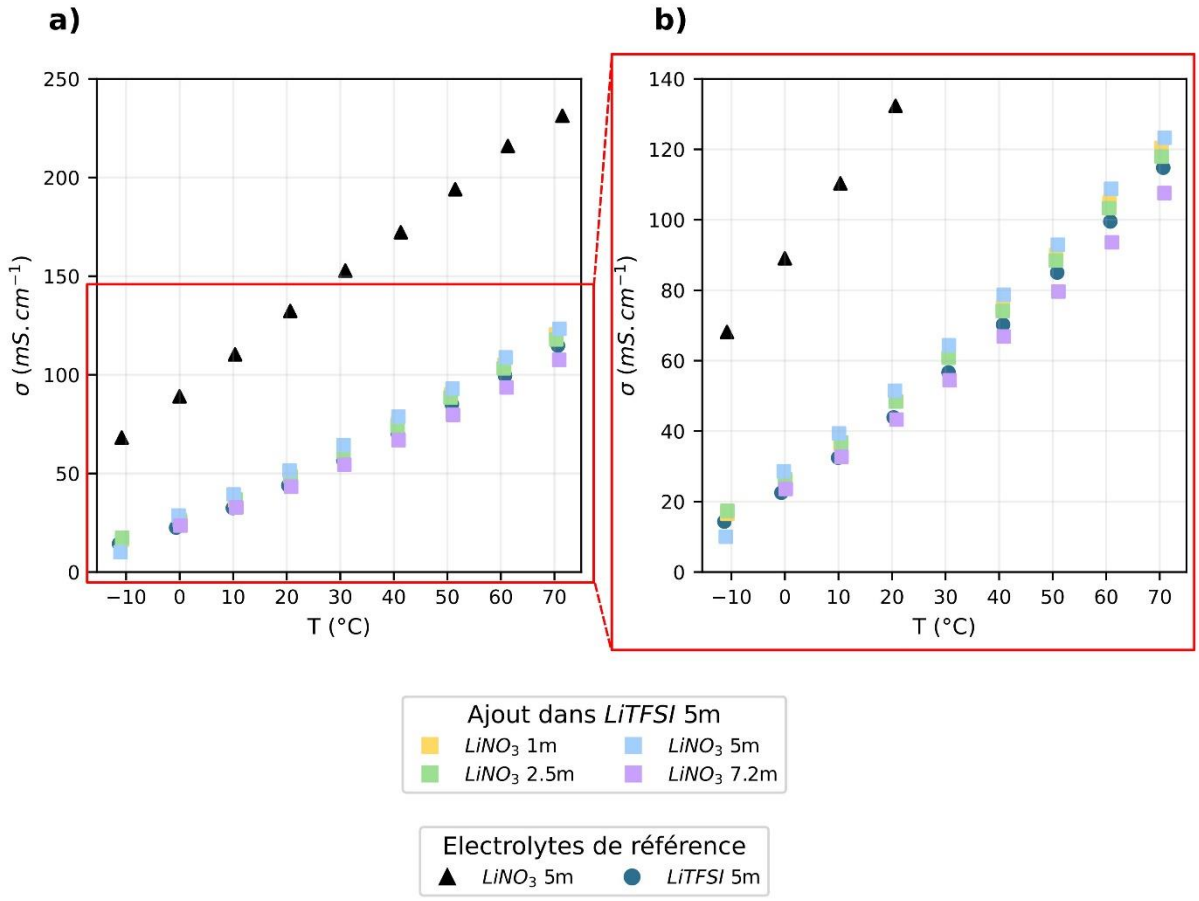


Figure V.1 *: a) Evolution de la conductivité ionique en fonction de la température des électrolytes à base du mélange des sels LiTFSI et $LiNO_3$ pour différentes concentrations en $LiNO_3$ avec b) un zoom sur les faibles conductivités.*

Ces mesures mettent en avant une très faible influence de l'ajout de $LiNO_3$ sur la conductivité de la solution quelle que soit la température. En effet, les valeurs restent très proches de celles de LiTFSI 5 m malgré une légère amélioration de la conductivité pour une concentration inférieure ou égale à 5 m de $LiNO_3$ ajoutée par rapport à cet électrolyte de référence. Un optimum se dessine pour l'électrolyte contentant 5 m de $LiNO_3$ et de LiTFSI. Par exemple, la conductivité ionique s'élève alors à 51 $mS.cm^{-1}$ contre 44 $mS.cm^{-1}$ pour LiTFSI 5 m à 20°C. Malgré cela, cette valeur reste loin de pouvoir concurrencer un électrolyte contenant uniquement $LiNO_3$ pour lequel la conductivité ionique est comprise entre 60 et 144 $mS.cm^{-1}$ à 20°C pour des concentrations entre 1 m et 10 m comme présenté dans le chapitre IV.

Ces données ont été ajustées sur le modèle de VTF selon l'équation (IV.1) et les résultats de l'adéquation au modèle sont présentées Figure V.2. Contrairement au traitement de données présenté dans le chapitre IV dans la section I.1.B, seules les données de conductivité ionique ont permis d'obtenir une valeur de T_0 car l'étude de la viscosité des solutions en température n'a pas pu être réalisée pour ajuster simultanément les deux jeux de données. Cette valeur est néanmoins cohérente avec l'étude précédente car elle reste dans la plage comprise entre 140 et 170 K avec un coefficient de corrélation systématiquement supérieur à 0,9999. Les valeurs de σ_0 et le détail des coefficients de corrélation sont

disponibles en annexe Figure A.V.2 et dans le Tableau A.V.5 respectivement. Pour l'ajustement des données, la température de -10°C n'a été prise en compte pour aucun des échantillons à base de mélange de sels et, pour la concentration en $LiNO_3$ la plus élevée, les points à 0°C et 10°C ont aussi été laissés de côté. En effet, lors de la réalisation des mesures, les électrolytes se présentaient généralement sous forme de glace solide à -10°C après un refroidissement brusque (passage de 20°C à -10°C en 30 minutes) et parfois persistaient sous forme liquide après un refroidissement plus lent et sans perturbation extérieure (paliers de température progressifs). Pour celui à base de 7,2 m de $LiNO_3$, l'état solide de la solution a pu aussi être observée dès 10°C. Ces observations de cristallisation ont été davantage détaillées en annexe Figure A.V.1.

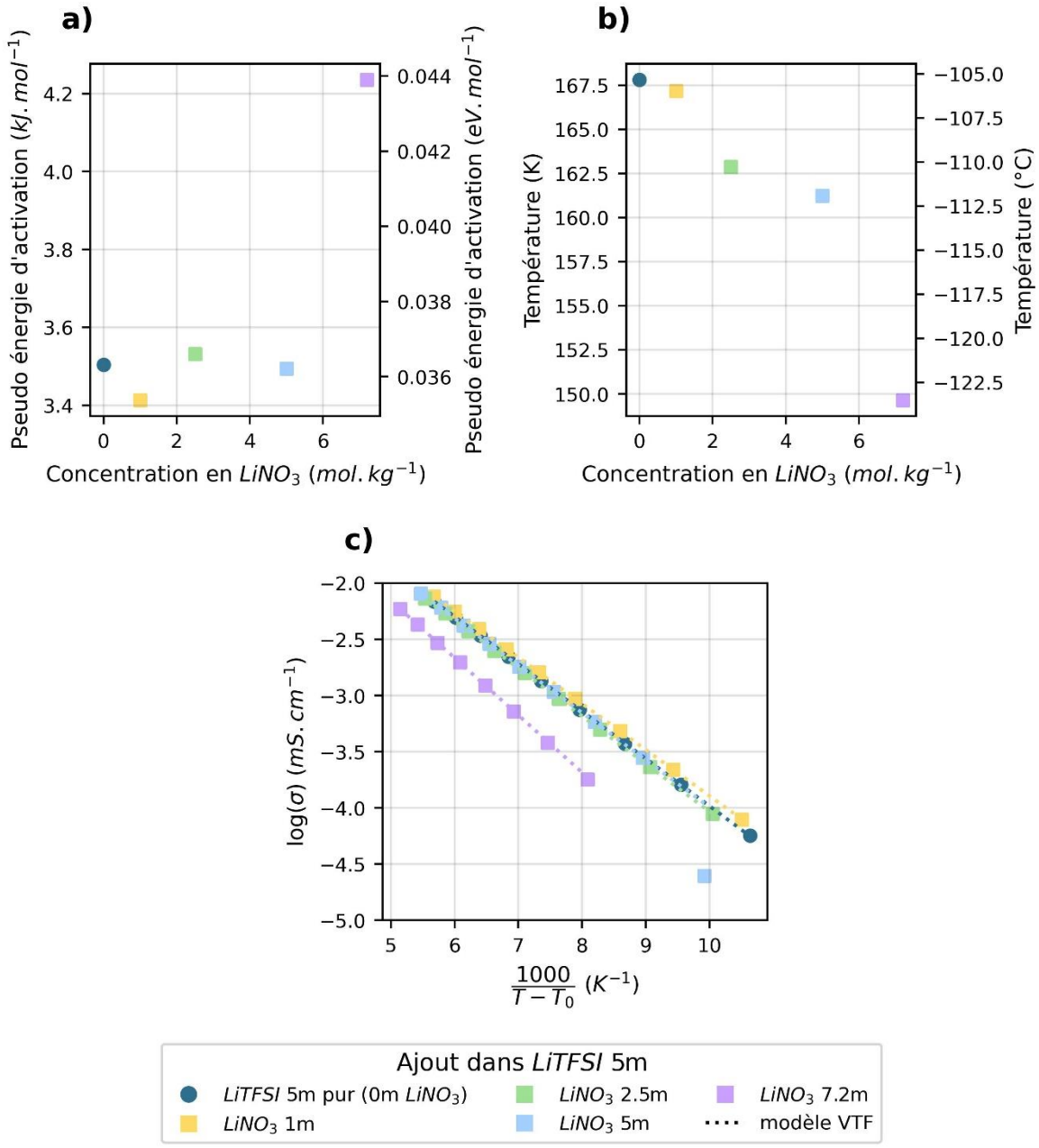


***Figure V.2** : a) Evolution de la pseudo énergie d'activation et b) de T_0 avec la concentration en $LiNO_3$ ajoutée dans l'électrolyte de LiTFSI 5 m. c) Ajustement des données au modèle VTF pour la conductivité des électrolytes contenant le mélange de sels.*

L'application du modèle VTF aux données expérimentales permet notamment d'estimer l'énergie d'activation nécessaire pour que les ions puissent se mouvoir dans la solution. Pour une concentration en $LiNO_3$ ajoutée entre 1 m et 5 m, l'énergie d'activation reste proche de celle de LiTFSI 5 m (3,5 kJ.mol^{-1}) avec des variations entre 3,4 et 3,6 kJ.mol^{-1}. Seul l'électrolyte contenant 7,2 m de $LiNO_3$ a une énergie d'activation au-delà de 4,2 kJ.mol^{-1}. Pour rappel, pour une concentration entre 1 m et 10 m pour un électrolyte contenant uniquement le sel de $LiNO_3$, l'énergie d'activation oscille entre 3,0 et 3,5 kJ.mol^{-1} alors que, pour un électrolyte de LiTFSI entre 1 m et 20 m, elle varie entre 3,5 et 5 kJ.mol^{-1}. Ainsi, l'ajout de $LiNO_3$ dans une solution de LiTFSI 5 m ne conduit pas à une augmentation aussi drastique de l'énergie d'activation qu'avec une augmentation de la concentration en LiTFSI. De plus, celle-ci varie peu avec l'ajout de sel indiquant une faible perturbation de l'environnement global des ions de la solution. En effet, pour LiTFSI seul en solution, cette grande variation d'énergie d'activation observée au chapitre IV est corrélée avec la mise en place d'une structure contraignante pour la mobilité des ions. Ici, l'ajout de $LiNO_3$ améliore la conductivité sans entraver le mouvement des ions, sauf à 7,2 m.

I.1.B. Fenêtre de stabilité

La fenêtre de stabilité des électrolytes contenant le mélange de sels a été mesurée avec le même protocole qu'au chapitre précédent de sorte à pouvoir se comparer aux électrolytes contenant uniquement LiTFSI 5 m et seulement $LiNO_3$ 6,2 m. Ces résultats sont présentés Figure V.3 et les valeurs sont explicitées dans le Tableau V.2.

***Tableau V.2** : Evolution de la fenêtre de stabilité sur carbone vitreux en fonction de la concentration en $LiNO_3$ ajoutée dans l'électrolyte LiTFSI 5 m.*

Concentration en $LiNO_3$ (mol.kg^{-1}) ajoutée à LiTFSI 5 m	Potentiel de réduction (V *vs.* AgCl/Ag) à -0,5 mA.cm^{-2}	Potentiel d'oxydation (V *vs.* AgCl/Ag) à 0,5 mA.cm^{-2}	ESW (V) selon le critère ± 0,5 mA.cm^{-2}	ESW (V) selon le critère des tangentes
0,0	-1,60	1,87	3,47	3,67
1,0	-1,24	1,76	3,00	3,35
2,5	-1,21	1,74	2,95	3,30
5,0	-1,10	1,73	2,83	3,20
7,2	-1,11	1,73	2,84	3,21

L'objectif de ce mélange de sels était de dépasser la fenêtre de stabilité de 3,0 V environ (selon le critère ± 0,05 mA.cm^{-2}) des électrolytes à base de $LiNO_3$, valeur constante quelle que soit la concentration en sel, et d'approcher au maximum celle de LiTFSI 5 m à 3,47 V selon le même critère de mesure. Les données obtenues ne montrent pas d'effet majeur pour toutes les concentrations testées, avec une fenêtre de stabilité électrochimique proche de celle de $LiNO_3$ seul dans l'eau lorsqu'un mélange $LiNO_3$ et LiTFSI est réalisé. En effet, l'ajout du sel augmente le potentiel de réduction de l'eau entre -1,2 et -1,1 V *vs.* AgCl/Ag, alors que pour LiTFSI 5 m seul il se situe vers -1,60 V *vs.* AgCl/Ag. De plus, en ce qui concerne le potentiel d'oxydation, il reste constant à 1,7 V *vs.* AgCl/Ag reproduisant l'effet déjà observé avec la variation en concentration de $LiNO_3$ seul dans l'eau. Dans le cas de LiTFSI 5 m, cette mesure est à 1,85 V *vs.* AgCl/Ag. Par conséquent, l'ajout de $LiNO_3$ à un électrolyte à base de

LiTFSI impacte négativement la stabilité électrochimique et limite ses performances à celles du $LiNO_3$ seul en solution. En résumé, l'association de ces deux sels en solution semble peu intéressante car le coût de l'électrolyte augmente avec la présence de LiTFSI sans améliorer la fenêtre de stabilité électrochimique par rapport à l'utilisation de $LiNO_3$ seul.

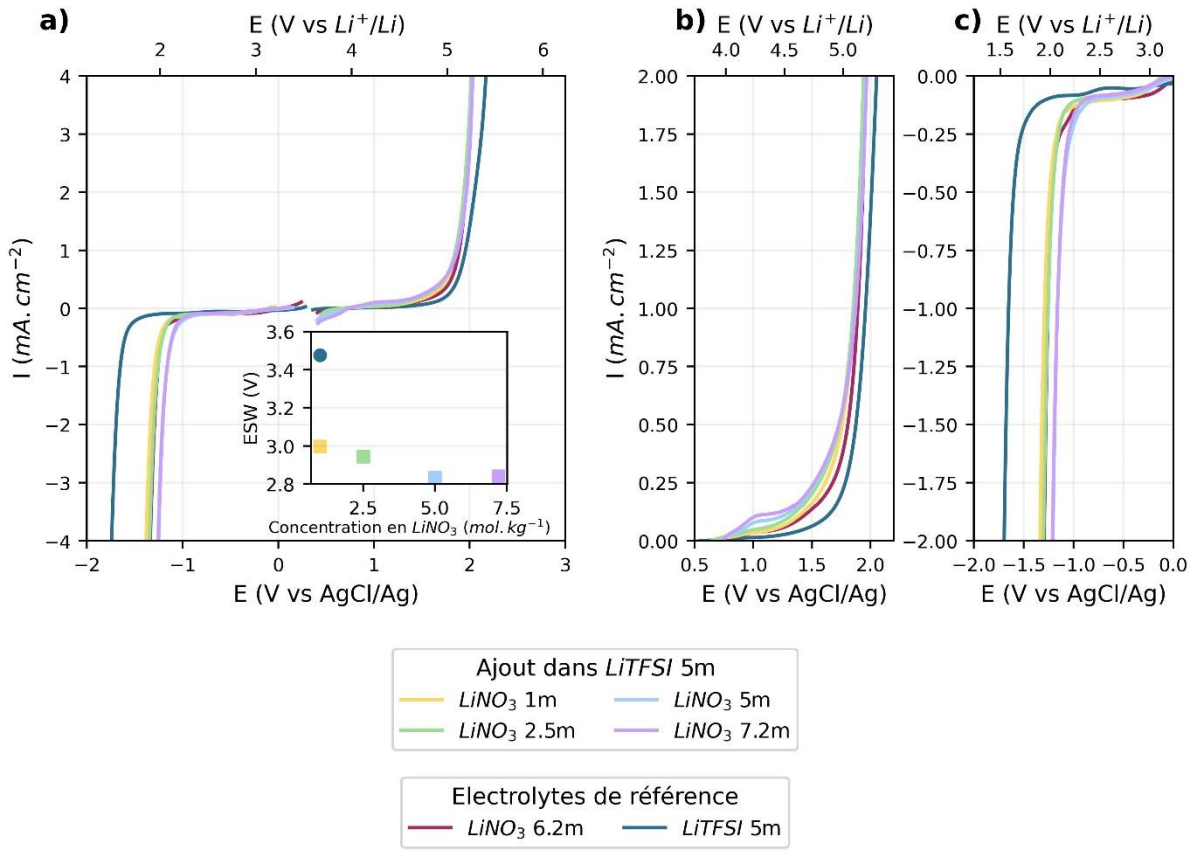


Figure V.3 *: Voltampérométries cycliques (au cinquième cycle) sur carbone vitreux en fonction de la concentration en $LiNO_3$ ajoutée dans LiTFSI 5 m. a) toute la gamme de potentiel avec un graphique inséré présentant l'évolution de la fenêtre de stabilité électrochilmique avec la concentration en $LiNO_3$ (critère à ± 0.05 $mA.cm^{-2}$), b) zoom sur les phénomènes d'oxydation au sein de l'électrolyte (0,5 V à 2,5 V vs. AgCl/Ag) et c) zoom sur les phénomènes de réduction (0 V à -2,0 V vs. AgCl/Ag).*

I.1.C. Etude plus approfondie pour une formulation d'électrolyte : diffusion des espèces, viscosité et nombre de Walden

Malgré les observations ci-dessus sur les mélanges de sels, l'électrolyte le plus prometteur est le mélange 5 m LiTFSI et 5 m $LiNO_3$ car il permet d'obtenir une conductivité ionique plus élevée que les autres concentrations. Il a donc été étudié en RMN des noyaux ^1H, ^7Li, ^{15}N et ^{19}F pour quantifier l'impact sur l'autodiffusion des différentes espèces au sein de l'électrolyte avec une telle composition en sel. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V.3 en comparant les données celles correspondant à $LiNO_3$ 5 m et LiTFSI 5 m seuls en solution.

Tableau V.3 *: Coefficients d'autodiffusion à 25°C des différentes espèces composant le mélange 5 m LiTFSI et 5 m $LiNO_3$. Comparaison avec les électrolytes de référence à base d'un seul sel, LiTFSI 5 m et $LiNO_3$ 5 m, et nombre de transfert du Li^+.*

Electrolyte	Coefficients de diffusion ($\times 10^{-6}$ cm².s^{-1})				t_+ Li^+
	H_2O	Li^+	NO_3^-	$TFSI^-$	
$LiNO_3$ 5m	15,97	7,06	10,09	/	0,41
LiTFSI 5m + $LiNO_3$ 5m	5,84	3,99	2,61	2,59	0,43
LiTFSI 5 m	9,87	3,87	/	2,41	0,62

Lors de la réalisation du mélange de sels, la mobilité de l'eau est pratiquement réduite de moitié par rapport à LiTFSI 5 m et divisée environ par trois par rapport à $LiNO_3$ 5 m. Cela pourrait s'expliquer par l'ajout de sel qui implique qu'une plus grande proportion de molécules d'eau doit solvater les ions en solution. L'électrolyte bi-sel contient deux fois plus de sel que $LiNO_3$ 5 m et LiTFSI 5 m seuls dans l'eau. L'ajout de $LiNO_3$ dans la solution de LiTFSI impacte aussi le déplacement des ions Li^+ et $TFSI^-$ les rendant légèrement plus mobiles que lorsqu'ils sont seuls en solution à hauteur de 5 m. Cela est cohérent avec l'étude de Xu *et al.* constatant une augmentation de la mobilité de Li^+ par rapport à LiTFSI en réalisant un mélange bi-sel à hauteur de 14 m de sel au total [86]. De plus, les ions NO_3^- introduits sont presque 5 fois moins mobiles dans le cas du mélange de sels que dans $LiNO_3$ 5 m seul. La structure déjà en place à 5 m dans un électrolyte de LiTFSI semble jouer un rôle non négligeable pour immobiliser les NO_3^- introduits. Cela conduit alors à un nombre de transfert du Li^+ de 0,43, valeur supérieure à celle de $LiNO_3$ 5 m seul grâce à cet effet immobilisant les anions NO_3^-. Cette valeur reste cependant bien inférieure à celle de LiTFSI 5 m et légèrement inférieure à $LiNO_3$ 10 m ($t_{Li^+} = 0{,}45$) dû à l'encombrement par les ions $TFSI^-$.

Les valeurs de coefficient de diffusion permettent de calculer la conductivité ionique molaire selon l'équation IV.7 et les résultats sont présentés Tableau V.4 ainsi que le ratio entre la conductivité ionique obtenue avec le modèle de VTF en extrapolant les valeurs obtenues expérimentalement à 25°C et la valeur tirée des coefficients de diffusion.

Tableau V.4 *: Valeurs des conductivités ioniques estimées à partir des valeurs de coefficient de diffusion (Λ_{RMN}) à 25°C et à partir du modèle de VTF (Λ) à 25°C ainsi que le ratio des deux valeurs de conductivité ionique pour le mélange 5 m LiTFSI et 5 m $LiNO_3$ et les électrolytes à base d'un seul sel, LiTFSI 5 m et $LiNO_3$ 5 m.*

Electrolyte	Λ_{RMN} (en S.cm².mol^{-1})	Λ (en S.cm².mol^{-1})	Λ/Λ_{RMN} (en %)
$LiNO_3$ 5m	64,4	32,5	50,4
LiTFSI 5m + $LiNO_3$ 5m	34,5	10,7	30,9
LiTFSI 5 m	23,6	17,1	72,5

Logiquement, l'ajout de $LiNO_3$ dans LiTFSI 5 m introduit des ions dans la solution donc la conductivité ionique mesurée par RMN est plus grande qu'avec LiTFSI seul. Les valeurs obtenues suivent l'ordre donné en faisant la somme des coefficients d'autodiffusion résumés par le Tableau V.3. Dans le cas du mélange de sel, la somme des coefficients d'autodiffusion est inférieure à celle obtenue pour $LiNO_3$ seul dans l'eau ce qui indique une mobilité plus restreinte malgré l'ajout d'ions dans le milieu. Expérimentalement, la mesure de la conductivité ionique Λ pour le mélange de sels est assez proche du LiTFSI seul et trois fois plus petite que celle de $LiNO_3$ 5 m. Cette valeur mesurée ne représente

que 31% de la conductivité ionique maximale pouvant être atteinte si tous les ions participaient à la conduction (mesurée par RMN). Par conséquent, une plus grande partie des ions au sein du mélange de sels ne participe pas à la conduction ionique contrairement au cas des solutions de $LiNO_3$ et LiTFSI seuls dans l'eau. Le sel $LiNO_3$ ajouté reste probablement sous la forme de paires d'ions neutres au sein de la structure formée par LiTFSI. Une autre possibilité serait aussi l'immobilisation des ions NO_3^- notamment en les bloquant au sein de cette structure par exemple.

Les propriétés de mobilité étant fortement impactées lors du mélange de sels, la viscosité de cette solution a été mesurée pour quantifier l'impact d'un tel mélange sur cette propriété physique. Pour ce dernier, à 20°C, elle s'élève à 14,7 mPa.s contre, respectivement pour $LiNO_3$ 5 m et LiTFSI 5 m seuls dans l'eau, 2,2 mPa.s et 3,9 mPa.s. Pour une conductivité ionique proche entre LiTFSI 5 m et le mélange de sel, la viscosité de ce dernier est plus de trois fois supérieure à celle de LiTFSI 5 m. Ce constat est assez surprenant et peut facilement s'observer avec le diagramme de Walden comme présenté Figure V.4. En effet, le point correspondant au mélange de sel se situe au-dessus de la droite idéale. Cela s'explique par le fait que la conductivité est bien supérieure à ce qui serait attendu pour une viscosité aussi élevée. Dans le cas du LiTFSI et du $LiNO_3$ seuls, c'est l'inverse : la conductivité mesurée est moindre par rapport à celle attendue si la viscosité et la conductivité ionique suivaient une loi de proportionnalité. Les propriétés de cet électrolyte sont donc inattendues et pourraient s'expliquer par l'association de l'effet structurant de LiTFSI avec l'ajout de $LiNO_3$ très conducteur et mobile.

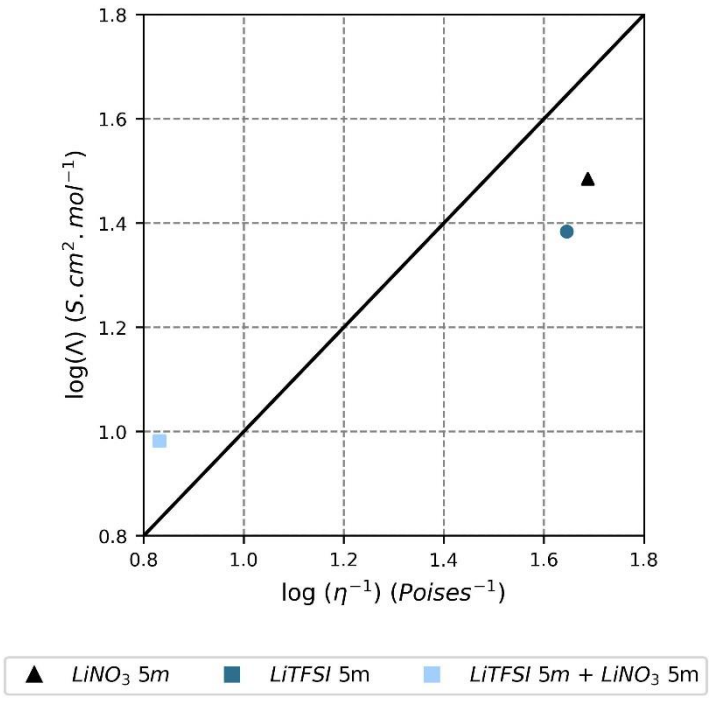


***Figure V.4** : Diagramme de Walden à 20°C pour l'électrolyte à base du mélange 5 m LiTFSI et 5 m $LiNO_3$ et les électrolytes à base d'un seul sel, LiTFSI 5 m et $LiNO_3$ 5 m*

Un tel comportement a déjà été reporté dans la littérature pour un électrolyte à base d'un mélange de sel de lithium [164] et aussi dans le cas d'un mélange de sel de potassium [89] révélant un comportement dit « super-ionique ». Ce qualificatif est utilisé pour désigner un électrolyte dont la conductivité est très élevée par rapport à l'inverse de la viscosité. Ainsi, le comportement observé dans la littérature a aussi été reproduit dans le cas d'étude présenté ici lors du mélange entre LiTFSI et $LiNO_3$. Selon Becker *et al.* ce comportement est dû à la présence d'une structure permettant la mise en place de canaux de

diffusion. Ainsi, les ions sont très mobiles dans ces canaux sous l'effet d'un champ électrique (assez forte conductivité ionique) mais moins sous l'effet mécanique (grande viscosité) [164]. Cela rejoint les déductions faites par Xu *et al.* dans leurs travaux [86].

En conclusion, l'étude détaillée d'une composition de mélange $LiNO_3$ et LiTFSI permet de mettre en avant une légère augmentation de la mobilité de Li^+ et $TFSI^-$ par rapport à LiTFSI seul en solution. L'immobilisation des NO_3^- permet d'avoir un nombre de transfert de Li^+ plus élevé que pour une solution de $LiNO_3$ seul mais inférieure à celle de LiTFSI 5 m. La structure de cet électrolyte bi-sel conduit à une baisse de la proportion d'ions en solution contribuant à la conductivité ionique par rapport aux deux sels seuls dans l'eau pouvant indiquer un appairage des ions. Malgré cela, cet électrolyte considéré comme super-ionique au regard du diagramme de Walden laisse à supposer que sa structure est composée de canaux conducteurs d'ions et d'autres plus immobiles.

I.2. Structure et environnement des molécules d'eau

Dans le but de comprendre davantage les résultats présentés dans la section précédente, l'environnement des molécules d'eau a été sondé par IR-ATR et leur structure par SAXS/WAXS pour caractériser l'organisation moléculaire au sein de ces électrolytes composés d'un mélange de sel et d'eau.

I.2.A. Evolution des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau

De manière analogue au chapitre IV, l'attention a été essentiellement portée sur la bande d'élongation de la liaison OH de l'eau, entre 2600 et 3900 cm^{-1}. L'impact de l'ajout de $LiNO_3$ sur cette bande est présenté Figure V.5 a). Le spectre infrarouge complet de chaque échantillon est disponible en annexe Figure A.V.3.

Contrairement au courbes présentées dans le chapitre IV partie III.1, la bande d'élongation de la liaison OH ne s'aplatit pas avec l'augmentation de la concentration en $LiNO_3$. Seul un décalage vers les hauts nombres d'onde est observé. Par conséquent, l'ajout de $LiNO_3$ ne modifie que faiblement le réseau de liaisons hydrogène entre molécules d'eau. Dans le but de pouvoir quantifier cette évolution, la déconvolution de la bande selon les trois gaussiennes déterminées dans le chapitre IV a été réalisée. Les détails sur la position et les contraintes sur les gaussiennes pour l'ajustement des données sont présentés en annexe Tableau A.V.2. La proportion de chaque population de molécules d'eau est calculée avec le rapport de la gaussienne correspondante sur la zone complète de la bande d'élongation OH et ces valeurs sont résumées dans la Figure V.5 b).

Dans le cas de LiTFSI 5 m, la proportion de molécules d'eau liées par liaisons hydrogène s'élève à environ 55%. Lors de l'étude présentée dans le chapitre précédent, pour une concentration en $LiNO_3$ entre 1 m et 10 m dans l'eau, cette valeur passait de plus de 70% à environ 55%. Dans le cas de LiTFSI, une diminution drastique jusqu'à moins de 20% est observée pour une même valeur initiale avec une prédominance de la population d'eau isolée à 20 m. L'objectif visé était de reproduire le comportement du LiTFSI fortement concentré avec un mélange de sel. Malheureusement, l'ajout de $LiNO_3$ dans LiTFSI 5 m n'impacte pas la population d'eau isolée. Un comportement très similaire à celui observé pour $LiNO_3$ seul en solution dans le chapitre IV est identifié ici avec uniquement une diminution de la population d'eau dans le réseau au profit de l'eau moyennement liée. Même si l'autodiffusion de l'eau a fortement diminué en ajoutant le second sel, cela ne permet pas de briser l'intégralité des liaisons

hydrogène pour faire augmenter significativement la proportion d'eau isolée. Cela rejoint donc l'absence de variation de la fenêtre de stabilité électrochimique constatée dans la partie I.1.B. due à l'incapacité d'isoler les molécules d'eau les unes des autres en ajoutant ce sel bas coût dans LiTFSI 5 m.

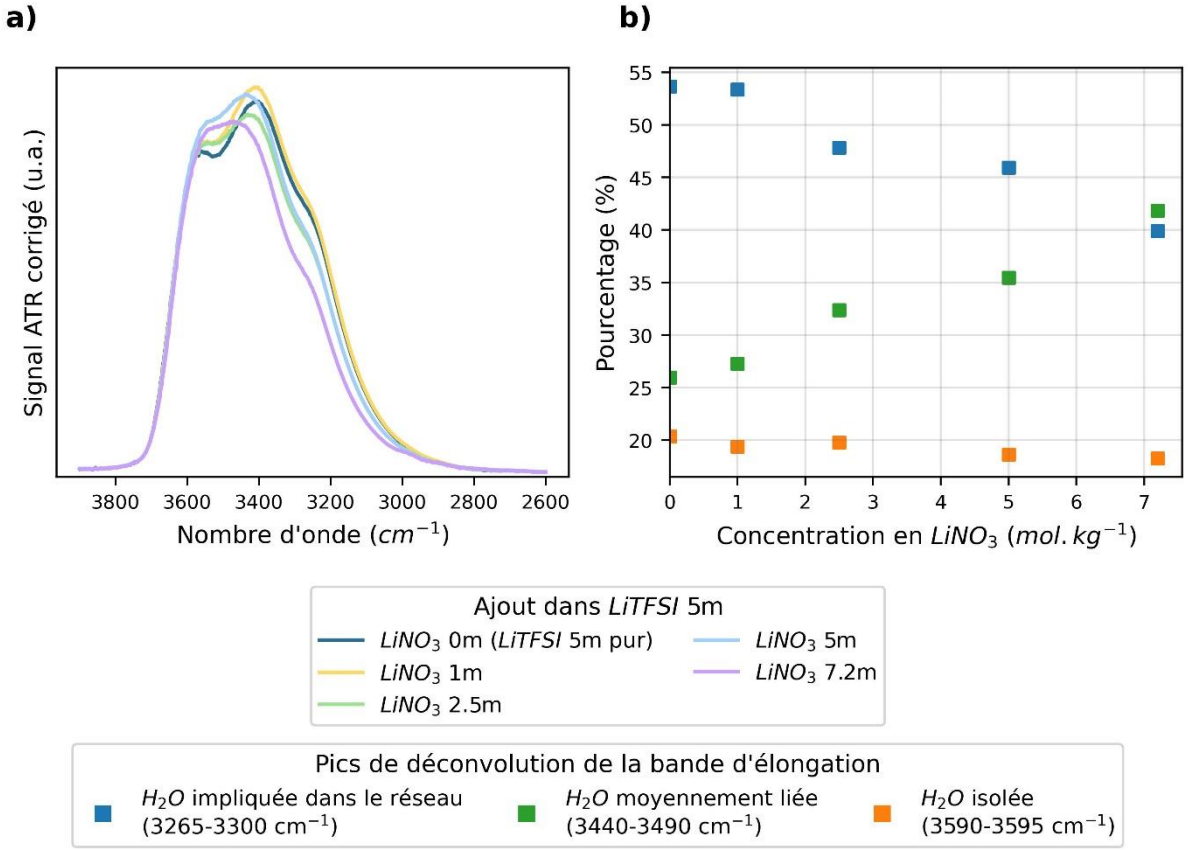


Figure V.5 *: a) Évolution de la bande d'élongation de la liaison OH avec la concentration en $LiNO_3$ dans LiTFSI 5 m. b) Variation de la proportion de la surface de chaque gaussienne obtenue par ajustement des données par rapport à la surface totale de la bande d'élongation de la liaison OH exprimée en pourcentage selon la concentration en $LiNO_3$ dans LiTFSI 5 m.*

I.2.B. Impact de l'ajout de $LiNO_3$ sur la structure de l'électrolyte

L'étude de l'environnement des molécules d'eau dans les électrolytes à base de mélange de sel a permis de montrer leur faible capacité à isoler les molécules d'eau les unes des autres. Les travaux menés sur les sels en solution permettent d'avoir une idée de la structure que peut avoir un électrolyte à base d'un mélange de ces sels, cependant, des caractérisations SAXS/WAXS permettent de mettre en lumière les interactions entre les anions NO_3^- et la structure de l'électrolyte LiTFSI 5 m déjà connue. Dans cette optique, les profils de diffusion des électrolytes à base de mélange de sels ont été tracés sur l'ensemble de la gamme de Q et sont présentés Figure V.6.

Pour rappel, le profil du LiTFSI 5 m présente deux pics majeurs : le pic A vers 0,48 $Å^{-1}$ attribué à la distance caractéristique entre deux anions $TFSI^-$ solvatés et le pic B vers 1 $Å^{-1}$ lié au réseau ionique composé principalement de $TFSI^-$ et de Li^+. La structure correspondant à ce second pic a déjà été désignée dans le chapitre IV comme due à des canaux ioniques Li^+–$TFSI^-$ entrelacés à des canaux d'eau contenant des ions Li^+ très mobiles. L'ajout de $LiNO_3$ impacte principalement le pic A qui diminue drastiquement en intensité mais aussi semble se décaler légèrement vers les plus bas Q. Par conséquent, l'ajout des NO_3^- dans le milieu éloigne les $TFSI^-$ les uns des autres et modifie de manière non négligeable

la structure de l'électrolyte LiTFSI 5 m seul dans l'eau. Cependant, le pic B est inchangé donc la structure au sein-même des canaux ioniques $TFSI^-$–Li^+–$TFSI^-$ est maintenue en introduisant des ions NO_3^- dans le milieu. Cette observation est cohérente avec les travaux de Xu *et al.* [86]. De ce constat, il est impossible de savoir si cette composition d'électrolyte éloigne les canaux ioniques comme elle permet l'éloignement des $TFSI^-$ solvatés. Ce changement de structure peut donc provoquer une augmentation de viscosité, une modification de la mobilité des ions et de l'environnement des molécules d'eau. Tout cela peut donc avoir un impact direct sur la fenêtre de stabilité de l'électrolyte.

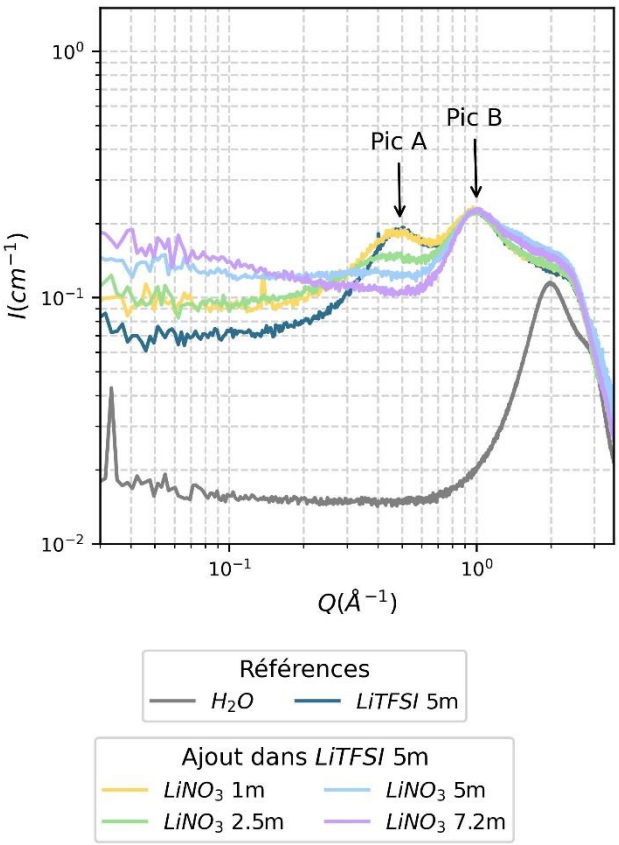


***Figure V.6** : Profils SAXS/WAXS des électrolytes à base d'un mélange de sels dans LiTFSI 5 m avec une concentration variable en $LiNO_3$ ajouté.*

I.3. Conclusion sur l'optimisation d'un électrolyte par l'utilisation un mélange de sels

En conclusion, l'ajout du sel $LiNO_3$ bas coût au sein de l'électrolyte LiTFSI 5 m permet de gagner en conductivité environ 10 $mS.cm^{-1}$. En revanche, cela triple la viscosité de l'électrolyte et produit un bouleversement de la structure des électrolytes à base de LiTFSI. Les canaux ioniques Li^+–$TFSI^-$ sont conservés (avec quelques molécules d'eau intercalées cf étude du chapitre IV) lors de l'ajout de $LiNO_3$. Cependant ces ions viennent s'insérer dans la zone riche en eau éloignant les $TFSI^-$ solvatés les uns des autres et former des paires d'ions Li^+–NO_3^-. La Figure V.7 schématise la structure au sein d'un tel électrolyte.

Dans cette étude, les capacités intéressantes d'augmentation de la fenêtre de stabilité électrochimique avec la concentration en sel des électrolytes de LiTFSI ont été en totalité ou en partie

neutralisées par la combinaison avec $LiNO_3$. Dans ces conditions, la fenêtre de stabilité se situe au niveau des performances de $LiNO_3$, soit bien inférieure à celle de LiTFSI 5 m.

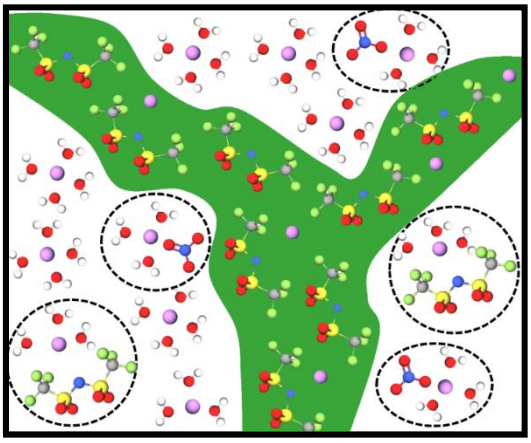


***Figure V.7** : Schéma récapitulatif de la structure dans un électrolyte avec mélange de $LiNO_3$ et LiTFSI. En vert est représenté les canaux ioniques principalement composés de Li^+ et $TFSI^-$. Les paires d'ions sont schématisées dans les zones pointillées.*

II.Utilisation d'un solvant organique comme diluant

La seconde voie d'optimisation choisie est celle de l'utilisation d'un diluant ajouté à l'électrolyte aqueux à base de $LiNO_3$. Dans la littérature différents diluants ont été testés avec LiTFSI comme l'urée [121], le polyéthylène glycol [94], le glycérol, l'érythritol ou l'acrylamide [98], et avec $LiNO_3$ tels que le 1,5-pentanediol [115], l'acétonitrile [99] ou le 1,3-propylene glycol [100]. En annexe, un récapitulatif des performances attendues avec ce type d'électrolyte est disponible Tableau A.V.3. Le but est de choisir quelques-uns des solvants déjà utilisés dans la littérature comme points de comparaison et d'en trouver d'autres pouvant être intéressants pour améliorer la stabilité électrochimique des électrolytes à base de $LiNO_3$.

II.1. Sélection des diluants

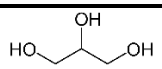
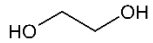
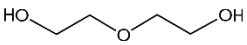
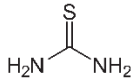
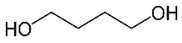
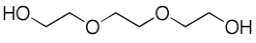
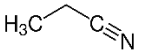
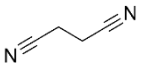
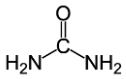
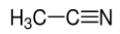
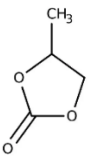
Treize molécules différentes ont été sélectionnées en se basant sur les caractéristiques de celles déjà utilisées dans la littérature (nitriles, alcools, éthers, carbonates, amines, etc). Leurs propriétés ont été détaillées dans le Tableau II.1 et un résumé de leur nom, formule chimique et solubilité dans l'eau est disponible dans le Tableau V.5. A partir de cette sélection, le but a été de réduire le nombre de molécules organiques en fonction de leurs propriétés et de différents critères, qui sont :

- Un faible pouvoir solvatant du sel $LiNO_3$. Ainsi, dans le but d'avoir un électrolyte localement surconcentré, il faut que $LiNO_3$ soit le moins soluble possible dans le diluant choisi. En effet, dans l'idéal, le diluant doit uniquement intervenir au sein de l'électrolyte notamment sur la mobilité de l'eau (principalement par formation de liaisons hydrogène entre le diluant et l'eau) sans que le sel interagisse avec le diluant.
- Une miscibilité élevée du diluant avec l'eau. En effet, pour obtenir un électrolyte composé d'une grande quantité d'eau mais que le diluant ajouté puisse avoir un impact sur les molécules d'eau,

la miscibilité entre le diluant et l'eau doit être très grande. Dans cette étude, le ratio molaire de deux molécules d'eau pour une molécule organique a été choisi. Cela permet de contenir majoritairement de l'eau en nombre de molécules. En volume et en masse, cela n'est clairement pas le cas sachant que toutes les masses molaires des diluants sont supérieures à celle de l'eau ainsi que leurs masses volumiques. De plus, le choix de ce ratio permet dans le cas de l'utilisation d'un diluant inflammable, de conserver de grandes chances d'avoir un électrolyte ininflammable [99].

- La formation d'une phase homogène lors de l'ajout du sel $LiNO_3$. Le mélange eau:diluant 2:1 molaire doit aussi former une phase homogène lors de l'ajout de $LiNO_3$. Le test est réalisé ici avec la concentration de 5 m dans ce mélange de solvants, valeur médiane de la plage étudiée dans le chapitre IV pour ce sel.

***Tableau V.5** : Récapitulatif des diluants choisis initialement ainsi que leur hydrosolubilité (source : Sigma-Aldrich ou GESTIS database)*

Nom	Formule chimique	Molécule	Solubilité dans l'eau
Glycérol	$C_3H_8O_3$		1000 g.L^{-1} à 25°C
Ethylène glycol	$C_2H_6O_2$		1000 g.L^{-1} à 20°C
Diéthylène glycol	$C_4H_{10}O_3$		1000 g.L^{-1} à 20°C
1,3-dioxolane	$C_3H_6O_2$		miscible
Thiocarbamide	CH_4N_2S		137 g.L^{-1} à 20°C
1,4-butanediol	$C_4H_{10}O_2$		100 g.L^{-1} à 25°C
Triéthylène glycol	$C_6H_{14}O_4$		1000 g.L^{-1} à 20°C
Propionitrile	C_3H_5N		103 g.L^{-1} à 25°C
Succinonitrile	$C_4H_4N_2$		127 g.L^{-1} à 20°C
Urée	CH_4N_2O		624 g.L^{-1} à 20°C
Acétonitrile	C_2H_3N		1000 g.L^{-1} à 25°C
N,N-Diméthylformamide	C_3H_7NO		1000 g.L^{-1} à 20°C
Carbonate de propylène	$C_4H_6O_3$		175 g.L^{-1} à 25°C

Au regard des propriétés exigées de ces molécules, le terme « diluant » sera utilisé tout au long de ce chapitre bien qu'il puisse être discutable.

II.1.A. Solubilité du $LiNO_3$ dans les différents diluants

Pour observer la dissolution du sel dans les diluants sous forme liquide à température ambiante, 0,2 g de $LiNO_3$ a été ajouté à 0,5 mL de chacun d'entre eux. Pour cette étude, la thiocarbamide, le succinonitrile et l'urée ne sont pas pris en compte car ils se présentent sous forme solide. Une observation de l'échantillon a été faite 8 jours après la mise en contact du sel et du diluant. Les photographies sont disponibles Figure V.8. $LiNO_3$ semble pleinement dissout dans l'éthylène glycol et le diéthylène glycol ainsi que partiellement dans le triéthylène glycol, le 1,4-butanediol et le N,N-diméthylformamide. Les mêmes clichés ont été pris un mois après la mise en contact (voir annexe Figure A.V.4) et ces observations ont pu être validées. De plus, la dissolution dans le glycérol a aussi été observée.

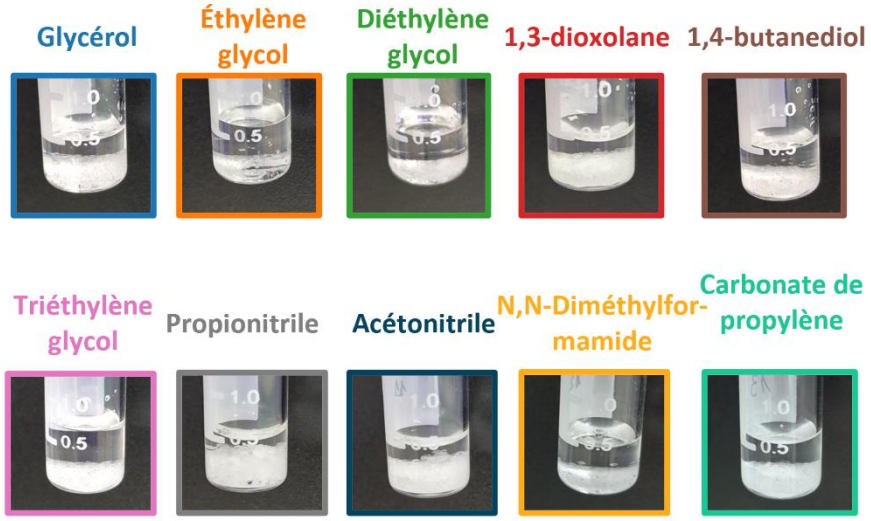


Figure V.8 *: Photographies des tests de solubilité du $LiNO_3$ (0,2 g) dans 0,5 mL des diluants sous forme liquide (8 jours après mise en contact du sel avec le diluant).*

Afin de mieux observer la dissolution du sel dans les diluants, le spectre IR du diluant seul et du surnageant après contact avec $LiNO_3$ pendant au moins 24h a été réalisé et sont présentés Figure V.10 et Figure V.9. Les ions NO_3^- présentent une bande entre 1280 et 1520 cm^{-1} [165] et elle a notamment été observée pour les électrolytes à base de $LiNO_3$ seul dans l'eau (voir annexes Figure A.IV.5 d)). Par conséquent, l'apparition de la bande ou la variation d'une bande existante dans cette région est synonyme d'une dissolution partielle du sel.

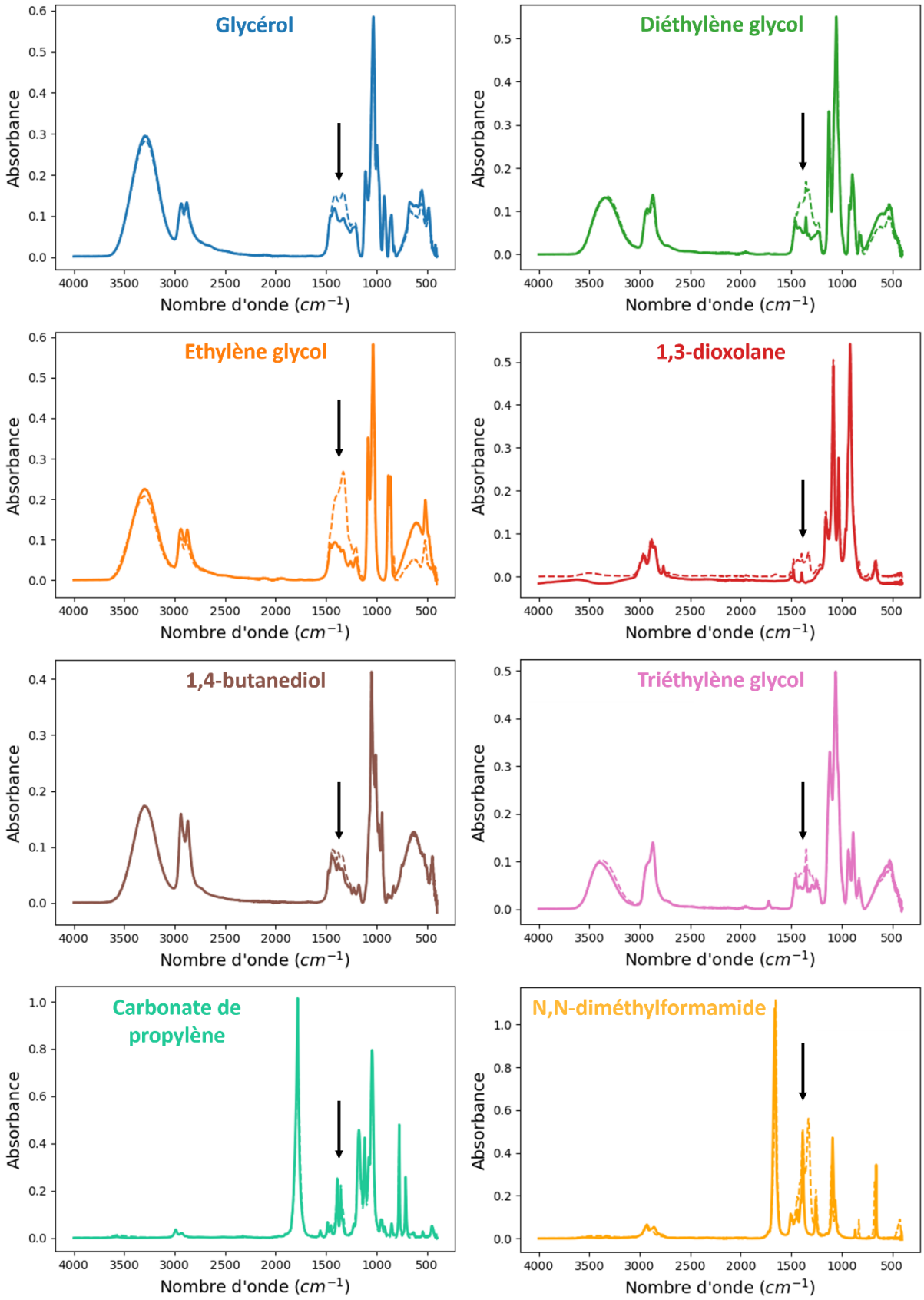


Figure V.9 *: Spectres IR des diluants purs en trait plein (glycérol, diéthylène glycol, éthylène glycol, 1,3-dioxolane, 1,4-butanediol, triéthylène glycol, N,N-diméthylformamide et carbonate de propylène) et du diluant après avoir été au contact de $LiNO_3$ en pointillés. La flèche permet de repérer plus facilement la bande due à NO_3^- entre 1280 et 1520 cm^{-1}.*

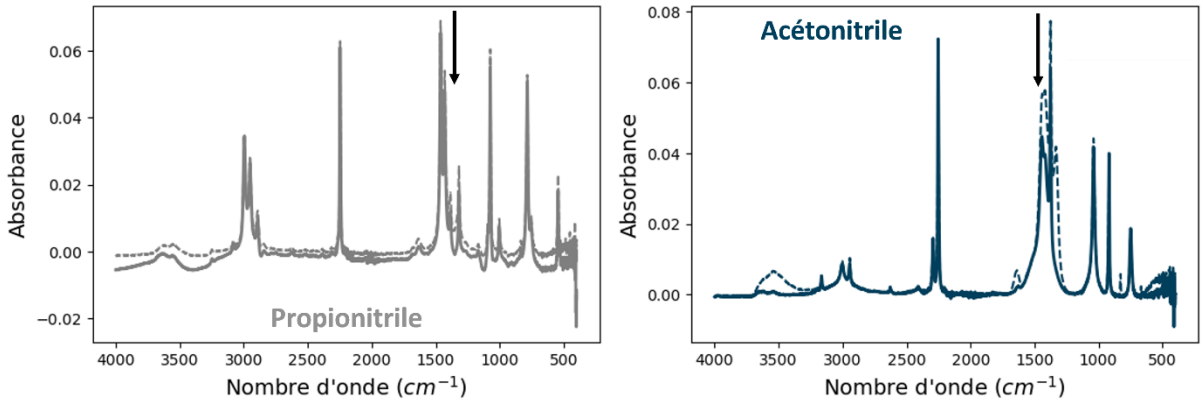


Figure V.10 *: Spectres IR des diluants purs en trait plein (propionitrile et acétonitrile) et du diluant après avoir été au contact de $LiNO_3$ en pointillés. La flèche permet de repérer plus facilement la bande due à NO_3^- entre 1280 et 1520 cm^{-1}.*

Sur le spectre IR de l'éthylène glycol, la bande vers 1500 cm^{-1} augmente fortement en intensité après contact prolongé avec le $LiNO_3$. Cela est cohérent avec l'observation visuelle révélant la dissolution presque complète du sel dans ce diluant en 24h. Cependant, cette bande est aussi présente pour le diéthylène glycol, le 1,3-dioxolane, le 1,4-butanediol, le triéthylène glycol, le N,N-diméthylformamide et l'acétonitrile. Dans la plupart des cas, le sel s'est complètement dissout après plusieurs mois sauf pour l'acétonitrile et le 1,3-dioxolane et semble persister aussi dans le cas du 1,4-butanediol. En revanche, le propionitrile et le carbonate de propylène dissolvent très peu le sel et feraient de bons diluants pour un électrolyte aqueux contenant du $LiNO_3$. La plupart des diluants dissolvent le sel quasiment ou en partie dans les proportions étudiées ici (envrion 5,8 m). Cela signifie donc que les interactions entre le sel et le diluant sont non nulles dans un tel mélange eau/diluant. Par conséquent, le maximum de solubilité dans ce type de solution sera supérieure à celle dans l'eau pure. Cependant, il est important de noter que le même test de dissolution de $LiNO_3$ dans le diluant a été réalisée et que le sel s'est dissout en l'espace de quelques secondes. Même si ces molécules solvatent $LiNO_3$, la limite de solubilité de ce sel dans ces solvants organiques reste bien moindre face à celle dans l'eau. A titre de comparaison, le même types de spectres pour l'eau (avec et sans $LiNO_3$ dissout) est disponible en annexe Figure A.V.6.

II.1.B. Miscibilité eau/diluant

Comme présenté par le Tableau V.5, l'hydrosolubilité des différents diluants varie sensiblement. Dans le but de pouvoir réaliser un électrolyte, un test de miscibilité dans les proportions eau:diluant 2:1 molaire a été fait avec chacun des diluants listé ci-dessus et le résultat est présenté Figure V.11 (un zoom est disponible en annexe Figure A.V.6).

Visuellement, deux phases sont apparues pour le propionitrile, le succinonitrile et le carbonate de propylène. De plus, la thiocarbamide et l'urée n'étaient pas dissouts. En effet, d'après les valeurs du Tableau V.5, pour dissoudre l'urée, il aurait fallu limiter le ratio à 5:1 à 20°C et pour la thiocarbamide à 41:1 à 20°C. En ce qui concerne le propionitrile et le carbonate de propylène, il faudrait un ratio eau:diluant proche de 30:1 à 25°C et pour le succinonitrile autour de 35:1 à 20°C. Par conséquent, en se basant sur ce critère, les diluants pouvant être utilisés dans l'électrolyte aqueux sont : le glycerol, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le 1,3-dioxolane, le 1,4-butanediol, le triéthylène glycol, l'acétonitrile et le N,N-diméthylformamide. Les diluants peu miscibles avec l'eau pourraient

éventuellement être introduits en très faible quantité en complément d'un autre diluant si son interaction avec l'eau est suffisante pour avoir un impact positif sur la stabilité électrochimique d'un électrolyte aqueux.

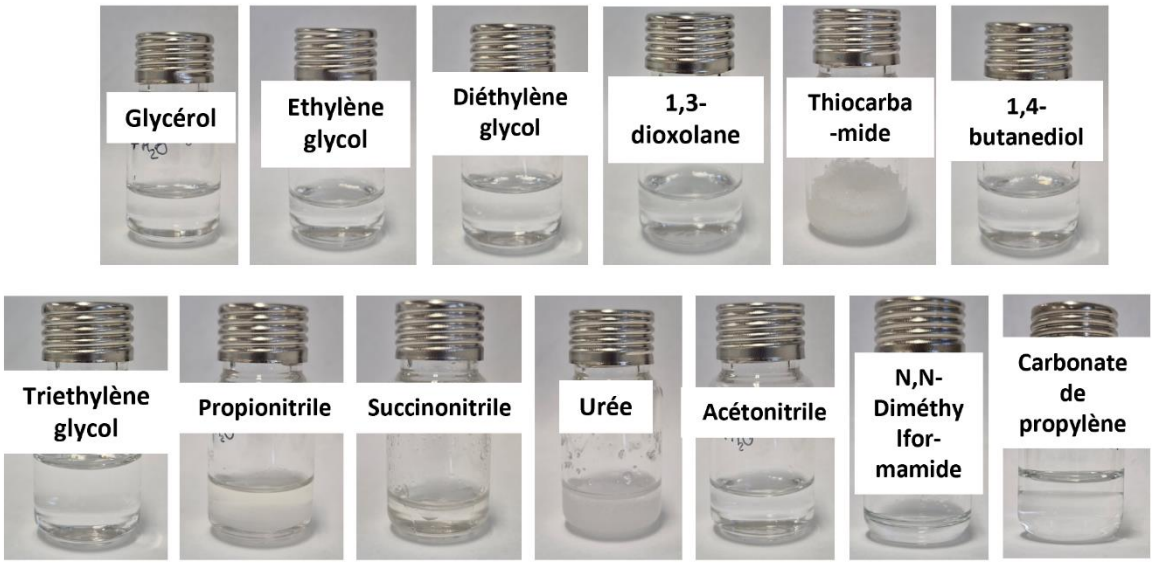


Figure V.11 *: Photographies des tests de miscibilité au ratio eau:diluant 2:1 molaire pour les treize diluants sélectionnés.*

II.1.C. Récapitulatif des diluants sélectionnés

En prenant en compte les résultats des parties I.2.A. et I.2.B. , les six diluants ne solubilisant pas le $LiNO_3$ en grande quantité et fortement miscibles avec l'eau sont : le glycerol, le 1,3-dioxolane, le 1,4-butanediol, le triéthylène glycol, l'acétonitrile et le N,N-diméthylformamide. De plus, lors de l'ajout du sel dans le mélange de solvants, l'électrolyte obtenu était parfaitement homogène après agitation. Il a été montré dans la littérature que la quantité de sel ajouté dans un mélange de solvants peut conduire à une séparation de phases [99] donc il était indispensable de vérifier que ce n'était pas le cas avant de faire des caractérisations plus complètes sur les électrolytes à base des six solvants sélectionnés. Même après avoir laissé l'électrolyte au repos, aucune séparation de phases n'est observable. Le ratio utilisé est eau:diluant 2:1 molaire mais les équivalences en ratio massique pour ces six diluants est détaillée en annexe Tableau A.V.4.

II.2. Mobilité ionique et fenêtre de stabilité

Une fois les diluants sélectionnés, l'intérêt principal est de déterminer s'ils permettent d'élargir la fenêtre de stabilité des électrolytes à base de $LiNO_3$ et de caractériser leur impact sur la mobilité des ions au sein de la solution. Par souci de simplicité des abréviations seront utilisées ponctuellement pour désigner les six diluants de l'étude : GlyOH pour le glycérol, DX pour le 1,3-dioxolane, ButOH pour le 1,4-butanediol, TEG pour le triéthylène glycol, ACN pour l'acétonitrile et DMF pour le N,N-diméthylformamide.

II.2.A. Fenêtre de stabilité

La fenêtre de stabilité des électrolytes à base de mélanges eau/diluants et $LiNO_3$ a été mesurée avec le même protocole que précédemment sur carbone vitreux. Ces résultats sont présentés Figure V.13 et les valeurs sont explicitées dans le Tableau V.6 selon le critère ± 0,05 mA.cm^{-2}. De plus, pour comparer l'influence du diluant sur la fenêtre de stabilité électrochimique, la Figure V.12 permet de comparer les bornes en potentiel en oxydation et en réduction par rapport aux valeurs obtenues pour $LiNO_3$ 6,2 m, quasi identiques à toutes les compositions à base de $LiNO_3$ seul, et à LiTFSI 20 m qui représente l'objectif à atteindre.

Tableau V.6 *: Evolution de la ESW sur carbone vitreux en fonction du diluant utilisé en ratio molaire 2:1 avec l'eau et $LiNO_3$ 5 m.*

Diluant utilisé en ratio molaire 2:1 avec 5 m $LiNO_3$ (mol.kg^{-1})	Potentiel de réduction (V *vs.* AgCl/Ag) à -0,5 mA.cm^{-2}	Potentiel d'oxydation (V *vs.* AgCl/Ag) à 0,5 mA.cm^{-2}	ESW (V) selon le critère ±0,5 mA.cm^{-2}	ESW (V) selon le critère des tangentes
Glycérol	-1,27	1,77	3,04	3,08
1,3-dioxolane	-1,23	1,74	2,97	3,13
1,4-butanediol	-1,21	1,97	3,18	3,14
Triéthylène glycol	-1,35	2,26	3,61	3,57
Acétonitrile	-1,18	1,66	2,84	3,40
N,N-diméthylformamide	-1,40	1,64	3,04	3,24

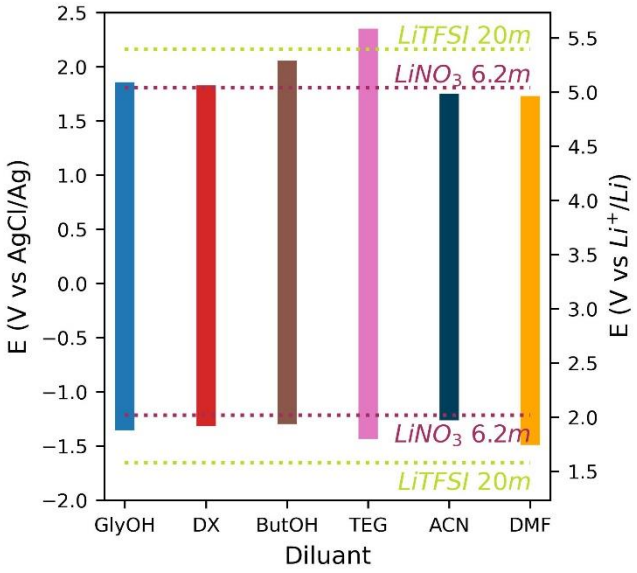


Figure V.12 *: Diagramme barre représentant la fenêtre de stabilité électrochimique des différents électrolytes selon le diluant utilisé en comparaison des limites en potentiel pour l'oxydation et la réduction pour $LiNO_3$ 6,2 m et LiTFSI 20 m.*

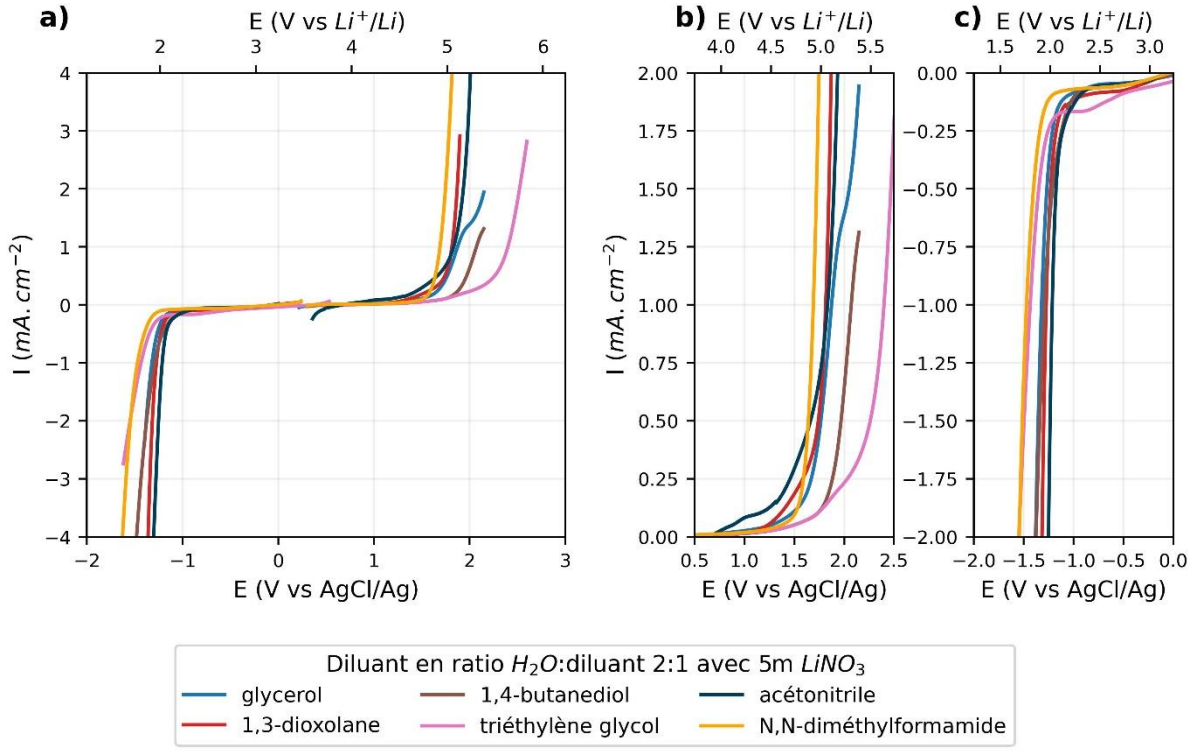


Figure V.13 *: Voltampérométries cycliques (au cinquième cycle) sur carbone vitreux en fonction du diluant utilisé en ratio molaire 2:1 avec l'eau et $LiNO_3$ 5 m sur a) toute la gamme de potentiel, b) un zoom sur les phénomènes d'oxydation au sein de l'électrolyte (entre 0,5 V et 2,5 V vs. AgCl/Ag) et c) un zoom sur les phénomènes de réduction (entre 0 V et -2,0 V vs. AgCl/Ag).*

Ces données collectées par voltampérométries cycliques mettent en avant l'impact notable du diluant sur la valeur de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte. Le triéthylène glycol apparaît comme le plus prometteur avec une large fenêtre de stabilité de 3,61 V selon le critère ± 0,05 $mA.cm^{-2}$, le plus proche de la valeur de LiTFSI 20 m qui s'élève à 3,82 V. Cependant, sa limite de potentiel de stabilité en réduction est plus élevée ainsi que celle en oxydation par rapport à celles du LiTFSI 20 m. En seconde place se situe le 1,4-butanediol avec 3,18 V suivi par le glycérol et le N,N-diméthylformamide avec 3,04 V. Ce dernier présente aussi la particularité de diminuer la limite en potentiel en réduction et d'avoir atteint une valeur plus basse que pour le triéthylène glycol (respectivement -1,40 V et -1,35 V *vs.* AgCl/Ag), ce qui peut notamment être une propriété intéressante dans un prototype pour utiliser une anode de plus bas potentiel. Dans le cadre de cette étude, l'acétonitrile et le 1,3-dioxolane ont peu d'intérêt pour agrandir la fenêtre de stabilité car la valeur mesurée est très proche de celle de la famille des électrolytes à base de $LiNO_3$ dans l'eau, c'est-à-dire entre 2,75 et 3,02 V. Le cas de l'acétonitrile a été étudié dans la littérature sur une grille de titane et montre une augmentation de la fenêtre allant de 2,8 V pour un électrolyte aqueux surconcentré en $LiNO_3$ à 3,2 V pour ce même sel dans un mélange contenant de l'acétonitrile en ratio molaire eau:acétonitrile de 2:1,34 et $LiNO_3$ 10 m [99]. La différence d'électrode de travail utilisée pour la mesure pourrait expliquer une telle différence entre les résultats obtenus ici et les travaux de Yu *et al*.

En conclusion, le triéthylène glycol est le diluant le plus intéressant d'un point de vue stabilité électrochimique de l'électrolyte et le 1,4-butanediol arrive en seconde position.

II.2.B. Conductivité ionique

La seconde propriété d'intérêt pour un électrolyte d'accumulateur performant est d'avoir une conductivité ionique élevée. Par conséquent, elle a été évaluée entre -10°C et 70°C et les données sont présentées Figure V.14.

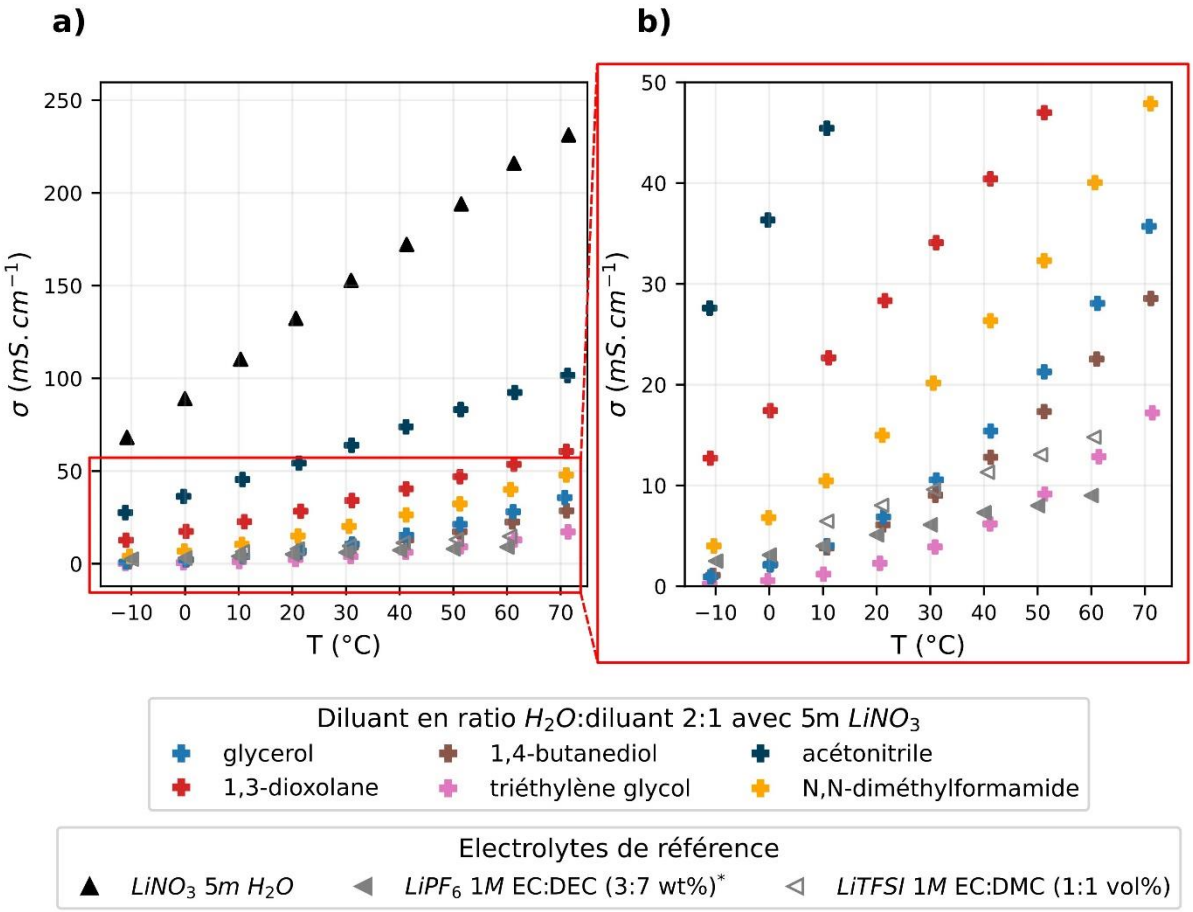


***Figure V.14** : a) Evolution de la conductivité ionique en fonction de la température des électrolytes à base des différents diluants en ratio molaire avec l'eau 2:1 et $LiNO_3$ 5 m. b) Zoom sur les faibles conductivités, en comparant aux électrolytes organiques (données pour $LiPF_6$ 1 M EC:DEC (3:7 wt%) de Hilbig et al. [11] et pour LiTFSI 1 M EC:DMC (1:1 vol%) acquises selon le même protocole que pour les électrolytes aqueux mais sur une plage de températures plus restreinte)*

Lorsqu'un diluant est ajouté dans l'électrolyte, la conductivité ionique chute drastiquement dans tous les cas. En effet, pour un électrolyte purement aqueux $LiNO_3$ 5 m, elle s'élève à 132 mS.cm^{-1} à 20°C et, avec l'ajout d'acétonitrile, elle chute à 54 mS.cm^{-1} et à 28 mS.cm^{-1} avec le 1,3-dioxolane qui sont les deux électrolytes les plus conducteurs. Avec le N,N-diméthylformamide, la conductivité ionique est de 15 mS.cm^{-1}, 7 mS.cm^{-1} pour le glycérol, 6 mS.cm^{-1} pour le 1,4-butanediol et 2,3 mS.cm^{-1} pour le triéthylène glycol. Pour ce dernier, la conductivité ionique est inférieure à celle d'un électrolyte organique comme $LiPF_6$ 1 M EC:DEC (3:7 wt%) qui est d'environ 5 mS.cm^{-1} (triangle gris plein). En comparaison avec une référence à base de LiTFSI 1 M EC:DMC à 8 mS.cm^{-1} (triangle gris vide), les électrolytes basés sur le 1,4-butanediol et le glycérol sont moins bons conducteurs ioniques.

En comparant les valeurs obtenues ici et dans la partie II.2.A. , le principal constat est qu'une faible conductivité ionique va de pair avec une large fenêtre de stabilité électrochimique. Cela se remarque clairement avec la Figure V.15.

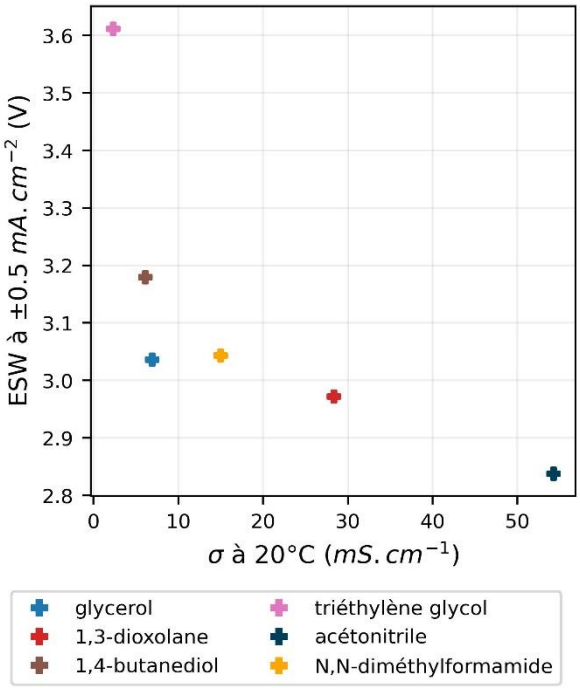


***Figure V.15** : Evolution de la ESW (selon le critère ± 0,5 mA.cm⁻²) en fonction de la conductivité ionique*

L'idéal recherché en jouant sur le diluant est de maximiser la fenêtre de stabilité à l'unisson avec la conductivité ionique. Cependant la zone sondée par les six électrolytes d'étude ne permet pas d'avoir une telle association de propriétés. Malgré leurs faibles conductivités, le triéthylène glycol et le 1,4-butanediol restent les deux électrolytes les plus prometteurs.

Les données obtenues ont été ajustées au modèle VTF selon l'équation (IV.1) pour en tirer des informations sur l'impact du diluant sur le comportement de la conductivité de l'électrolyte en fonction de la température. Les différents paramètres du modèle sont présentés Figure V.12. De même que dans la partie I.1.A. aucune contrainte n'a été appliquée sur T_0 et les valeurs obtenues étaient comprises entre 140 et 170 K avec un coefficient de corrélation systématiquement supérieur à 0,999. Les valeurs de σ_0 et le détail des coefficients de corrélation sont disponibles en annexe respectivement Figure A.V.7 et Tableau A.V.6.

Dans l'objectif d'avoir des valeurs de référence avec $LiNO_3$ 5m, cette mesure, absente de l'étude du chapitre IV, a été réalisée. Il faut noter que le traitement de données est différent car dans le chapitre précédent l'ajustement des données de viscosité et conductivité ionique avaient permis d'obtenir une valeur de T_0 commune aux deux jeux de données. Ici, seule une mesure de conductivité ionique a été réalisée. Les différences sont donc visibles : dans le chapitre IV pour un électrolyte de $LiNO_3$ T_0 était compris entre 140 et 155 K pour une énergie d'activation entre 3,0 et 3,5 kJ.mol^{-1} et ici T_0 est fixé à 167 K et sa pseudo énergie d'activation est de 2,0 kJ.mol^{-1}. La méthode de traitement de données à un fort impact sur les paramètres du modèle obtenus. Cependant, l'utilisation de la même méthode de traitement de données pour estimer ces différents paramètres au sein de la même étude permet de tirer des conclusions sur l'influence du diluant choisi au sein de l'électrolyte.

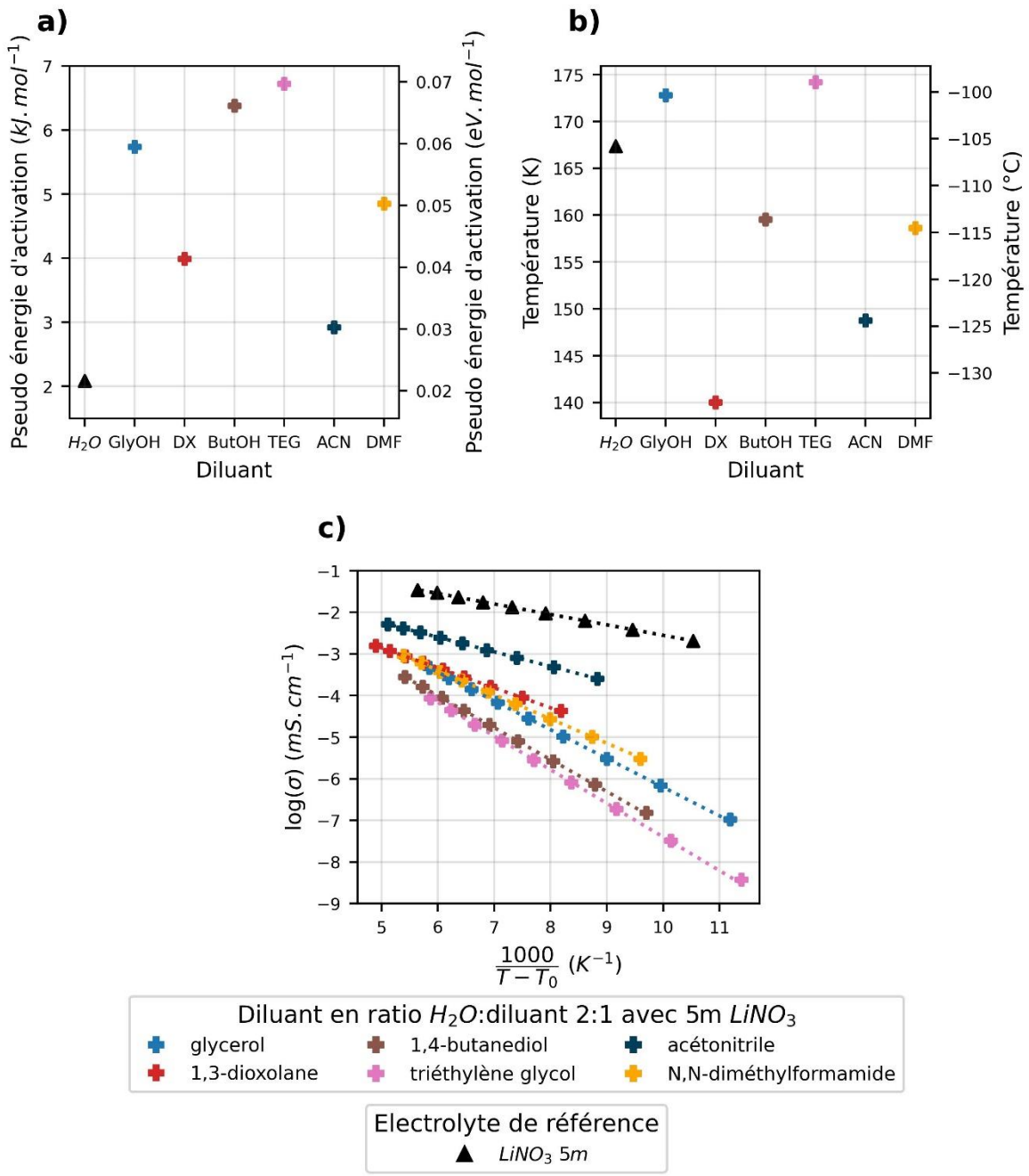


Figure V.16 *: a) Evolution de la pseudo énergie d'activation et b) de T_0 avec le diluant choisi en ratio 2:1 avec $LiNO_3$ 5 m. c) Ajustement des données au modèle VTF pour la conductivité de ces électrolytes.*

La Figure V.16 a) permet de classer facilement les électrolytes depuis celui où les ions peuvent le plus facilement se mouvoir jusqu'à celui où la composition et la structure de l'électrolyte les empêchent de se déplacer rapidement. Logiquement, les électrolytes avec la plus faible énergie d'activation sont $LiNO_3$ 5 m dans l'eau puis celui contenant de l'acétonitrile (2,9 kJ.mol^{-1}). Progressivement l'énergie d'activation augmente avec le 1,3-dioxolane à 4,0 kJ.mol^{-1} puis avec le N,N-diméthylformamide à 4,8 kJ.mol^{-1} et ainsi de suite avec le glycérol (5,8 kJ.mol^{-1}), le 1,4-butanediol (6,4 kJ.mol^{-1}) et enfin le triéthylène glycol (6,7 kJ.mol^{-1}). L'ordre retrouvé est celui du plus conducteur

au moins conducteur. Selon le diluant choisi, la mobilité des ions et des molécules de solvant peut donc être fortement impactée. Il faut noter aussi la diminution de la conductivité selon le diluant ajouté crée une résistance supplémentaire au sein de la cellule que ce soit lors des caractérisations ou du cyclage sous forme de prototype. Cela rajouterait une surtension supplémentaire pouvant expliquer un décalage des potentiels de dégagement de O_2 et H_2 issus de l'électrolyse de l'eau et donc contribuer à l'augmentation de la fenêtre de stabilité électrochimique.

II.2.C. Viscosité et nombre de Walden

Comme la conductivité et la viscosité sont deux grandeurs liées, les viscosités des différents électrolytes contenant les diluants en ratio molaire 2:1 ont été mesurées à 20°C. Avoir une température unique permet de tracer le diagramme de Walden présenté Figure V.17. Des informations sur l'impact du choix du diluant sur les propriétés de l'électrolyte peuvent en être tirées sans appliquer directement la loi de Walden (équation (IV.3)) pour différentes températures comme dans le chapitre IV. Le Tableau V.7 résume les valeurs de viscosités obtenues et l'ionicité des solutions calculées selon l'équation (IV.5).

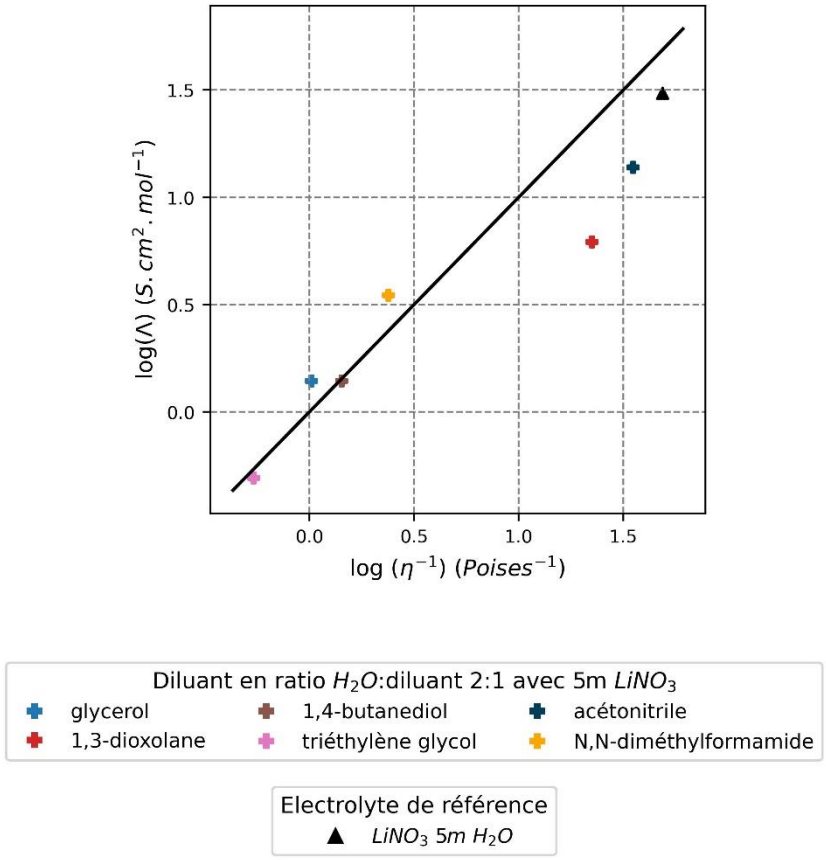


***Figure V.17** : Diagramme de Walden à 20°C en fonction du diluant ajouté en ratio eau:diluant 2:1 avec $LiNO_3$ 5m.*

Dans la littérature, plusieurs études utilisent le diagramme de Walden pour déterminer l'impact d'un solvant sur les propriétés de l'électrolyte. Par exemple, Logan *et al.* ont étudié différentes compositions d'électrolytes de $LiPF_6$ en faisant varier les solvants utilisés (carbonate d'éthylène (EC), carbonate de diméthyle (DMC), acétate de méthyle et carbonate d'éthyle méthyle (EMC)), les ratios massiques et la concentration en sel pour diverses températures. Ils ont pu en déduire l'état de

dissociation du sel dans ce type d'électrolytes [166]. Ainsi, cette méthode a déjà été appliquée pour comprendre l'impact de la formulation de l'électrolyte sur ses propriétés mais pas dans le cas d'une étude avec le $LiNO_3$.

***Tableau V.7** : Viscosité et ionicité (calculée à partir de la Figure V.17) à 20°C selon le diluant ajouté en ratio eau:diluant 2:1 avec $LiNO_3$ 5m.*

Diluant utilisé en ratio molaire 2:1 avec 5 m $LiNO_3$ ($mol.kg^{-1}$)	Viscosité à 20°C (mPa.s)	Ionicité à 20°C
Eau	1,2	63%
Glycérol	98,1	137%
1,3-dioxolane	4,5	28%
1,4-butanediol	70,4	98%
Triéthylène glycol	185,2	91%
Acétonitrile	2,8	39%
N,N-diméthylformamide	42,0	147%

Dans le cas présent, le solvant choisi dans la composition de l'électrolyte influence nettement la viscosité de celui-ci. En effet, le plus visqueux, à base de triéthylène glycol, a une viscosité 66 fois plus élevée que le moins visqueux, l'acétonitrile. Cela se remarque directement sur le diagramme de Walden. L'ordre obtenu pour les viscosités ne suit pas directement l'ordre des fenêtres de stabilité. En effet, le glycérol est plus visqueux que le 1,4-butanediol mais ce dernier a une plus grande fenêtre de stabilité. Ce constat permet de prouver que la grande fenêtre de stabilité de certains électrolytes n'est pas uniquement due à une diminution de la mobilité ionique au sein du milieu.
De plus, pour l'acétonitrile et le 1,3-dioxolane qui conduisent aux électrolytes les plus conducteurs et les moins visqueux, le point correspondant sur le diagramme de Walden s'éloigne de la droite idéale. Cela est synonyme d'une diminution de l'ionicité jusqu'à respectivement 39% et 28% contre 63% pour $LiNO_3$ 5 m dans l'eau. Cela signifie que la conductivité ionique mesurée pour ces deux électrolytes est inférieure à ce qu'elle devrait être pour une même viscosité dans le cas idéal de proportionnalité entre les deux grandeurs. De tels mélanges de solvants semblent donc plus faiblement dissocier le $LiNO_3$. Un autre cas extrême est la super-ionicité des électrolytes à base de glycérol et de N,N-diméthylformamide, avec une ionicité de 137% et 145% respectivement. Dans leur cas, les solutions sont plus conductrices qu'elles ne le devraient à viscosité équivalente dans le cas idéal. Ces électrolytes présentent donc une très bonne dissociation du sel et une forte mobilité ionique. Le triéthylène glycol et le 1,4-butanediol se situent pratiquement sur la droite idéale présentant donc une proportionnalité presque parfaite entre leur conductivité et leur viscosité ainsi qu'une bonne dissociation du sel.

Ces constats peuvent être aisément corrélés aux observations de la partie II.1.A. . En effet, l'acétonitrile et le 1,3-dioxolane sont les deux diluants parmi les six étudiés qui présentent des propriétés de dissolution de $LiNO_3$ différentes : le sel ne se dissocie pratiquement pas. Par conséquent, l'ajout d'un tel diluant dans le milieu interagit avec l'eau rendant celle-ci moins disponible pour solvater et dissocier le sel. Ils favorisent ainsi la formation de paires d'ions par rapport à un électrolyte contenant uniquement de l'eau et du sel.

Dans l'absolu, un diluant est intéressant s'il permet de limiter la quantité d'espèces non ioniques (paires d'ions neutres, agrégats d'ions neutres, sel non dissocié, etc). En premier lieu, le triéthylène

glycol et le 1,4-butanediol répondent le mieux à ces critères puis suivent le glycérol et le N,N-diméthylformamide.

II.3. Caractérisation complémentaire de l'électrolyte le plus intéressant : diffusion des différentes espèces

L'électrolyte à base de triéthylène glycol présente la plus grande fenêtre de stabilité mais aussi de bonnes propriétés de dissociation du sel malgré sa conductivité ionique très basse par rapport à $LiNO_3$ seul. Par conséquent, une étude plus approfondie de la mobilité des différentes espèces qui le compose a été menée par RMN sur les noyaux ^{1}H, ^{7}Li et ^{15}N. Les différents coefficients de diffusion obtenus ont été comparés avec $LiNO_3$ 5 m sans diluant dans le Tableau V.8. Il est important de noter qu'il est aisé de distinguer les pics ^{1}H du triéthylène glycol de ceux de l'eau. En effet, le triéthylène glycol produit un triplet avec des pics fins qui ne se superposent pas au singulet de l'eau. Il est donc possible de ne prendre en compte que le pic de l'eau ou ceux du triéthylène glycol pour le traitement de données sur Topspin, le logiciel d'acquisition des données, et ainsi obtenir les coefficients d'autodiffusion respectifs des deux molécules. Un exemple de spectre ^{1}H obtenu pour cet électrolyte est disponible en annexe Figure A.V.8.

***Tableau V.8** : Coefficients d'autodiffusion à 25°C des différentes espèces composant l'électrolyte en ratio molaire eau:triéthylène glycol 2 :1 avec $LiNO_3$ 5 m et $LiNO_3$ 5 m seul dans l'eau et nombre de transfert du Li^+ pour les deux électrolytes.*

Diluant utilisé en ratio molaire 2:1 avec 5 m $LiNO_3$ (mol.kg^{-1})	Coefficients d'autodiffusion ($\times 10^{-6}$ cm².s^{-1})			t_+ Li^+
	H_2O	Li^+	NO_3^-	
Eau	15,97	7,06	10,09	0,41
Triéthylène glycol	0,30	0,17	0,14	0,56

L'ajout de triéthylène glycol a un effet non négligeable sur la diffusion de toutes les espèces au sein de l'électrolyte. Dans la partie II.2.B. , il a été montré que la conductivité ionique lors de l'ajout de triéthylène glycol a été divisée par au moins 50 par rapport au $LiNO_3$ 5 m seul dans l'eau. Le Tableau V.8 met en avant une division par plus de 50 pour le coefficient d'autodiffusion de l'eau, par 40 pour celui de Li^+ et par environ 70 pour NO_3^-. L'augmentation des interactions entre l'eau et ce diluant couplée à l'ajout d'un diluant plus visqueux que l'eau (47,8 mPa.s à 20°C d'après la fiche de données de sécurité du produit Sigma-Aldrich contre 0,8909 mPa.s à 25°C pour l'eau [101]) permet donc de l'immobiliser considérablement. Malheureusement, les ions aussi voient leur mobilité diminuer mais de manière bien plus drastique pour NO_3^- que pour Li^+. Cela impacte directement le nombre de transfert de Li^+ qui s'élève ainsi à 0,56, valeur supérieure à celles obtenues avec $LiNO_3$ seul dans l'eau quelle que soit sa concentration. Cet effet notable sur les ions composant ce sel bas coût peut s'expliquer par la capacité de ce diluant à dissoudre $LiNO_3$. En effet, il arrive à casser les paires d'ions ce qui a été démontré grâce au diagramme de Walden (Figure V.17).

La mesure permettant d'obtenir le coefficient d'autodiffusion en sondant le noyau ^{1}H permet à la fois d'accéder au signal de l'eau mais aussi à celui du triéthylène glycol. Il a donc aussi été possible de calculer le coefficient d'autodiffusion du diluant lors de la même expérience que pour celui de l'eau. Il s'élève à 7,8 $\times 10^{-8}$ cm².s^{-1} soit une valeur 35 fois plus petite que celle de l'eau. Par conséquent, le triéthylène glycol semble former une matrice immobile qui lie et retient les molécules d'eau par liaison

hydrogène en les éloignant les unes des autres. Au sein de cette matrice, les ions de petite taille telle que Li^+ (rayon ionique de Shannon de 0,76 Å [109] donc un diamètre de 1,52 Å) arrivent à se déplacer plus facilement que ceux plus volumineux comme NO_3^- (diamètre de 2,3 Å [85]).

En complément de cette observation, une étude réalisée par simulation moléculaire dynamique par Olsen *et al.* [167] permet également de connaître l'évolution des liaisons hydrogène au sein d'une solution eau:triéthylène glycol 1:1 molaire. Ce diluant permet de réaliser de nombreuses liaisons hydrogène avec les molécules d'eau grâce à ses groupements éther même si elles restent minoritaires face aux liaisons hydrogène entre l'eau et les groupements hydroxyle de la molécule [167]. Dans leur étude, la durée de vie des liaisons hydrogène entre les deux molécules est plus longue avec le triéhtylène glycol qu'avec le diéthylène glycol et le monoéthylène glycol soulignant ainsi la forte capacité de cette molécule à se lier à l'eau. De plus, lors de l'ajout d'un tel glycol dans le milieu, la durée de vie des liaisons hydrogène entre molécules d'eau augmente aussi drastiquement [167]. Cela est en accord avec les résultats obtenus ci-dessus quant à l'immobilisation des molécules d'eau par liaisons hydrogènes avec le triéthylène glycol.

Les données obtenues par RMN permettent aussi d'accéder au ratio Λ/Λ_{RMN} pour cet électrolyte d'une valeur de 54%, très proche de celui de $LiNO_3$ 5m seul à 50%. La présence de ce diluant impacte donc très faiblement l'environnement ionique et permet d'augmenter légèrement la proportion d'ions participant à la conductivité ionique.

En conclusion, le triéthylène glycol permet d'immobiliser les molécules d'eau aussi bien que NO_3^- au sein de l'électrolyte. Cela permet donc d'obtenir un nombre de transfert supérieur à 0,5 jamais atteint avec une augmentation de la concentration en $LiNO_3$ seul dans l'eau. Il est important donc de noter que ce diluant interagit avec les molécules d'eau mais aussi avec le sel et qu'il n'est pas exclu que ses propriétés de solvatation soient indispensables pour bloquer le mouvement des NO_3^-.

II.4. Structure des électrolytes et impact du diluant

L'étude des échantillons par IR-ATR étant plus difficile à cause de la présence de groupements alcool dans trois des six diluants, les analyses par SAXS/WAXS se présentent comme une technique intéressante pour distinguer des différences structurales entre les électrolytes selon la nature du diluant ajouté. Les profils de diffusion pour les diluants seuls, le mélange eau:diluant en proportion 2:1 et des électrolytes à base de diluant et de $LiNO_3$ ont été tracés sur l'ensemble de la gamme de Q. Ils sont présentés diluant par diluant sur la Figure V.18 pour observer l'effet des divers mélanges sur la structure de la solution, puis de façon à comparer les diluants entre eux, les mélanges eau:diluant 2:1 et les électrolytes entre eux sur la Figure V.19.

Il est important de noter que les mesures avec les échantillons contenant du 1,3-dioxolane ont dû être faites sous air et non sous vide car la résine époxy (colle 3M bi-composant époxyde DP490 thixotropique) utilisée est perméable au solvant. A cause de contraintes de l'équipement, les positions des détecteurs SAXS et WAXS ont aussi dû être modifiées mais la même gamme de Q que pour les autres échantillons a pu être sondée de manière à permettre une comparaison entre les différents diluants.

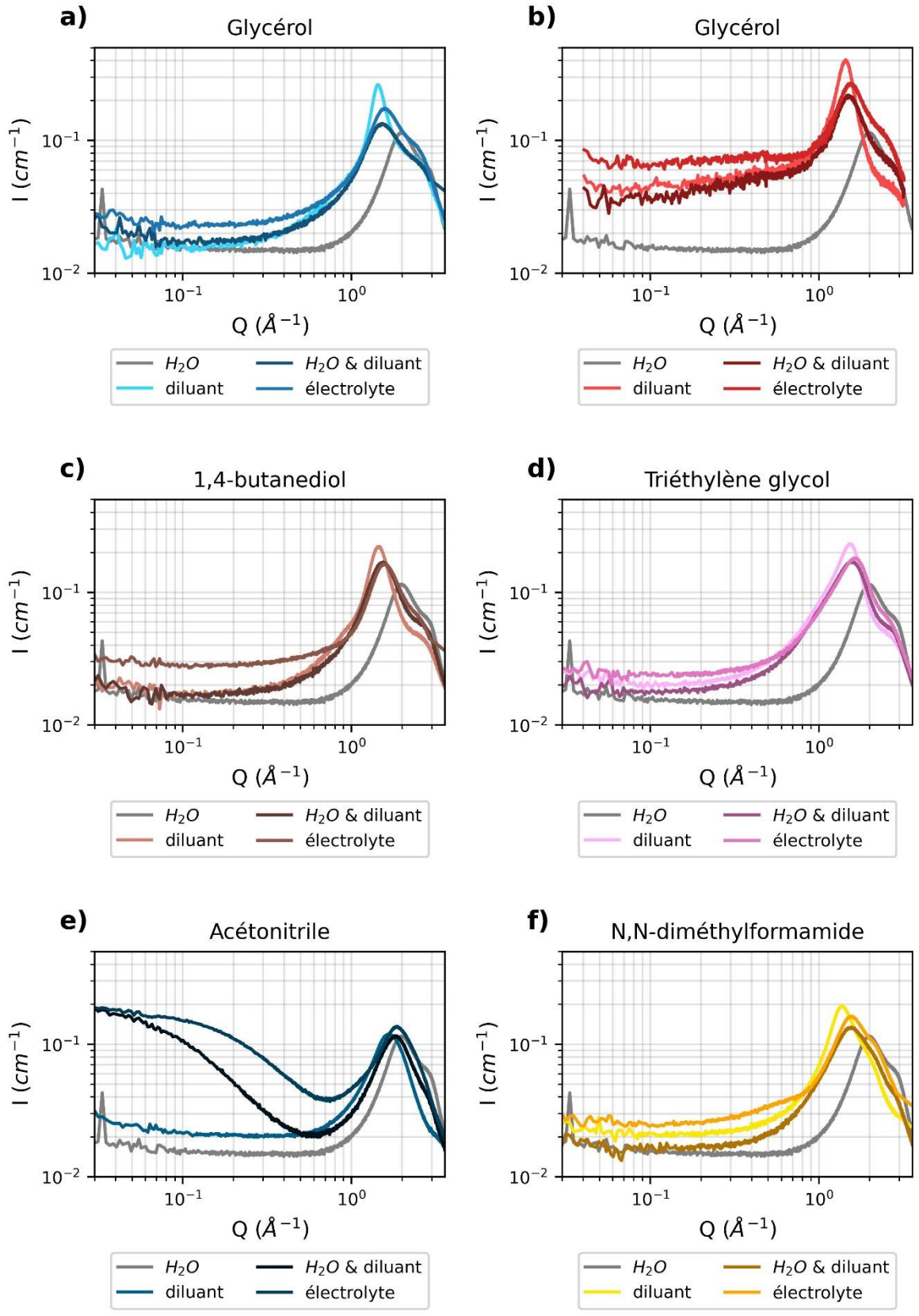


***Figure V.18** : Profils SAXS/WAXS pour les diluants seuls, le mélange eau:diluant en proportion 2:1 molaire et des électrolytes eau :diluant 2:1 contenant 5 m de $LiNO_3$ avec les six diluants de l'étude.*

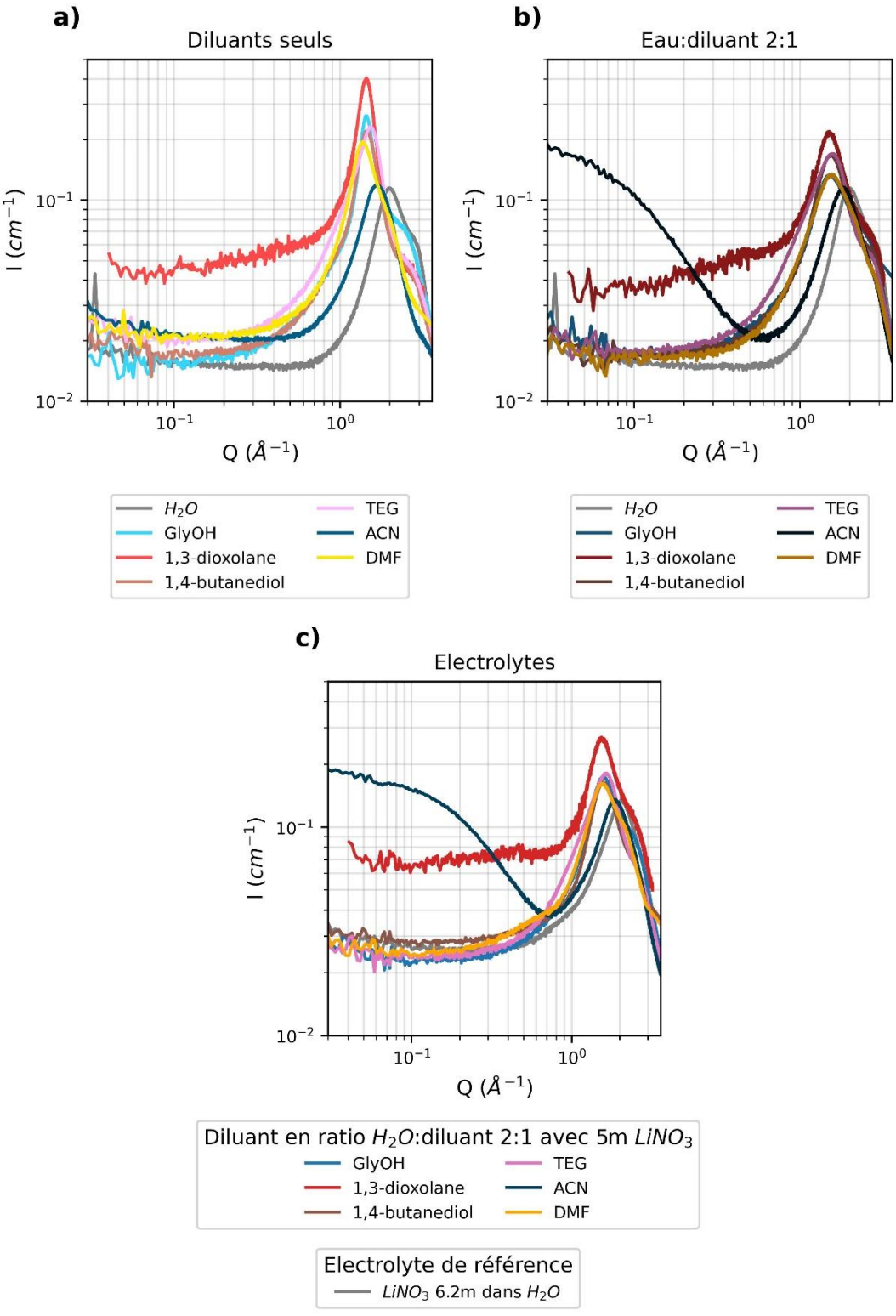


Figure V.19 *: Comparaison des profils SAXS/WAXS a) des diluants seuls, b) des mélanges eau:diluant en proportion 2:1 molaire et c) des électrolytes eau :diluant 2:1 contenant 5 m de $LiNO_3$.*

Le premier constat qui peut être fait en regardant les données acquises est que seules les solutions contenant de l'eau et de l'acétonitrile présentent une bosse entre 0,1 et 1 $Å^{-1}$ en plus du pic se trouvant entre 1,6 et 1,9 $Å^{-1}$. De plus, cette bosse est modifiée par l'ajout de sel et elle semble correspondre à un facteur de forme et provient d'objets formés par l'interaction entre l'eau et l'acétonitrile pouvant être des clusters. Des micro hétérogénéités lors des mélanges d'acétonitrile avec l'eau ont déjà été étudiés [168–170] et sont présentes entre 15% et 70% molaire d'acétonitrile [168] dans l'eau ou 20 et 60% [170] selon les articles. La forme des clusters n'est pas sphérique d'après Mountain *et al.* [169] et des clusters d'eau dans l'acétonitrile et d'acétonitrile dans l'eau peuvent coexister dès lors que des clusters commencent à se former [168,170]. Comme la forme de ces clusters n'est pas identifiée, il est compliqué d'ajuster les données avec un facteur de forme adéquat. Des études de variations de concentrations ou de contraste en diffusion aux petits angles pourraient permettre de répondre à cette question. Cependant, ce sujet n'est pas central dans le cadre de ces travaux et n'a donc pas été exploré plus amplement.

A part cette structure observée pour l'acétonitrile, les pics figurants sur les différents profils présentent les distances entre les molécules des différentes solution étudiées. En effet, le pic observé pour l'eau est un facteur de structure qui provient majoritairement des corrélations O–O et O–H intermoléculaires [171]. Autrement dit, il est relatif à la distance entre les molécules d'eau. Dans cette gamme de Q, les distances observées sont donc relatives à une distance intermoléculaire au sein des solutions sondées [171] mais il est difficile d'identifier, lors du mélange eau et diluant, à quelle distance cela correspond (entre les molécules de diluants, entres celles de l'eau, entre une molécule d'eau et de diluant, etc).

Sur la Figure V.18, pour chaque diluant, le pic du diluant est modifié lors de l'ajout d'eau et la valeur de Q associée à son maximum augmente. L'ajout de sel provoque le même effet mais moins marqué. Cela indique que la distance entre les molécules présentes dans ces solutions diminue à chaque étape du mélange pour réaliser l'électrolyte en question. Cet effet est plus ou moins marqué selon le diluant considéré. Les différentes valeurs de distance d reliées directement à Q avec l'équation (IV.8) sont détaillées dans le Tableau V.9. La Figure V.19 met en avant que la distance intermoléculaire au sein du mélange eau:diluant est du même ordre de grandeur pour tous les diluants sauf pour l'acétonitrile. Cependant pour le moment, il est difficile de savoir si ce paramètre est un indicateur d'un diluant intéressant pour formuler un électrolyte aqueux.

Tableau V.9 *: Evolution de la distance d associée aux différents pics situés entre 1,6 et 1,9 $Å^{-1}$ sur les Figure V.18 et Figure V.19 (* valeur obtenue pour les mesures avec $LiNO_3$ 6,2 m ayant un profil SAXS/WAXS similaire avec celui pour $LiNO_3$ 3 m).*

	d correspondant au pic du diluant (Å)	d correspondant au pic pour un mélange eau:diluant en ratio 2:1 molaire (Å)	d correspondant au pic pour un électrolyte eau:diluant en ratio 2:1 molaire contenant $LiNO_3$ 5 m (Å)
Eau	3,17	-	3,13*
Glycérol	4,37	4,09	4,06
1,3-dioxolane	4,35	4,22	4,12
1,4-butanediol	4,34	4,12	4,02
Triéthylène glycol	4,12	4,02	3,87
Acétonitrile	3,76	3,43	3,39
N,N-diméthylformamide	4,60	4,09	4,04

Tableau V.10 *: Evolution de la distance d associée aux différents pics situés entre 1,6 et 1,9 $Å^{-1}$ présentées dans le Tableau V.9.*

	Ecart de d après ajout d'eau en proportion 2:1 molaire (Å)	Ecart de d après ajout de $LiNO_3$ au sein du mélange eau:diluant 2:1 molaire (Å)
Glycérol	0,28	0,03
1,3-dioxolane	0,13	0,10
1,4-butanediol	0,22	0,10
Triéthylène glycol	0,10	0,15
Acétonitrile	0,33	0,04
N,N-diméthylformamide	0,51	0,05

Le Tableau V.10 permet de présenter les différences de distances des pics à chaque étape de la réalisation de l'électrolyte. Selon le diluant utilisé, l'ajout d'eau peut influencer fortement les distances comme dans le cas du N,N-diméthylformamide ou très peu comme le triéthylène glycol. Cependant, il n'y a pas d'ordre logique entre cet impact sur le pic et les performances électrochimiques présentées dans la partie II.2.A. . De plus, le sel ajouté influence très faiblement les distances entre les molécules des solutions lors de son ajout.

En conclusion, l'étude par SAXS/WAXS de la structure des solutions ne permet pas de relier directement les propriétés électrochimiques comme la fenêtre de stabilité électrochimique d'un électrolyte à sa structure. En effet, les différents diluants permettent d'avoir des proriétés électrochimiques différentes mais il est difficile de les relier aux mesures réaliséer par SAXS/WAXS.

II.5. Conclusion de l'amélioration d'un électrolyte par l'ajout d'un diluant

L'ajout d'un diluant dans l'électrolyte impacte très fortement de nombreuses propriétés des électrolytes à base de $LiNO_3$. Le triéthylène glycol est le diluant le plus intéressant d'un point de vue stabilité électrochimique de l'électrolyte ainsi que le 1,4-butanediol. Tous deux permettent une amélioration de la fenêtre de stabilité électrochimique et surtout de repousser la limite en potentiel d'oxydation de l'eau par rapport à un électrolyte à base de $LiNO_3$ et d'eau. Pour repousser la limite côté réduction, le triéthylène glycol et le N,N-diméthylformamide sont les plus intéressants même s'ils ne permettent pas d'atteindre les performances de LiTFSI 20 m. Par opposition, les moins bons électrolytes pour élargir la fenêtre de stabilité électrochimique sont aussi les plus conducteurs et les moins visqueux : le 1,3-dioxolane et l'acétonitrile. L'électrolyte contenant le triéthylène glycol se retrouve en dernière position en ce qui concerne la conductivité et présente une viscosité 66 fois plus élevée que pour l'emploi de l'acétonitrile. Ces dernières mesures ont permis de mettre en avant deux types de diluants : ceux qui permettent une bonne dissociation de $LiNO_3$ lors de la réalisation de l'électrolyte et ceux qui favorisent l'agrégation ionique au sein des électrolytes. Le triéthylène glycol et le 1,4-butanediol dissocient fortement le sel contrairement au 1,3-dioxolane et à l'acétonitrile. Le glycérol et le N,N-diméthylformamide présentent, quant à eux, des propriétés dites « super-ioniques » avec une conductivité très élevée par rapport à l'inverse de leur viscosité.

Par conséquent, cette étude riche en informations sur les différents électrolytes à base de ces diluants a été résumée sous forme de diagramme de Kiviat pour comparer plus facilement l'impact des

différents diluants. Ce diagramme se base sur cinq critères permettant d'évaluer si un diluant est pertinent ou non : la conductivité ionique, la faible viscosité et l'amplitude de la fenêtre de stabilité (« ESW ») de l'électrolyte obtenu avec le diluant en question, l'ininflammabilité et la faible toxicité du diluant seul. Les critères « conductivité » et « ESW » font référence aux propriétés évoquées dans la partie II.2. De plus, un électrolyte intéressant pour être utilisé dans une batterie se doit d'être le moins visqueux possible. Pour rappel, le principal but de cette thèse est d'avoir un électrolyte aqueux à large fenêtre de potentiel pour permettre d'augmenter la densité d'énergie et de réduire les risques d'inflammabilité des batteries. Par conséquent, même si la quantité de molécules d'eau dépasse celle des molécules de diluant organique, s'il est ininflammable, cela représente un réel avantage. Pour quantifier ce critère ainsi que la toxicité du diluant, les fiches de données de sécurité des produits fournis par Sigma-Aldrich (et complétées éventuellement par les fiches disponibles sur le site de l'INRS) ont été utilisées. Pour la toxicité, les facteurs pris en compte sont : la DL50 (dose provoquant 50% de mortalité dans la population d'organismes étudiée, pendant un temps donné, par administration unique, ici valeur retenue pour les rats adultes) et la CL50 (concentration létale qui provoque 50% de mortalité dans la population d'organismes étudiée, pendant un temps donné, par administration unique, pour les rats adultes ici aussi). Le caractère cancérigène du diluant a également été considéré pour créer une quantification de la toxicité et distinguer des différences entre les diluants. Le détail de la quantification de la toxicité de chaque diluant est disponible en annexe dans les Tableaux A.V.6, A.V.7 et A.V.8. Le résultat est présenté Figure V.20. Sur ce diagramme, lorsque le pentagone est plein, le diluant choisi remplit avec succès tous les critères désirés.

Un autre critère intéressant est le prix du diluant lui-même. Leur prix a été répertorié en annexe Tableau A.V.9. Pour un litre, le coût de ces diluants varie entre 43€ et 183€. Le glycérol, le 1,4-butanediol et le triéthylène glycol sont les trois moins chers ne dépassant pas les 60€ au litre. D'autre part, l'acétonitrile et le N,N-diméthylformamide sont les deux plus chers avec un prix supérieur à 160€. A première vue, il serait plus intéressant de favoriser l'utilisation des diluants les moins chers pour éviter de contrebalancer l'intérêt d'utiliser $LiNO_3$ qui est un sel peu cher. Ces trois diluants sont aussi ceux ayant présenté les propriétés électrochimiques les plus intéressantes lors de la formulation des électrolytes.

Parmi les différents diluants étudiés, seul le triéthylène glycol permet d'allier à la fois sécurité, non-toxicité et grande fenêtre de stabilité. Même si sa conductivité ionique est faible et sa viscosité très élevée, cet électrolyte est plus intéressant pour réaliser un prototype. Le diluant permet d'immobiliser les molécules d'eau et de dissocier le sel plus efficacement que l'eau seule ce qui rajoute un avantage à son utilisation.

Des études complémentaires pourraient être réalisées avec ce diluant. A titre d'exemple, il serait possible de faire varier le ratio eau:diluant pour évaluer à quel point la quantité de diluant ajouté dans le milieu impacte la fenêtre de stabilité et la mobilité ionique au sein de la solution. Faire varier la quantité de sel dans l'électrolyte pourrait aussi permettre d'aboutir à un optimum et de déterminer si, maintenant qu'un solvant permet de rompre fortement les agrégats de $LiNO_3$, son ajout dans le milieu peut avoir un effet bénéfique sur la mesure de la fenêtre de stabilité. D'autres diluants pourraient aussi être ajoutés à cette étude, notamment une autre molécule de la famille des glycols.

III.Conclusion sur l'amélioration de la formulation d'un électrolyte à base de $LiNO_3$

Dans ce chapitre, deux voies différentes d'optimisation ont été étudiées. Le mélange de sel $LiNO_3$ et LiTFSI n'a pas été concluant pour augmenter la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte. En revanche, l'utilisation de diluants avec $LiNO_3$ s'est présenté comme une alternative très prométeuse bien que les diluants sélectionnés n'aient pas permis d'atteindre fenêtre de stabilité aussi large que celle du LiTFSI 20 m. Une limitation persiste avec la borne en réduction de LiTFSI 20 m qui n'a pas encore pu être atteinte avec les formulations étudiées dans ce chapitre.

Cette étude a donc permis de sélectionner une formulation d'électrolyte avec une large fenêtre de stabilité pour la suite des travaux. Il se compose de triéthylène glycol en ratio eau:diluant 2:1 avec $LiNO_3$ 5 m. Cet électrolyte est donc retenu pour le chapitre suivant, c'est-à-dire les premiers pas vers l'obtention d'un prototype.

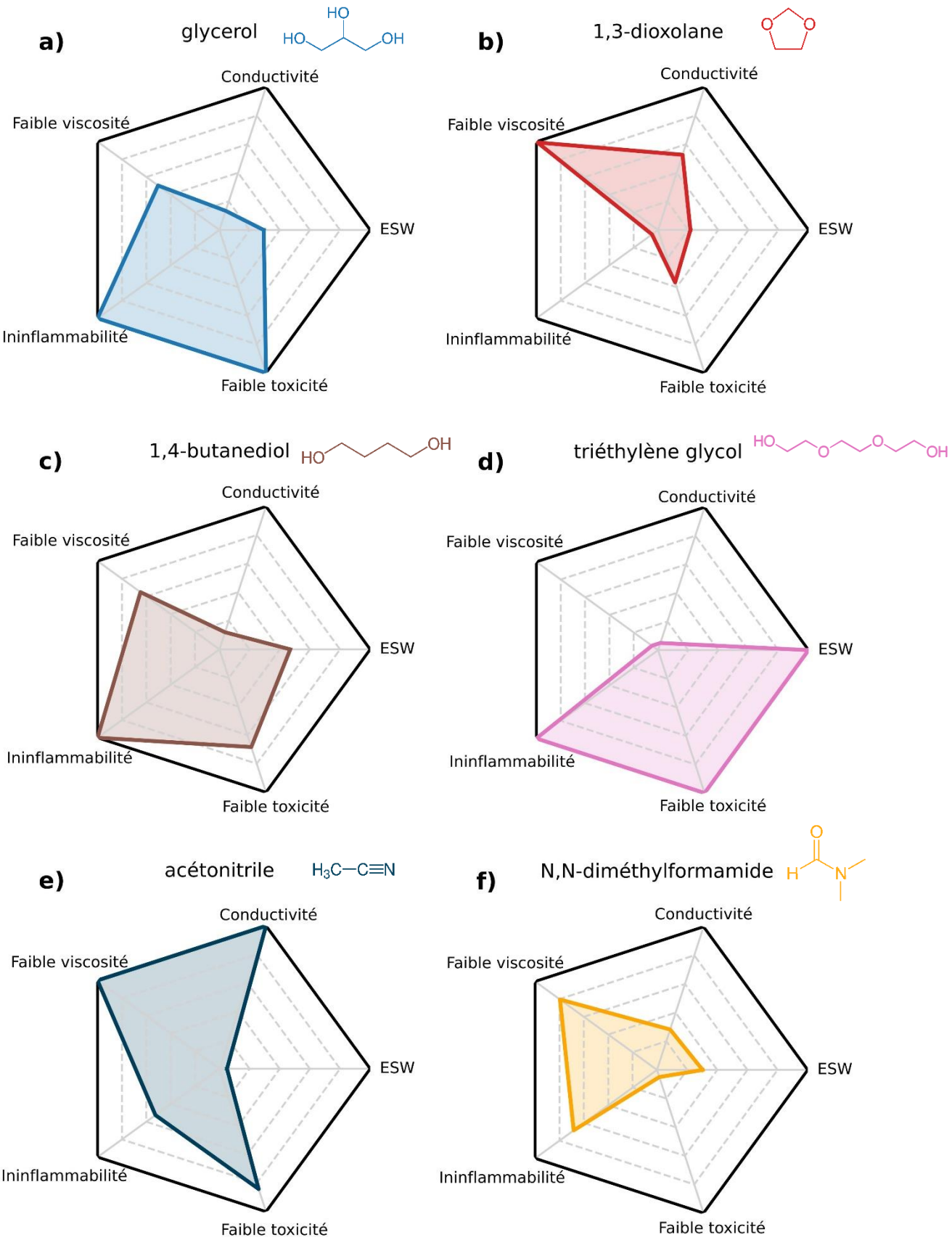


Figure V.20 *: Diagrammes étoile pour les différents diluants de l'étude. La conductivité ionique, la viscosité et la ESW sont des valeurs mesurées pour l'électrolyte réalisé avec $LiNO_3$ 5 m avec un ratio eau:diluant 2:1. L'ininflammabilité et la toxicité ont été évaluées à partir des fiches de données de sécurité des diluants purs.*

Chapitre VI :
Les premiers pas vers un prototype aqueux

Les deux chapitres précédents ont permis d'étudier diverses familles d'électrolytes. L'étude comparative entre la famille des électrolytes à base de $LiNO_3$ et ceux à base de LiTFSI a mis en avant les limitations du $LiNO_3$ lorsqu'il est utilisé seul dans l'eau. Quant à lui, le sel de LiTFSI a été fortement employé dans divers prototypes en démontrant une bonne cyclabilité. Dans l'objectif d'agrandir la fenêtre de stabilité de l'électrolyte à base de $LiNO_3$, l'ajout de triéthylène glycol a semblé prometteur malgré une chute nette de la conductivité et d'une forte augmentation de la viscosité. En se basant sur ces résultats, trois électrolytes ont été choisis pour être comparés :

- $LiNO_3$ 6,2 m pour sa grande conductivité et sa stabilité électrochimique constante quelle que soit la quantité de sel ajoutée dans la solution.
- LiTFSI 14,5 m pour avoir un électrolyte WiSE de LiTFSI.
- $LiNO_3$ 5 m dans un mélange H_2O:triéthylène glycol (TEG) 2:1.

Le but de ce chapitre est d'identifier des matériaux actifs pouvant être utilisés dans un prototype complet à base de $LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1. Dans l'idéal, un second prototype de référence serait à prévoir avec un électrolyte à base de LiTFSI. Par conséquent, un accent sera mis pour mettre au point des électrodes pouvant cycler dans ces deux électrolytes.
L'intégralité des mesures présentées dans ce chapitre sont réalisées à température ambiante.

I.Le choix du collecteur de courant

Le collecteur de courant joue un rôle crucial dans la batterie : il permet de faire le lien entre la zone des réactions électrochimiques, la couche active, et le reste de l'accumulateur. Ainsi, le matériau choisi doit être chimiquement et électrochimiquement stable car sa corrosion ou dégradation au cours du cyclage peut entrainer des réactions parasites, une perte de capacité et une diminution nette de la durée de vie des batteries [172–174]. Le matériau doit aussi présenter une grande conductivité électrique et une grande résistance mécanique [174]. De plus, la couche active de l'électrode doit bien adhérer à sa surface pour éviter toute perte de contact et donc toute diminution de capacité due à la création d'une zone inactive [174]. Le décollement partiel de l'électrode peut aussi avoir lieu lors de la corrosion et de la dégradation du collecteur de courant [175]. Les caractéristiques du collecteur de courant peuvent donc influencer la capacité de la batterie et sa tenue en cyclage [172].

Dans le chapitre I, une grande diversité de prototypes a été détaillés (Tableau I.4) sans expliciter les collecteurs de courant. Il existe deux types de prototypes : ceux présentant des électrodes autosupportées et ceux donc les électrodes ont été enduites sur une feuille de collecteur de courant. Suo *et al.* [40,47,82] et Paillot *et al.* [50,73] ont utilisé une grille d'acier inoxydable alors que Jaumaux *et al.* [115] ont opté pour une grille de titane. Pour les électrodes enduites, certains favorisent l'utilisation d'un seul collecteur de courant pour les deux électrodes comme l'aluminium [87,91,121] alors que d'autres utilisent des collecteurs de courants différents avec généralement l'aluminium à l'électrode négative et le titane à la positive [83,96–98].

Cependant, comme présenté dans le chapitre III, la fenêtre de stabilité de l'électrolyte varie en fonction du matériau utilisé comme électrode de travail. La Figure VI.1 présente les voltampérométries cycliques (CV) réalisées sur aluminium (feuille de 20 µm d'épaisseur), nickel (fourni par Sigma-Aldrich sous forme de feuilles de 12,5 µm d'épaisseur) et acier inoxydable 316L (composé de fer, 18% de chrome, 10% de nickel et 3% molybdène, de 25 µm d'épaisseur et fourni par Sigma-Aldrich) pour un électrolyte à base de LiTFSI et un second à base de $LiNO_3$. Le cuivre, bien que très communément utilisé dans les batteries Li-ion comme collecteur de courant pour l'électrode négative, n'a pas été envisagé car sa plage de stabilité est très réduite dans un tel milieu [114]. Le protocole de mesure est celui mentionné dans le chapitre II dans la partie II.6. Les stabilités en oxydation et en réduction sur les différents matériaux d'étude ont été évaluées séparément à partir du potentiel de circuit ouvert. Entre les deux mesures, l'électrode de travail est changée et le montage lavé.

Les Figure VI.1 a) et b) sont un zoom sur les faibles densités de courant uniquement sur l'aller du cycle pour observer facilement les variations de fenêtre de stabilité selon le matériau choisi. Les Figure VI.1 c) et d) présentent le cycle complet ce qui permet de mettre en lumière les phénomènes d'oxydation pouvant se produire à la surface des électrodes. Dans le cas de LiTFSI 14,5 m, un pic de réduction est présent vers 2,1 V *vs.* Li^+/Li qui est absent pour $LiNO_3$ 6,2 m mais son intensité reste faible comparativement à l'oxydation se produisant sur ce collecteur de courant pour un potentiel supérieur à 4,2 V *vs.* Li^+/Li. La corrosion de l'aluminium est connue pour avoir lieu dès 3,8 V *vs.* Li^+/Li [176]. Cependant, il a été démontré dans les travaux de Matsomoto *et al.* que ce phénomène peut disparaître à forte concentration en LiTFSI [176]. Ils ont démontré que cette corrosion dépend cependant fortement de la surface de l'aluminium. Sur le collecteur de courant envisagé dans cette étude, cette corrosion semble se produire même pour une concentration de 14,5 m de LiTFSI. Dans la littérature, des prototypes ont été réalisés avec des collecteurs de courant en aluminium [20], en acier inoxydable (grille) [40,50,82] et en nickel [114]. Cependant, pour le reste de ce chapitre, seuls les matériaux ne présentant

pas de réactivité électrochimique sont sélectionnés comme collecteurs de courant c'est-à-dire le nickel et l'acier inoxydable (SS316L).

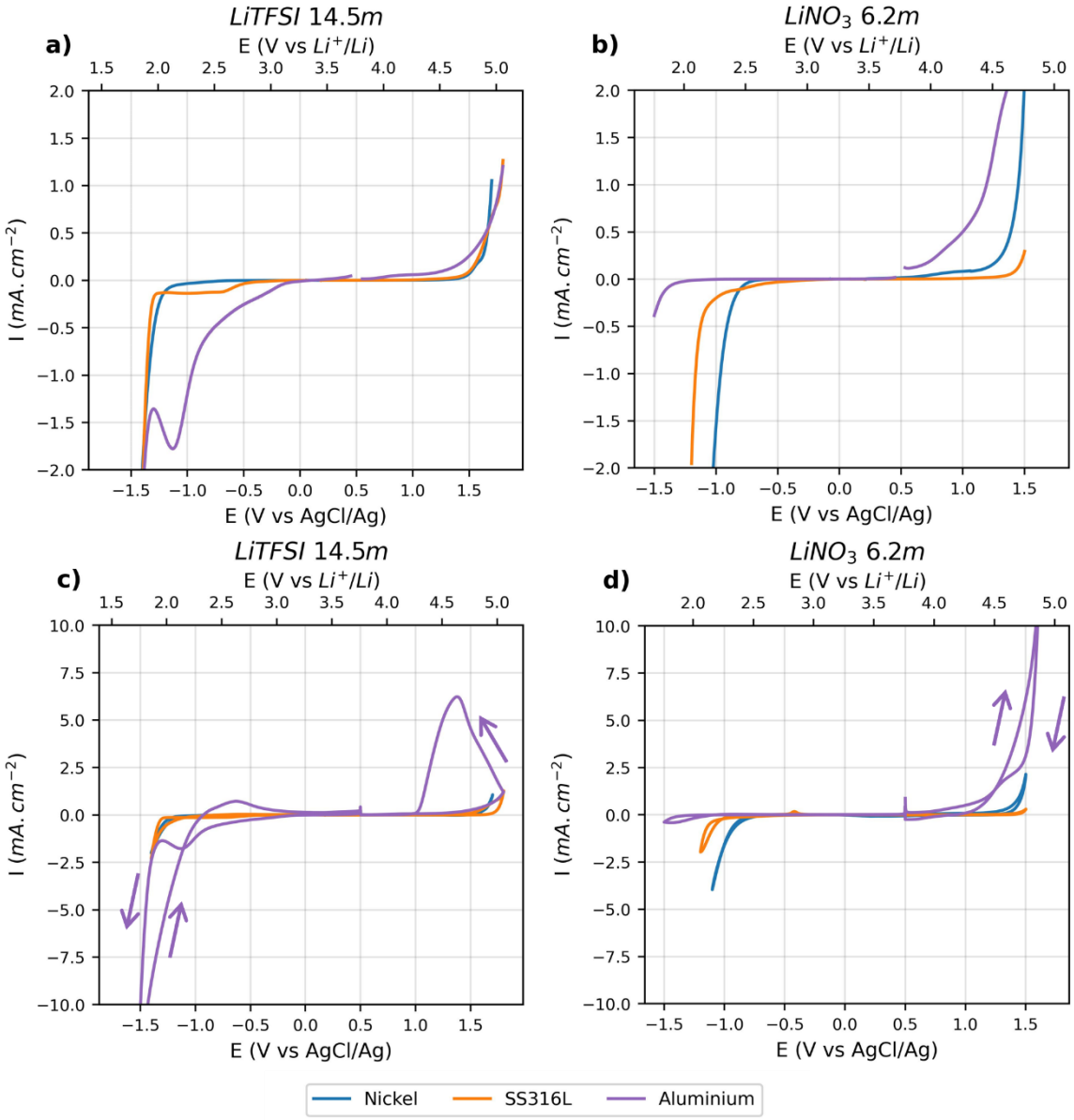


***Figure VI.1** : Voltampérométries cycliques à 20 mV.s^{-1} sur nickel, SS316L et aluminium pour a) LiTFSI 14,5 m et b) $LiNO_3$ 6,2 et c) et d) le premier cycle complet sans zoom. Le premier aller est tracé sauf pour la version la moins zoomée avec aluminium pour mettre en avant les phénomènes de corrosion.*

II. L'électrode positive

II.1. $LiFePO_4$

Une des électrodes se situant dans la fenêtre de stabilité des électrolytes aqueux, dilués et surconcentrés, est $LiFePO_4$ (LFP) avec un potentiel à 3,43 V *vs.* Li^+/Li [23–25,47,114,123,124]. La capacité théorique de ce matériau est de 170 mAh.g^{-1} avec une capacité pratique attendue de l'ordre de 165 mAh.g^{-1}. Ce matériau recouvert de carbone (2%), fourni par beLife, a été enduit en voie aqueuse, selon le protocole détaillé dans le chapitre II partie III.1., avec les liants CMC et SBR sur nickel et acier

inoxydable (SS316L) dans les proportions 92/4/2/2 avec 92% de matière active. 4% de carbone et un mélange de 2% de CMC et 2% de SBR. Ces électrodes ont ensuite été découpées à la taille adéquate pour le montage trois électrodes réalisé en cellule de verre de micro-analyse (3 mL d'électrolyte). Selon les cas présentés par la suite, ces électrodes peuvent être pressées à 1t ou utilisées telles quelles.

Une première série de voltampérométries cycliques (CV) a été réalisée avec $LiNO_3$ 6,2 m sur les deux collecteurs de courants, avec et sans pressage de l'électrode à 1t environ pour 0,24 cm². Ces résultats sont présentés Figure VI.2. Les positions des pics d'insertion (ou de lithiation) et désinsertion (ou délithiation) des ions Li^+ dans le matériau actif, notés respectivement Q_{ins} et Q_{des}, ainsi que les capacités spécifiques associées sont détaillées dans le Tableau VI.1. Le détail des intégrations des pics permettant le calcul des capacités spécifiques est disponible en annexe (Figures A.VI.1 à A.VI.5). L'efficacité coulombique Eff_+ pour une électrode positive, exprimée en pourcentage, est calculée selon l'équation (VI.15) :

$$Eff_+ = \frac{Q_{ins}}{Q_{des}} \times 100 \qquad \text{(VI.15)}$$

où Q_{ins} correspond à la capacité pratique lors de l'insertion des ions Li^+ dans le matériau (la décharge) et Q_{des} le phénomène inverse de désinsertion (la charge).
En effet, un plus grand nombre de réactions parasites peuvent avoir lieu lors de la désinsertion des ions dans le matériau comme notamment l'oxydation du solvant d'électrolyte pouvant créer des réactions parasites et ainsi une surestimation de la capacité.

Tableau VI.1 *: Récapitulatif des données issues des voltampérométries cycliques présentées Figure VI.2 et des propriétés des électrodes associées.*

Expérience	Surface d'électrode (cm^2)	Potentiel du pic de désinsertion (V *vs.* AgCl/Ag)	Potentiel du pic d'insertion (V *vs.* AgCl/Ag)	Q_{des} ($mAh.g^{-1}$)	Q_{ins} ($mAh.g^{-1}$)	Efficacité coulombique (%)	Porosité (%)
SS316L sans pressage	0,248	0,364	0,219	154,6	146,5	94,7	66
SS316L avec pressage	0,220	0,372	0,221	157,6	154,4	98,0	58
Ni sans pressage	0,259	0,352	0,246	141,8	139,8	98,6	65
Ni avec pressage	0,225	0,348	0,258	126,2	118,2	93,7	61

Le premier constat qui peut être fait est l'obtention d'une capacité spécifique très proche de la valeur théorique lors de l'enduction du LFP sur SS316L (94% de la capacité théorique). Cependant, avec ce collecteur de courant, les pics d'insertion et désinsertion de Li^+ sont étalés en potentiel (entre 200 et 240 mV) comparé à celles sur nickel (environ 160 mV). De plus, l'écart en potentiel entre les maxima des pics d'insertion et désinsertion du Li^+ est plus grand pour les électrodes enduites sur SS316L (145-150 mV) que celles sur nickel (90-105 mV). Cela indique une surtension plus faible lors de

l'utilisation du nickel qu'avec SS316L. Cependant, dans le cas du nickel une capacité spécifique moins élevée qu'avec SS316L est atteinte, soit entre 85% et 72% de la capacité théorique.

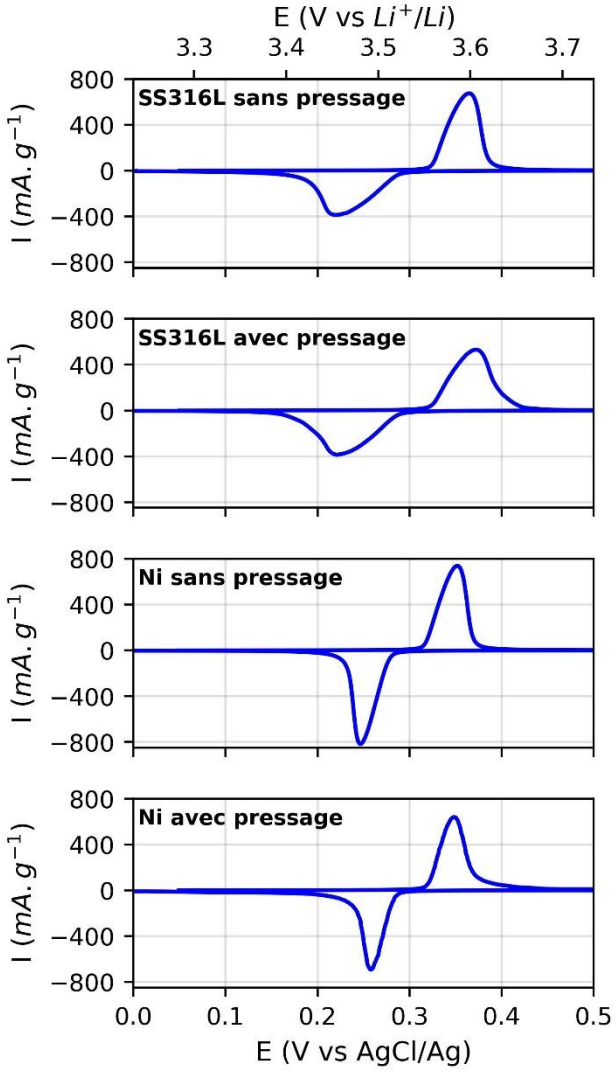


***Figure VI.2** : Voltampérométries cycliques dans $LiNO_3$ 6,2 m des électrodes à base de LFP sur nickel (Ni) et acier inoxydable (SS316L) avec et sans pressage à 1t à 0,05 $mV.s^{-1}$.*

Dans le but d'essayer de comprendre cette différence entre ces échantillons, la porosité des différentes électrodes a été calculée et renseignée dans le Tableau VI.1. Pour obtenir cette valeur, il faut dans un premier temps estimer la densité théorique du matériau $\rho_{théo}$ (en $g.cm^{-3}$) à partir de la composition de l'électrode et des densité cristallographiques des différents matériaux. Ainsi, pour le LFP, la valeur de densité est $\rho_{LFP} = 3{,}5\ mg.cm^{-3}$, pour la CMC $\rho_{CMC} = 1{,}6\ mg.cm^{-3}$ et enfin pour le SBR $\rho_{SBR} = 1{,}05\ mg.cm^{-3}$. Pour une électrode de LFP enduite selon la composition 92/4/2/2, la valeur obtenue est donc $\rho_{théo\ LFP} = 3{,}35\ mg.cm^{-3}$. En connaissant la densité géométrique expérimentale $\rho_{géo}$ à partir du grammage de l'électrode ($mg.cm^{-2}$) et de son épaisseur, la porosité peut s'exprimer selon l'équation (VI.16):

$$porosité = 1 - \frac{\rho_{géo}}{\rho_{théo}} \qquad \text{(VI.16)}$$

En comparant les valeurs obtenues en voltampérométrie cyclique et avec le calcul de porosité, la première affirmation pouvant être faite est que la différence de performance observée entre le nickel et l'acier inoxydable en collecteur de courant n'est pas dû à un impact direct de la structure de l'électrode enduite. Les porosités sont de l'ordre de 66% avant pressage et d'environ 60% après pressage. De plus, l'application de cette force réduit la porosité mais la diminution de la proportion de pores dans l'électrode ne semble bénéfique que dans le cas de l'acier inoxydable car cela assure une meilleure réversibilité. Sur le nickel, au contraire, une diminution de la capacité est observée. Une autre piste d'explication pourrait être une perte de contact entre l'électrode et la couche active exacerbée lors du pressage de l'électrode notamment au regard de capacités moindres obtenues avec les électrodes enduites sur nickel.

Dans le but de vérifier la tenue en cyclage des électrodes, des cyclages galvanostatiques avec limite de potentiel (GCPL) ont été réalisés à C/5. Les résultats obtenus pour les mêmes échantillons que la Figure VI.2 sont présentés Figure VI.3.

Quelle que soit l'électrode préparée, l'efficacité coulombique est très proche de 100% (supérieure à 99,5% dès le 2^{e} cycle) et la rétention de capacité sur 20 cycles (ratio de la capacité de désinsertion de Li^+ au cycle 1 et au cycle n) est supérieure à 96%. Avec SS316L, lors du pressage des électrodes, une faible capacité spécifique est mesurée dès le premier cycle. L'acier inoxydable étant un matériau plus rigide que le nickel, le manque d'adhésion entre la couche active et le collecteur de courant est récurrent lors de l'utilisation de l'acier inoxydable [114]. Un décollement partiel de l'électrode s'est sûrement produit lors de la mesure avec SS316L pressé sans qu'il n'ait été détecté visuellement avant de début de l'acquisition des mesures. Cela expliquerait la faible capacité de 99 mAh.g^{-1} au premier cycle en charge (60% de la capacité spécifique théorique). De plus, pour ces électrodes, la porosité est diminuée de moitié avec le pressage (passage de 58% de porosité à 31%). La fermeture de pores peut aussi engendrer des zones inaccessibles aux ions Li^+ au sien de l'électrode et ainsi réduire la capacité. Un autre phénomène observé est l'augmentation de la surtension lors du pressage pour l'électrode sur acier inoxydable. Cela est cohérent avec l'augmentation de l'écart en potentiel entre les pics d'insertion et désinsertion de Li^+ pour l'échantillon pressé sur acier inoxydable.

Les mesures obtenues avec le nickel conduisent à des capacités spécifiques au premier cycle en charge de l'ordre de 129 mAh.g^{-1} sans pressage et 125 mAh.g^{-1} avec pressage, proches des valeurs obtenues par voltampérométries cycliques (Tableau VI.1). Cela représente environ 75% de la capacité théorique du matériau. Seule la mesure sur acier inoxydable non pressé permet d'atteindre une capacité à 98% de la capacité théorique au premier cycle en charge (162,2 mAh.g^{-1}). Il est important de noter que l'effet du calandrage avec les électrodes sur nickel a un effet très limité sur la capacité récupérée. Avec et sans pressage (porosités respectives de 43% et 57%), une capacité spécifique en décharge proche de 125 mAh.g^{-1} a été obtenue avec une très bonne efficacité coulombique.

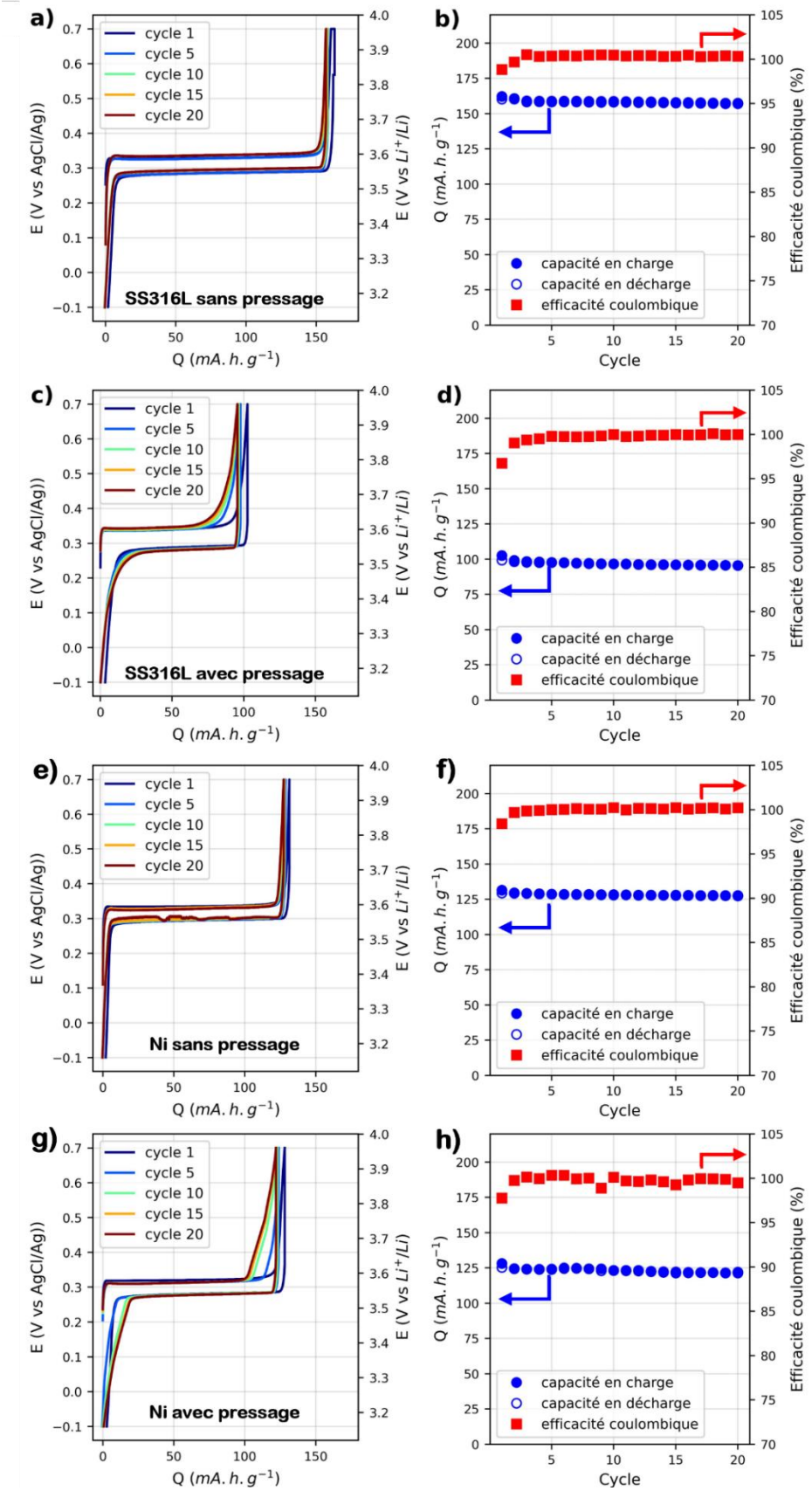


Figure VI.3 *: Cyclages galvanostatiques avec limite de potentiel (GCPL) à C/5 d'électrodes de LFP sur SS316L (a) sans pressage et c) avec pressage) et nickel (e) sans pressage et g) avec pressage). Evolution de la capacité et de l'efficacité coulombique en fonction du cycle (b), d), f) et h) respectivement).*

Les trois électrolytes d'étude de ce chapitre ont été comparées pour des électrodes sur acier inoxydable SS316L sans pressage, pour limiter les pertes de contact entre le collecteur et la couche active, et sur nickel pressé. Les voltampérométries cycliques sont présentées Figure VI.4 accompagnées par le détail des valeurs associées dans le Tableau VI.2.

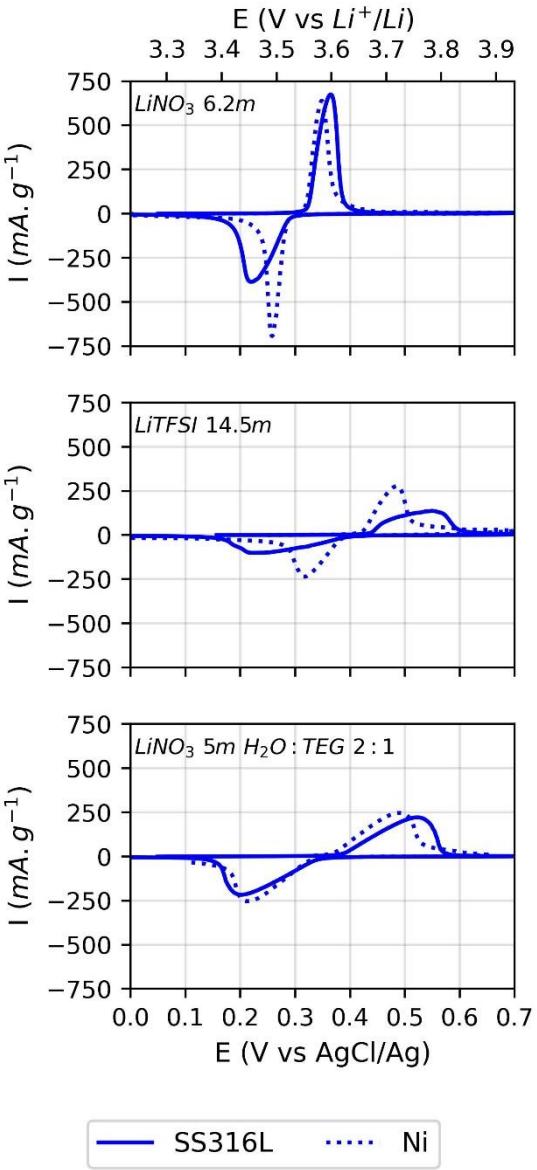


Figure VI.4 *: Voltampérométries cycliques des électrodes de LFP sur SS316L sans pressage (trait plein) et sur nickel pressé (traits pointillés) dans $LiNO_3$ 6,2 m, LiTFSI 14,5 m et $LiNO_3$ 5 m dans un mélange H_2O:TEG 2:1 molaire à 0,05 $mV.s^{-1}$.*

La première observation pouvant être réalisée grâce à la Figure VI.4 est l'étalement en potentiel des pics d'insertion et de désinsertion des ions Li^+ dans le matériau très fortement marqué pour les électrolytes à base de LiTFSI seul, principalement sur SS316L, et ceux contenant $LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1 pour les deux types de collecteurs de courant. Pour les électrolytes à base de LiTFSI, cette observation est cohérente avec la littérature [20]. En effet, d'après les valeurs du Tableau VI.2, avec $LiNO_3$ 6,2 m, l'écart entre les maxima des pics est de 145 mV et 90 mV sur SS316L et nickel

respectivement. Pour LiTFSI 14,5 m, il s'élève à 332 mV et 169 mV sur SS316L et nickel et, pour $LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1 à 320 mV et 275 mV respectivement. Par conséquent, les propriétés des électrolytes comme LiTFSI et celui contenant du TEG influencent fortement la facilité des ions Li^+ à s'insérer et se désinsérer dans le matériau. Leur viscosité ainsi que l'encombrement stérique dû à $TFSI^-$ ou au TEG peuvent influencer ces mécanismes et donc créer des surtensions.

Tableau VI.2 *: Récapitulatif des données issues des voltampérométries cycliques présentées Figure VI.4.*

Electrolyte	Collecteur de courant	Potentiel du pic de désinsertion (V *vs.* AgCl/Ag)	Potentiel du pic d'insertion (V *vs.* AgCl/Ag)	Q_{des} ($mAh.g^{-1}$)	Q_{ins} ($mAh.g^{-1}$)	Efficacité coulombique (%)
$LiNO_3$ 6,2 m	SS316L sans pressage	0,364	0,219	154,6	146,5	94,7
	Ni avec pressage	0,348	0,258	126,2	118,2	93,7
LiTFSI 14,5 m	SS316L sans pressage	0,547	0,225	88,8	83,9	94,5
	Ni avec pressage	0,484	0,315	102,2	98,2	96,1
$LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1	SS316L sans pressage	0,521	0,201	139,9	136,7	97,7
	Ni avec pressage	0,488	0,213	151,2	125,4	82,9

La capacité pratique du matériau est de 94% en charge et 89% en décharge de la capacité théorique uniquement dans le cas de $LiNO_3$ 6,2 m. Avec les autres électrolytes, seulement 84 à 140 $mAh.g^{-1}$ ont été obtenus quel que soit le collecteur de courant ou le pressage de l'électrode. Malgré ces capacités plus faibles, l'efficacité coulombique est supérieure à 93% pour tous les échantillons sauf celui dans $LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1. Cela peut aussi provenir d'une erreur de calcul des capacités car cette valeur varie fortement selon le placement de la ligne de base lors de l'intégration du pic. La ligne de base est ici une droite entre les points de part et d'autre du pic à intégrer. Ceux-ci sont chois comme ceux étant dans une zone en potentiel dépourvue de phénomènes d'insertion et désinsertion de Li^+ dans le matériau.

Par conséquent, comme les électrodes enduites sur nickel permettent de limiter l'écart en potentiel entre les phénomènes d'insertion et désinsertion du Li^+ dans LFP, le nickel sera privilégié comme collecteur de courant pour les tests à courant constant de type GCPL. De plus, les électrodes enduites sur nickel présentent une meilleure adhésion au collecteur de courant que lors de l'utilisation de SS316L ce qui renforce ce choix. Les expériences menées ici permettent de mettre en lumière les différences entre deux collecteurs de courant utilisés sans pour autant déterminer l'origine de ces différences. Par conséquent, davantage de caractérisations comme du MEB, de l'XPS ou des mesures d'impédances sur ces derniers et sur les électrodes peuvent être intéressantes pour comprendre ces observations.

Face aux résultats prometteurs des voltampérométries cycliques, des mesures par GCPL sont en effet réalisées sur des électrodes enduites sur nickel dans ces trois électrolytes. Les courbes obtenues sont présentées Figure VI.5 et les valeurs des capacités et surtensions associées pour le premier et le vingtième cycles sont détaillées dans le Tableau VI.3.

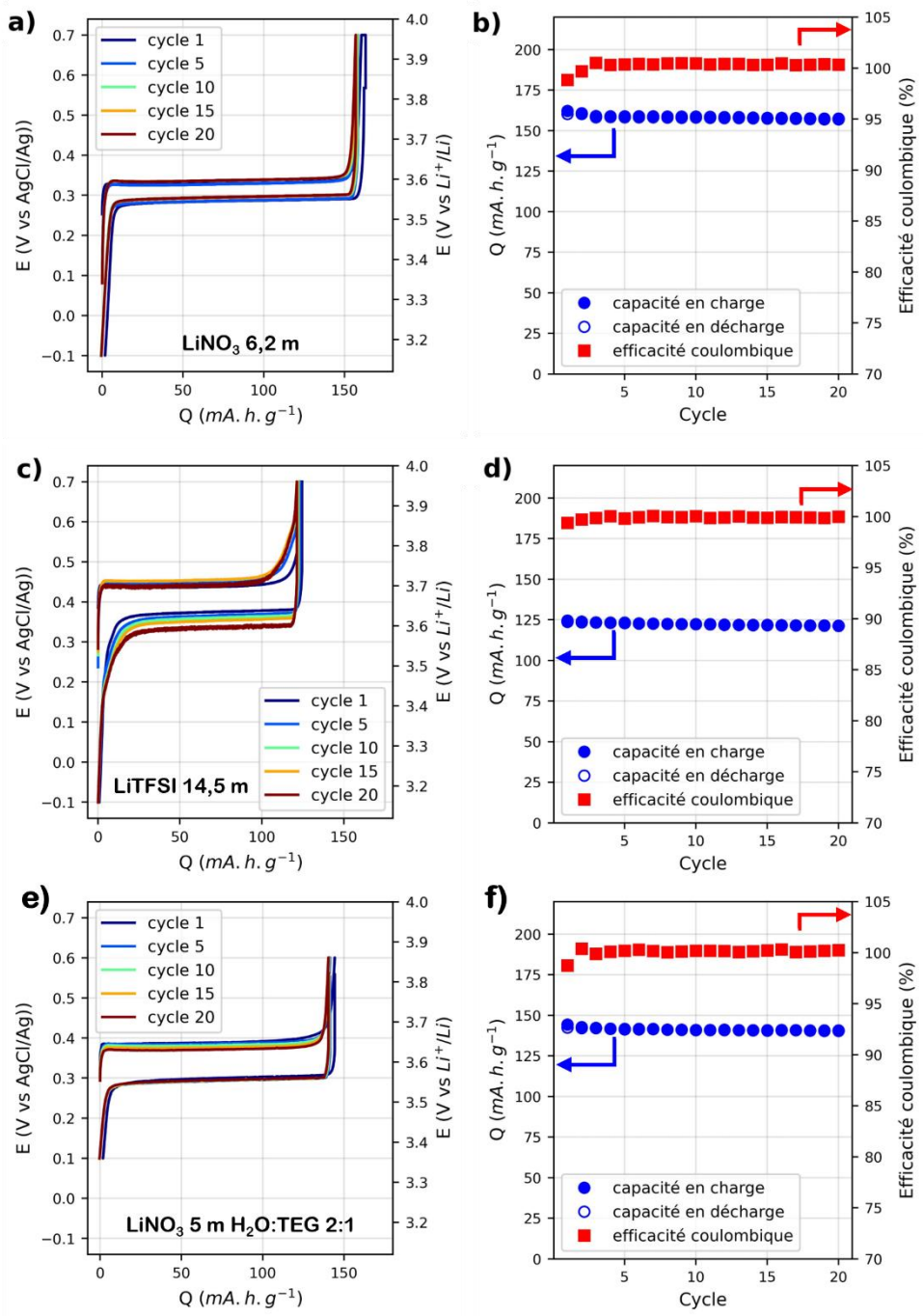


Figure VI.5 *: Cyclages galvanostatiques avec limite de potentiel (GCPL) à C/5 d'électrodes de LFP sur nickel avec pressage et évolution de la capacité et de l'efficacité coulombique en fonction du cycle respectivement pour a) et b) $LiNO_3$ 6,2 m, c) et d) LiTFSI 14,5 m et e) et f) $LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1.*

Selon l'électrolyte choisi, la surtension est différente. Pour $LiNO_3$ 6,2 m, elle évolue de 41 mV à 44 mV alors que, pour LiTFSI 14,5 m, elle augmente de 75 mV à 105 mV entre le premier et le 20e cycle. Pour l'électrolyte $LiNO_3$ 5 m contenant du TEG, cette surtension diminue progressivement au cours des cycles en passant de 88 mV à 78 mV. En plus d'avoir une surtension très faible, $LiNO_3$ 6,2 m est aussi l'électrolyte permettant d'avoir une capacité spécifique la plus proche de la capacité théorique. Quel que soit l'électrolyte choisi, l'efficacité coulombique est supérieure à 99,5% au second cycle. De plus, la capacité irréversible obtenue avec chacun des échantillons est très faible (inférieure à 2 $mAh.g^{-1}$)

ce qui confirme l'utilisation avantageuse du LFP dans un prototype aqueux, quel que soit le sel choisi et sa concentration. La rétention de capacité entre le 1er et le 20e cycle est supérieure à 97% pour les trois électrolytes. Une mauvaise tenue en cyclage du matériau enduit sur nickel avait cependant été soulignée lors d'une étude avec $LiNO_3$ 6,2 m [114]. La différence avec les travaux présentés ici peut être due à l'absence du pressage de l'électrode dans cette étude antérieure.

Tableau VI.3 *: Récapitulatif de l'évolution de la capacité spécifique et de la surtension au cours des cycles Figure VI.5.*

Electrolyte	Capacité spécifique en charge ($mAh.g^{-1}$)		Capacité spécifique en décharge ($mAh.g^{-1}$)		Surtension (mV)	
	1er cycle	20e cycle	1er cycle	20e cycle	1er cycle	20e cycle
$LiNO_3$ 6,2 m	162,2	157,9	160,4	157,5	41	44
LiTFSI 14,5 m	124,5	121,4	123,7	121,3	75	107
$LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1	144,2	140,4	142,4	140,7	88	78

En conclusion, une électrode positive de LFP peut cycler sans perte de performances sur au moins une vingtaine de cycles quelle que soit la composition de l'électrolyte d'étude. La bonne efficacité coulombique et la bonne tenue en cyclage sont rassurants pour la conception d'un prototype à base de ce matériau. Cependant, son potentiel se situe en plein centre des fenêtres de stabilité électrochimiques ce qui est un réel inconvénient si la densité d'énergie cherche à être maximisée. En effet cela implique d'avoir une différence de potentiel la plus grande possible entre les deux électrodes constituant l'accumulateur.

II.2. $LiMn_2O_4$

Bien que les résultats avec le LFP soient très prometteurs, pour la réalisation d'un prototype, l'utilisation d'une électrode positive de plus haut potentiel est intéressante pour délivrer une tension plus grande face à une même anode. Dans cette optique, une électrode de spinelle $LiMn_2O_4$ (matériau actif fourni par Sigma-Aldrich, grade batterie) a été formulée selon le même protocole et les mêmes ratios de matière sèche. En effet, son potentiel se situe à 4,1 V *vs.* Li^+/Li soit un potentiel supérieur de 0,6 V à celui du LFP. Il a été fortement utilisé dans la littérature notamment avec les électrolytes WiSE qui permettent son intégration dans un prototype [40,50,73,82,91,121,122]. Suite à l'étude réalisée sur LFP, un collecteur de courant en nickel est privilégié pour la suite de ce chapitre.

Des voltampérométries cycliques avec et sans pressage à 1t, pour approximativement une surface comprise entre 0,18 cm^2 et 0,27 cm^2, ont été réalisées et sont présentées pour les trois types d'électrolyte Figure VI.6. Les capacités mesurées ainsi que les potentiels des pics, notés respectivement pic 1 et pic 2 pour les pics à bas et haut potentiel, caractéristiques du LMO sont résumés dans le Tableau VI.4. En effet, l'insertion et désinsertion du cation Li^+ se fait en deux étapes conduisant à la présence de deux pics distincts en oxydation et en réduction. L'équation d'insertion et désinsertion de Li^+ dans le matériau s'exprime comme suit :

$$LiMn_2O_4 \leftrightarrow Li_{1-x}Mn_2O_4 + xLi^+ + xe^- \ (0 \leq x \leq 1) \qquad \text{(VI.17)}$$

Le phénomène redox à bas potentiel correspond à $0 \leq x \leq 0{,}5$ et celui à haut potentiel à $0{,}5 \leq x \leq 1$ [122]. Ils sont ici liés à deux environnements locaux différents c'est-à-dire les sites tétraédriques et octaédriques du lithium au sein du matériau [122].

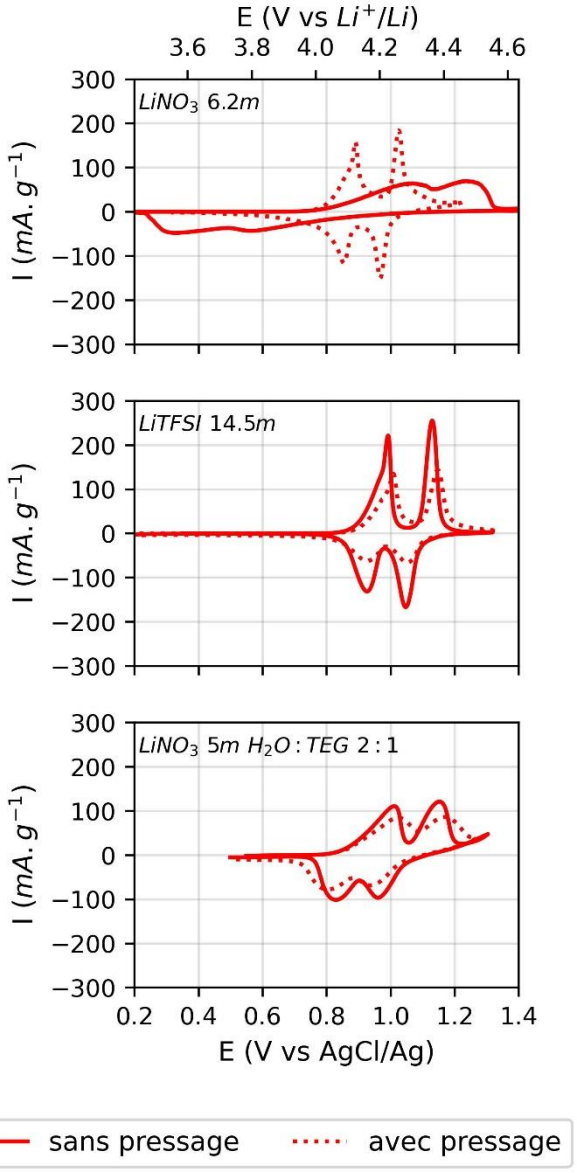


Figure VI.6 *: Voltampérométries cycliques des électrodes de LMO sur nickel non pressé (trait plein) et pressé (trait pointillés) dans $LiNO_3$ 6,2 m, LiTFSI 14,5 m et $LiNO_3$ 5 m dans un mélange H_2O:TEG 2:1 molaire à 0,05 $mV.s^{-1}$.*

Sur la Figure VI.6, l'impact du pressage est visible notamment pour l'électrode de LMO dans $LiNO_3$ 6,2 m. Il permet de limiter la surtension en recentrant les pics d'insertion et désinsertion du Li^+ autour du potentiel théorique du matériau. En effet, sans pressage, l'écart entre les pics d'insertion et désinsertion est d'environ 70 mV contre 5 mV maximum avec pressage. Ce phénomène ne semble pas aussi marqué avec LiTFSI 14,5 m ou avec $LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1.

Tableau VI.4 *: Récapitulatif des données issues des voltampérométries cycliques sur nickel présentées Figure VI.6 et des propriétés des électrodes associées.*

Electrolyte	Pressage à 1t	Potentiel du pic de désinsertion (V *vs.* AgCl/Ag)		Potentiel du pic d'insertion (V *vs.* AgCl/Ag)		Q_{des} (mAh.g^{-1})	Q_{ins} (mAh.g^{-1})	Efficacité coulombique (%)	Porosité (%)
		Pic 1	Pic 2	Pic 1	Pic 2				
$LiNO_3$ 6,2 m	sans	1,06	1,24	0,32	0,56	127,5	119,9	94,0	54
	avec	0,89	1,02	0,85	0,97	99,9	98,2	98,3	52
LiTFSI 14,5 m	sans	0,99	1,13	0,92	1,05	132,7	122,6	92,4	72
	avec	1,00	1,15	0,93	1,05	100,0	80,8	80,8	51
$LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1	sans	1,01	1,15	0,83	0,96	104,0	118,3	113,8	73
	avec	1,02	1,17	0,80	0,94	83,8	83,5	99,6	50

La capacité spécifique théorique du matériau est de 148 mAh.g^{-1}, calculée à partir de l'équation (I.2) et de la masse molaire de l'oxyde 180,8 g.mol^{-1}. A C/10, la capacité renseignée par le fournisseur est de 100 - 110 mAh.g^{-1}. Pour plusieurs échantillons, les valeurs de capacité obtenues expérimentalement sont supérieures à cette valeur mais cela n'est pas en contradictions avec les données du fournisseur. En effet, une capacité de 120-125 mAh.g^{-1} peut être attendue avec ce matériau [122]. Cependant, selon l'électrolyte d'étude, les valeurs de ces expériences peuvent être faussées par les bornes et la plage de points choisies pour les calculer car elles prennent en compte des réactions parasites comme le début du dégagement de dioxygène par exemple. Cette affirmation est notamment valable pour les électrolytes à base de $LiNO_3$ où la réaction d'oxydation de l'eau semble se produire vers 1,1 V (Figure VI.6 a) et c)). Malgré ces erreurs résiduelles du traitement de données, l'efficacité coulombique semble rester supérieure à 92% pour quatre échantillons. Le pressage semble impacter assez fortement la capacité de lithiation du matériau dans LiTFSI 14,5 m qui conduit dans ce cas précis à une faible efficacité coulombique de 80%. En observant la porosité associée (calculée avec $\rho_{LMO} = 4{,}4\ mg.cm^{-3}$ et donc $\rho_{théo\ LMO} = 4{,}173\ mg.cm^{-3}$), il semblerait que la variation de porosité n'impacte en rien la cinétique d'insertion des ions Li^+ dans les matériaux. En effet, pour une porosité proche, les valeurs des maximums des pics sont complètement différentes pour une porosité égale. Pour les autres échantillons, le pressage permet de diminuer de 20% la porosité mais cela a peu d'influence sur les potentiels associés. La baisse de porosité semble être en partie la cause d'une perte de capacité.

Pour comparer plus facilement les performances pouvant être attendues avec ce matériau, des tests à courant constant de type GCPL sur 15 cycles ont été faits sur des électrodes enduites sur nickel et pressées à 1t. Les courbes sont présentées Figure VI.7 et les valeurs de capacité et d'efficacité coulombique associées sont disponibles dans le Tableau VI.5.

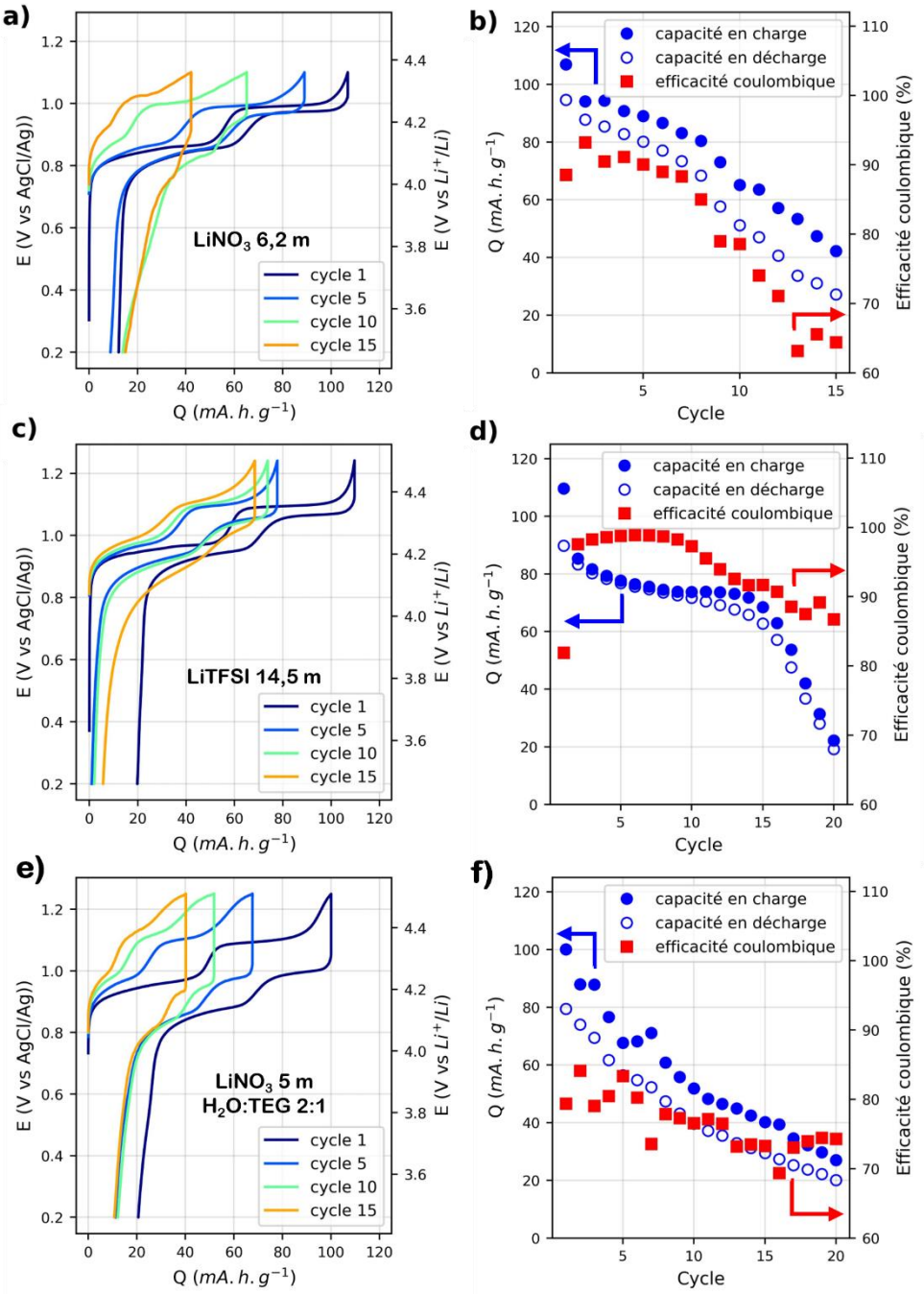


***Figure VI.7** : Cyclages galvanostatiques avec limite de potentiel (GCPL) à C/5 d'électrodes de LMO sur nickel avec pressage et évolution de la capacité et de l'efficacité coulombique en fonction du cycle respectivement pour a) et b) $LiNO_3$ 6,2 m, c) et d) LiTFSI 14,5 m et e) et f) $LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1.*

Des capacités de l'ordre de 100 à 105 $mAh.g^{-1}$ ont pu être obtenues pour les trois échantillons au premier cycle en charge et moins de 100 $mAh.g^{-1}$ en décharge ce qui est inférieur aux capacités attendues autour de 120 $mAh.g^{-1}$. Au premier cycle, la perte irréversible est de 12% pour $LiNO_3$ 6,2 m, 18% pour LiTFSI 14,5 m et 21% pour $LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1. Au bout de 15 cycles, la capacité récupérée est égale à 29% en décharge pour $LiNO_3$ 6,2 m montrant une faible rétention de capacité. De même pour $LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1, la rétention de capacité au cours du cyclage est inférieure à 40%

en décharge. De plus, avec le cyclage, la perte irréversible diminue à 27% pour cet électrolyte au 15e cycle. Pour LiTFSI, la rétention de capacité est supérieure à 69% en décharge et son irréversible a diminué jusqu'à 8%. Quel que soit l'électrolyte considéré, la surtension augmente progressivement avec le cyclage et les deux plateaux caractéristiques des phénomènes électrochimiques dans LMO sont de moins en moins bien marqués. La baisse drastique de capacité et, plus généralement, la diminution de performances avec le cyclage peut être dû à la dégradation de l'électrode. En effet, en solution aqueuse, il a été démontré que le cyclage en potentiel peut induire de la dissolution du manganèse [177].

Tableau VI.5 *: Récapitulatif de l'évolution de la capacité spécifique et de l'efficacité coulombique au cours des cycles de la Figure VI.7.*

Electrolyte	Capacité spécifique en charge ($mAh.g^{-1}$)		Capacité spécifique en décharge ($mAh.g^{-1}$)		Efficacité coulombique (%)	
	1er cycle	15e cycle	1er cycle	15e cycle	1er cycle	15e cycle
$LiNO_3$ 6,2 m	106,9	42,2	94,6	27,2	88,6	64,4
LiTFSI 14,5 m	109,7	68,4	89,8	62,8	81,9	91,7
$LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1	100,1	40,2	79,5	29,5	79,4	73,3

Dans ces conditions de test, LiTFSI 14,5 m est l'électrolyte permettant d'obtenir le moins de pertes de performances de l'électrode LMO. Cela peut s'expliquer notamment avec la Figure VI.6 où le dégagement de dioxygène résultat de l'oxydation de l'eau est présent sur la plage de potentiel utilisée pour les GCPL. Les fenêtres de stabilité électrochimique des électrolytes contenant du $LiNO_3$ étant plus restreintes, les réactions parasites de l'eau sont plus présentes et peuvent aussi accélérer la dégradation des électrodes.

III. L'électrode négative

Une électrode négative souvent utilisée dans la littérature est le $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) [91,96–98,121]. Cependant, ce matériau a un potentiel à 1,55 V *vs.* Li^+/Li ce qui est trop bas pour l'utiliser avec l'électrolyte $LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1 pour lequel la limite basse en potentiel de la fenêtre de stabilité est d'environ 1,9 V *vs.* Li^+/Li. Dans d'autres études, la phase de Chevrel de type Mo_6S_8 est un matériau récurrent à l'électrode négative qui permet d'obtenir des prototypes intéressants [40,50,73,178]. Son potentiel d'insertion de Li^+ se situe entre 2,8 et 1,7 V *vs.* Li^+/Li [179] ce qui le rend plus adapté pour la conception d'un prototype aqueux à base de $LiNO_3$ et TEG. Cependant, la borne basse de son fonctionnement est très proche de celui de la réduction de l'eau selon l'électrolyte choisi : 1,7 V *vs.* Li^+/Li pour LiTFSI 14,5 m, 2,05 V *vs.* Li^+/Li pour $LiNO_3$ 6,2 m et 1,9 V *vs.* Li^+/Li pour $LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1. Une capacité spécifique théorique de 124,6 $mAh.g^{-1}$ (calculée avec l'équation (I.2)) est attendue lors de l'insertion d'un maximum de 4 cations Li^+ dans ce matériau [180]. Des électrodes à base de TiS_2 ont aussi été utilisées en électrolyte aqueux [20,181,182] pour leur potentiel d'insertion et désinsertion de Li^+ à 2,1 V *vs.* Li^+/Li. Cependant, il a déjà été démontré que ce matériau présentait une forte perte de capacité lors de son utilisation avec $LiNO_3$ 1 m en système complet [181]. La valeur de fenêtre de stabilité étant faiblement dépendante de la concentration en $LiNO_3$, utiliser ce matériau avec

ce type d'électrolyte n'est pas judicieux. Avec l'utilisation du TEG, les potentiels atteints pour la limite en réduction ne sont pas aussi bas que ceux avec LiTFSI 20 m présageant aussi des difficultés à utiliser ce matériau dans cet électrolyte.

Dans cette étude, une anode de haut potentiel sera recherchée notamment un matériau avec un potentiel supérieur à 2,1 V pour pouvoir être utilisé avec l'électrolyte à base de TEG.

III.1. $\underline{Mo_6S_8}$

Comme présenté précédemment, Mo_6S_8 semble être un matériau d'électrode négative adapté à la fenêtre de stabilité des électrolytes étudiés. Des électrodes de même formulation que celles de LFP et LMO, soit avec 92% de matière active, ont été préparées avec la poudre de Mo_6S_8 fournie par NEI Corporation. Des voltampérométries cycliques ont été réalisées pour observer les processus d'insertion et désinsertion au sein de ce matériau pour les trois électrolytes d'intérêts. Les résultats sont présentés Figure VI.8 avec le détail des capacités et des potentiels des différents pics résumés dans le Tableau VI.6. L'efficacité coulombique pour une électrode négative *Eff.*- est exprimée selon l'équation :

$$Eff_{-} = \frac{Q_{des}}{Q_{ins}} \times 100 \qquad \text{(VI.18)}$$

Tableau VI.6 *: Récapitulatif des données issues des voltampérométries cycliques présentées Figure VI.8.*

Electrolyte	Potentiel du pic de désinsertion (V *vs.* AgCl/Ag)		Potentiel du pic d'insertion (V *vs.* AgCl/Ag)		Q_{des} (mAh.g^{-1})	Q_{ins} (mAh.g^{-1})	Efficacité coulombique (%)
	Pic 1	Pic 2	Pic 1	Pic 2			
$LiNO_3$ 6,2 m	/	-0,67	/	-0,68	15,3	13,8	111
LiTFSI 14,5 m	-0,91	-0,55	-0,97	-0,59	41,3	103,9	40
$LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1	-0,94	-0,59	-1,08	-0,66	49,5	39,7	125

Deux processus électrochimiques sont attendus avec ce matériau. Par conséquent, deux pics en voltampérométrie cyclique [40,50] ou deux plateaux en GCPL [40,50,73,180] sont observables entre 1,7 et 2,8 V vs. Li^+/Li. D'après les travaux de Yu *et al.*, le plateau de plus haut potentiel est dû à la première transition de phase lors de l'insertion d'un Li^+ alors que le second est le résultat de l'insertion des trois autres Li^+ dans la structure engendrant trois modifications de structure au cours de ce processus [180]. Sur la Figure VI.8, seulement un pic est visible pour $LiNO_3$ 6,2 m indiquant que le dégagement de dihydrogène a lieu avant le second processus d'insertion et désinsertion des ions Li^+ au sein du matériau actif. Cela conduit ainsi à une faible capacité spécifique. La mesure de celle-ci par intégration du pic est assez délicate quel que soit l'électrolyte. En effet, le dégagement de dihydrogène commence à se produire lors du second pic d'insertion aux alentours de -1,0 V *vs.* AgCl/Ag. Par conséquent, les valeurs de capacités répertoriées sont très souvent surestimées lors de la désinsertion des ions dans le matériau (en charge) et doivent être considérées avec précaution. Pour l'électrolyte à base de TEG, le second processus d'insertion et désinsertion des ions Li^+ au sein du matériau actif se produit à un potentiel très proche de celui du dégagement de dihydrogène. Cela laisse présager des problèmes de

tenue en cyclage de ce matériau avec cet électrolyte. Il est intéressant de remarquer que le dégagement de dihydrogène se produit à un potentiel moins bas que ce qui avait pu être mesuré lors de l'évaluation des fenêtres de stabilité. En effet, l'étude de l'oxydation ou de la réduction dues à l'électrolyte sont différentes selon la surface de l'électrode. Dans le cas d'un substrat se rapprochant fortement de celui d'une électrode de batterie, une diminution de la stabilité en oxydation a été notée par Homann *et al.* sur une électrode de carbone avec une haute surface spécifique [183]. Un phénomène similaire est donc observé ici sur les électrodes à base de Mo_6S_8.
De plus, les phénomènes d'insertion et désinsertion dans ce matériaux se font pour $4Li^+$ [180] et la capacité ainsi attendue est de 124,58 $mAh.g^{-1}$. Cette valeur est très loin d'être atteinte quel que soit l'électrolyte considéré.

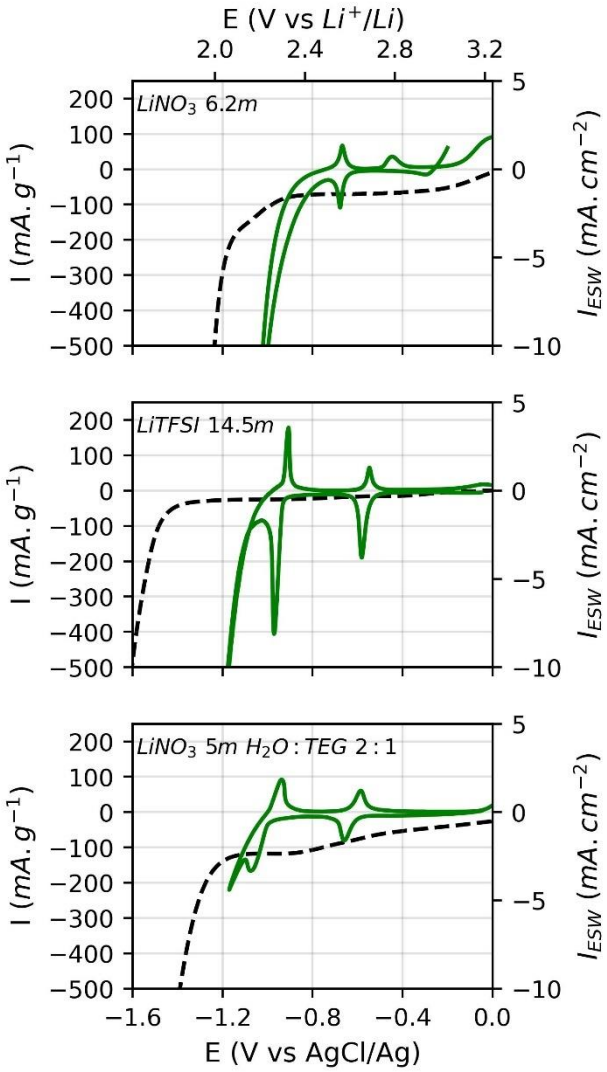


Figure VI.8 *: Voltampérométries cycliques des électrodes de Mo_6S_8 sur nickel pressé dans $LiNO_3$ 6,2 m, LiTFSI 14,5 m et $LiNO_3$ 5 m dans un mélange H_2O:TEG 2:1 molaire à 0,05 $mV.s^{-1}$.*

De manière analogue aux électrodes positives testée en II, des mesures à courant constant par GCPL ont été réalisées pour vérifier les affirmations faites avec les voltampérométries cycliques. Cependant, les premiers essais de ces programmes électrochimiques ont été réalisés avec LiTFSI 14,5 m et ont été infructueux. En effet, en faisant varier la borne basse en potentiel, une décharge infinie avait lieu rendant le cyclage à C/5 difficile pour l'électrolyte de référence. Ce phénomène est lié à un dégagement de dihydrogène continu empêchant l'insertion complète des ions Li^+ dans le matériau. Par

conséquent, ces mesures ont été abandonnées au profit de la recherche d'une électrode négative de plus haut potentiel. Un exemple de courbe obtenue avec LiTFSI 14,5 m est présenté en annexe Figure A.VI.6.

III.2. Poly(N-n-hexyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic)imide (PTCI)

Pour avoir une électrode négative fonctionnelle, le potentiel de fonctionnement de cette dernière doit être éloigné du potentiel de dégagement de dihydrogène de l'électrolyte de référence, LiTFSI 14,5 m, et de celui d'intérêt, $LiNO_3$ 5 m dans H_2O:TEG 2:1. Le matériau actif choisi ne doit donc pas avoir un potentiel inférieur à 2,0 V *vs.* Li^+/Li contrairement à Mo_6S_8 déjà testé. Pour cela, des matériaux organiques classiquement utilisés comme matériau d'électrode positive d'accumulateur peuvent être sélectionnés pour fonctionner comme électrode négative dans le système aqueux développé ici. Par exemple, les polyimides aromatiques ont des potentiels moyens proches de 2,5 V *vs.* Li^+/Li. Les dérivés du diimide de 3,4,9,10-perylenetetracarboxylique (PTCDA) sont notamment intéressants de ce point de vue. Ils ont ainsi déjà été utilisés dans des prototypes aqueux [50]. Il s'agit d'un composé actif étudié et synthétisé au sein du laboratoire. La synthèse du poly(N-n-hexyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic)imide (PTCI) a été réalisée à partir du PTCDA par Iordache *et al*. [184]. Ce matériau actif a été testé à la fois en milieu organique [184] et en milieu aqueux sous forme de preuves de concepts à l'échelle laboratoire. Pour cette raison, ce matériau a été ciblé comme matériau actif d'électrode négative. La formule du matériau et sa formule lithiée sont explicitées Figure VI.9 [184].

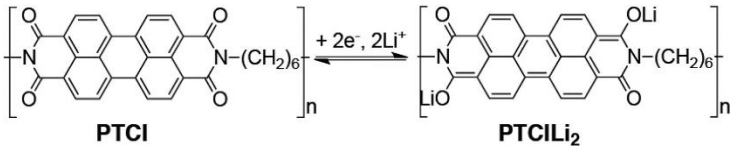


***Figure VI.9** : Formule chimique de la molécule de PTCI lors des phénomènes d'insertion et désinsertion de Li^+ (extraite de [183])*

En milieu organique avec $LiPF_6$ 1 M dans EC:DMC:EMC = 1:1:1 (vol) à 0,01 $mV.s^{-1}$, Iordache *et al.* ont pu obtenir des phénomènes de lithiation à des potentiels proche de 2,42 V, 2,25 V et 2,0 V en demi-pile face au lithium métal [184]. La délithiation se produit à 2,53 V. En réalisant des courbes de charge décharge en demi-pile avec ce matériau à C/10, une capacité d'environ 75 $mAh.g^{-1}$ a été mesurée soit 66% de la capacité théorique (113 $mAh.g^{-1}$). La baisse de capacité à 69 $mAh.g^{-1}$ après 40 cycles a été attribuée dans leurs travaux à la dissolution des énolates de lithium, résidus de PTCDA [184].

Dans les travaux de Iordache *et al.*, l'électrode formulée est composée de 40% de matière active, 40% de conducteur électronique et 20% de liant. Or, pour les électrodes présentées dans ce chapitre, un fort taux de matière active dans les électrodes est recherché. En effet, cette augmentation permet de viser un prototype avec une plus haute densité d'énergie en augmentant le grammage ($mg.cm^{-2}$). La formulation d'électrodes visées dans ce chapitre présente donc un plus haut taux de matière active que dans la publication de Iordache *et al.* [184]. Les proportions ici sont 60/30/5/5 avec 60% de matière active, 30% de conducteur électronique et 5% de CMC et SBR. La composition des électrodes présentées en II et III.1 (à savoir 92/4/2/2) ne peut pas être utilisée. En effet, augmenter la quantité de conducteur électronique au sein de l'électrode à 30% est indispensable lors de l'utilisation de matériaux organiques comme matériaux actifs pour garantir une bonne conductivité électronique [184].

Des voltampérométries cycliques ont donc été réalisées à deux vitesses de balayage en potentiel et sont présentées Figure VI.10 pour les trois électrolytes d'étude. Les données associées, comme la

capacité lors de l'insertion et la désinsertion des ions Li^+ dans le matériau, sont résumées dans le Tableau VI.7.

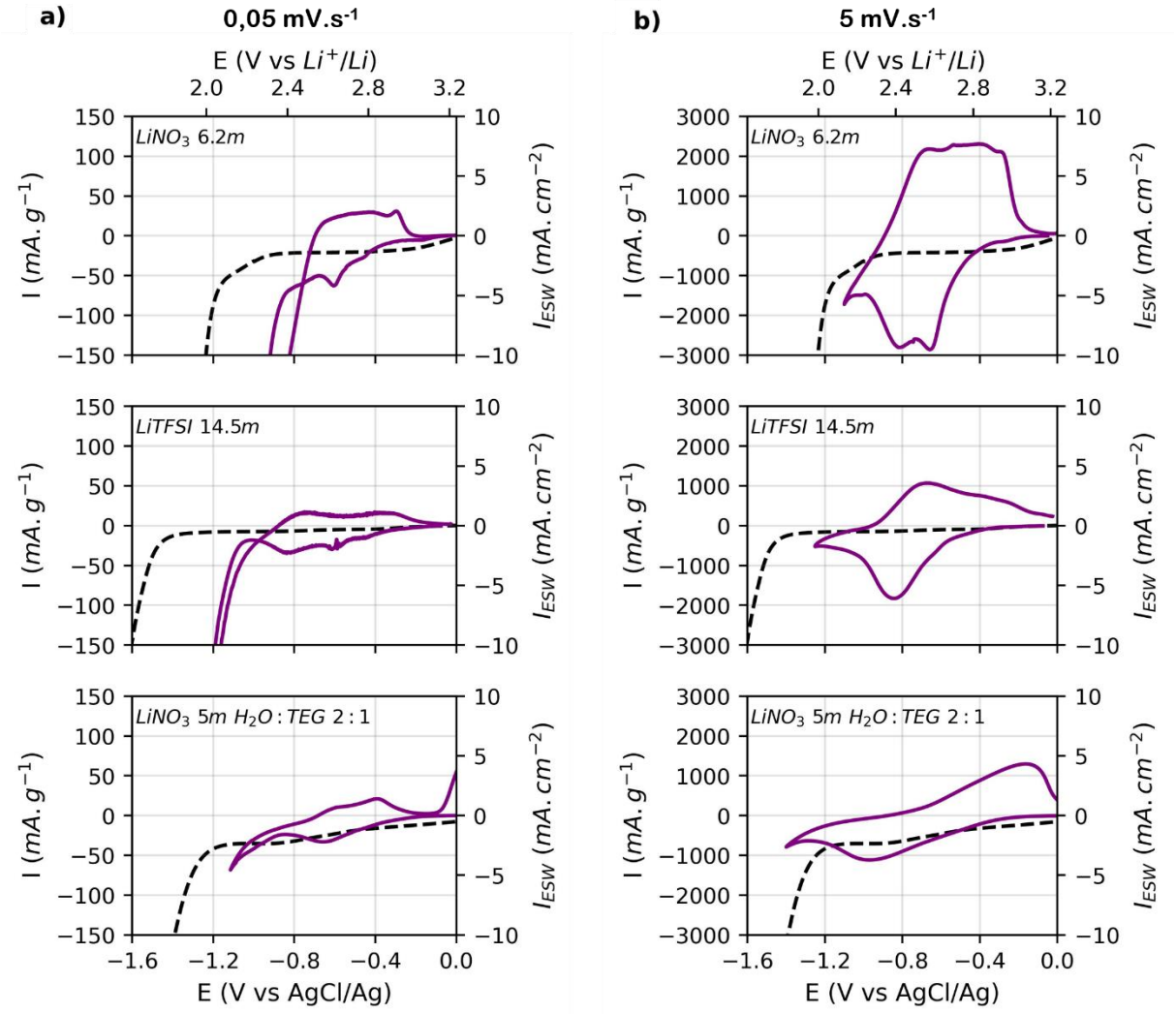


Figure VI.10 *: : Voltampérométries cycliques des électrodes de PTCI sur nickel pressé dans $LiNO_3$ 6,2 m, LiTFSI 14,5 m et $LiNO_3$ 5 m dans un mélange H_2O:TEG 2:1 molaire a) à 0,05 mV.s^{-1} et b) à 5 mV.s^{-1}.*

Les valeurs de capacité calculées dépendent très fortement de la gamme de points sélectionnée et de la ligne de base associée. A 0,05 mV.s^{-1} pour $LiNO_3$ 6,2 m, le pic d'insertion des ions Li^+, en réduction, est assez peu défini ce qui rend difficile l'intégration de la courbe. Cela a conduit ici à une différence d'un facteur 10 entre les processus électrochimiques d'insertion et désinsertion. Bien que pour LiTFSI 14,5 m et $LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1 les pics soient plus visibles, les capacités calculées pour la désinsertion sont systématiquement supérieures à celles pour l'insertion. Les capacités lors de l'insertion des ions Li^+ devraient être surestimées à cause du dégagement de dihydrogène se produisant parfois dès 2,4 V *vs.* Li^+/Li sur l'électrode d'étude. Face à l'incohérence des mesures obtenues, l'estimation de l'efficacité coulombique n'a pas été faite.

Tableau VI.7 *: Récapitulatif des données issues des voltampérométries cycliques présentées Figure VI.10.*

Electrolyte	Vitesse de balayage ($mV.s^{-1}$)	Q_{des} ($mAh.g^{-1}$)	Q_{ins} ($mAh.g^{-1}$)
$LiNO_3$ 6,2 m	0,05	93,9	9,8
	5	95,4	33,3
LiTFSI 14,5 m	0,05	64,4	40,8
	5	27,4	25,7
$LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1	0,05	42,1	22,6
	5	31,6	17,8

L'augmentation de la vitesse de cyclage semble diminuer les capacités mesurées pour tous les électrolytes sauf avec $LiNO_3$ 6,2 m. Cela est dû à la disparition de pics de lithiation et délithiation lors du passage à 5 mV/s pour les électrolytes LiTFSI 14,5 m et $LiNO_3$ 5 m avec H_2O:TEG 2:1 alors qu'avec $LiNO_3$ 6,2 m, plusieurs pics persistent. Cela est probablement dû à la cinétique de lithiation du matériau très lente et qui ne se fait que partiellement à une vitesse de balayage trop élevée. De plus, la difficulté des ions Li^+ à s'insérer et se désinsérer dans le matériau dans les électrolytes plus visqueux peut aussi être un facteur à prendre en compte. Ce phénomène semble aller de pair avec un étalement en potentiel, et donc avec une augmentation de la surtension, notamment pour $LiNO_3$ 5 m avec H_2O:TEG 2:1. Une observation similaire avait déjà été faite avec le LFP.

Pour évaluer la tenue en cyclage de ces électrodes, des mesures à courant constant par GCPL ont été réalisées. Les résultats sont présentés Figure VI.11. Contrairement aux autres électrodes, une même densité de courant a été fixée car, expérimentalement, la masse de l'électrode utilisée était mesurée avec trop d'incertitudes. Cela peut s'expliquer par un grammage des électrode plus faible (proche de 1-2 $mg.cm^{-2}$ contre 3-5 $mg.cm^{-2}$ pour les électrodes de LFP ou LMO et 3 $mg.cm^{-2}$ pour les électrodes de Mo_6S_8). Cette variation due à la composition de l'électrode implique de peser de faibles masses pour des surfaces de 0,25 cm^2 et donc d'avoir besoin d'une balance précise au microgramme près. La masse du collecteur de courant est estimée lors de la découpe de l'électrode et une variation faible sur cette mesure peut induire de grosses différences d'estimation de la masse d'électrode. Des erreurs peuvent donc être facilement faites sur le courant calculé pour imposer un régime C/5 pour la réalisation des GCPL. Pour éviter de travailler avec des régimes trop différents, dans cette étude, le courant a été fixé à 12 µA, estimé comme une valeur proche pour avoir un régime C/5. Après calcul avec les masses réelles des électrodes (obtenues seulement après GCPL), ce courant équivaut ainsi à une décharge en 2,3 h pour $LiNO_3$ 6,2 m, en 2,9 h pour LiTFSI 14,5 m et en 3 h pour $LiNO_3$ 5 m avec H_2O:TEG 2:1. Or ici, le matériau organique présente une mauvaise conductivité électronique, ce qui veut dire que plus le régime de cyclage est lent, plus la capacité récupérée pourra être grande. Malheureusement, en travaillant en électrolyte aqueux, plus le régime est lent, plus l'eau a le temps de réagir aux électrodes et ainsi faire des réactions parasites. Pour ce matériau actif, le choix du régime est donc délicat si de bonnes performances sont recherchées.

Les valeurs de capacités, d'efficacité coulombique et de l'irréversible au 1er cycle sont renseignés dans le Tableau VI.8.

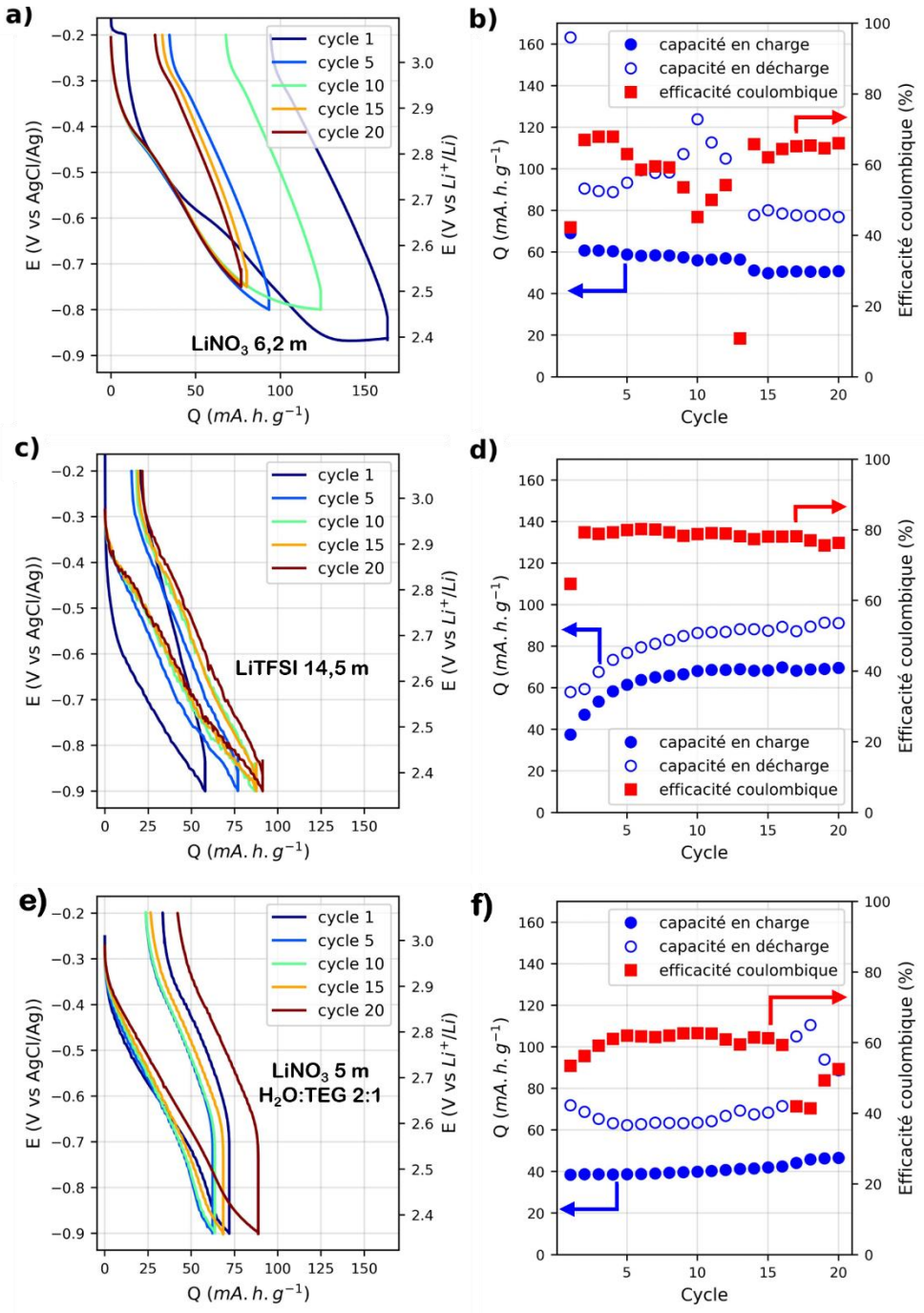


Figure VI.11 *: Cyclages galvanostatiques avec limite de potentiel (GCPL) à 12 µA d'électrodes de PTCI sur nickel avec pressage et évolution de la capacité et de l'efficacité coulombique en fonction du cycle respectivement pour a) et b) $LiNO_3$ 6,2 m, c) et d) LiTFSI 14,5 m et e) et f) $LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1.*

Sur la Figure VI.11 a), avec $LiNO_3$ 6,2 m, la borne de tension basse a été adaptée lors de l'acquisition car, selon les cycles, le dégagement de dihydrogène conduit à une décharge parfois deux fois plus longue que prévu. Initialement le cyclage est fait entre -0,2 et -0,9 V *vs.* AgCl/Ag puis s'est terminé au 20^{e} cycle entre -0,2 et -0,75 V *vs.* AgCl/Ag. Le moment des changements de valeurs de la borne basse en potentiel peut se voir lors de l'augmentation non négligeable de la capacité de décharge au-delà de 100 mAh.g^{-1}. Cette modification du programme in-situ n'a été réalisée que pour cet

échantillon avec la fenêtre de stabilité la plus restreinte. Malgré cela, l'irréversible entre le 1er et le 20e cycle a pu être réduite par trois et l'efficacité coulombique maintenue proche de 65% sur les derniers cycles. Au 20e cycle, 68% de la capacité théorique du matériau peut être récupérée en décharge (insertion des ions Li^+) et 45% en charge.

Tableau VI.8 *: Récapitulatif de l'évolution de la capacité spécifique, de l'efficacité coulombique et de l'irréversible au cours des cycles de la Figure VI.11.*

Electrolyte	Capacité spécifique en charge ($mAh.g^{-1}$)		Capacité spécifique en décharge ($mAh.g^{-1}$)		Efficacité coulombique (%)		Irréversible ($mAh.g^{-1}$) au 1er cycle
	1er cycle	20e cycle	1er cycle	20e cycle	1er cycle	20e cycle	
$LiNO_3$ 6,2 m	69,1	50,8	163,3	76,9	42,3	66,1	94,2
LiTFSI 14,5 m	37,5	69,6	57,9	91,2	64,7	76,3	20,4
$LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1	38,5	46,6	71,9	88,7	53,5	52,5	33,4

Avec LiTFSI 14,5 m, une augmentation progressive de la capacité en charge comme en décharge se produit au cours du cyclage sans que l'irréversible n'augmente. L'efficacité coulombique se maintient ensuite proche de 75%. Au 20e cycle, en décharge, 80% de la capacité théorique est récupérée contre 62% en charge. Ces performances satisfaisantes sont possiblement dues à la limite de réduction de l'eau dans cette configuration. En effet, elle est suffisamment basse pour que le dégagement de dihydrogène ne se produise pas ou très peu pendant la lithiation et la délithiation du matériau. De plus, la formation d'une couche de passivation semble possible à cause de l'augmentation de la capacité au cours du cyclage.

Avec $LiNO_3$ 5 m avec H_2O:TEG 2:1, entre le 1er et le 15e cycle, la capacité de décharge oscille entre 55 et 75 $mAh.g^{-1}$ puis augmente jusqu'à 88,7 $mAh.g^{-1}$, soit 78% de la capacité théorique du matériau. Cependant, la perte irréversible augmente aussi de 10 $mAh.g^{-1}$ et représente 47% de la capacité de décharge au 20e cycle. Le maximum d'efficacité coulombique est à 63% au 10e cycle et est de 53% environ au bout du 20e cycle.

En conclusion, le PTCI cycle sur 20 cycles dans les électrolytes aqueux d'études et notamment dans LiTFSI 14,5 m et $LiNO_3$ 5 m avec H_2O:TEG 2:1. Son utilisation avec $LiNO_3$ 6,2 m semble peu judicieuse. L'utilisation du PTCI peut donc être envisagée pour réaliser deux prototypes, celui de référence avec LiTFSI 14,5 m et celui d'étude contenant $LiNO_3$ 5 m avec H_2O:TEG 2:1.

Quel que soit l'électrolyte, les efficacités coulombiques sont très faibles et seront très certainement pénalisantes. En effet, c'est un bon indicateur de la durée de vie de la batterie. Plus elle s'approche de 100% plus la batterie pourra cycler longtemps [185].

IV. Conclusion sur la sélection des électrodes pour un prototype

Le but de ce chapitre était d'identifier les matériaux actifs pouvant être intéressants pour la conception d'un prototype. Concernant le collecteur de courant, le nickel s'est imposé par rapport à l'acier inoxydable pour la meilleure adhésion des électrodes réalisées et pour l'absence de réactions

redox sur ce matériau. Pour les matériaux actifs d'électrode testés dans ce chapitre, un récapitulatif des voltampérométries cycliques obtenues à 0,05 $mV.s^{-1}$ est disponible Figure VI.12. Le LFP, le LMO, Mo_6S_8 et PTCI ont été testés pour valider la présence de phénomènes d'insertion et désinsertion dans les matériaux actifs. Le Mo_6S_8 a été le seul à ne pas pouvoir être utilisé pour des cyclages galvanostatiques à cause du dégagement de dihydrogène trop proche des pics du matériau quel que soit l'électrolyte considéré.

Les résultats pour chacun des matériaux testés en cyclage à courant constant de type GCPL est résumé dans le Tableau VI.9.

Tableau VI.9 *: Récapitulatif des performances des différents matériaux testés en cyclage galvanostatique*

Matériau actif	Electrolytes pouvant être utilisés	Capacité initiale (% de la capacité théorique)	Rétention de capacité (%)	Irréversible au premier cycle (%)
LFP	Tous	74 – 97 selon l'électrolyte	97	-
LMO	Tous	67 – 92 selon l'électrolyte	40 – 62 selon l'électrolyte	≈15 (charge)
PTCI	LiTFSI 14,5 m et $LiNO_3$ 5 m avec H_2O:TEG 2:1	75 – 80 selon l'électrolyte	> 100	≈35 – 46 (décharge) selon l'électrolyte

Afin de réaliser un prototype d'accumulateur avec un électrolyte à base d'eau à partir de cette étude, deux matériaux sont possibles pour l'électrode positive. Le LFP présente l'avantage d'avoir une grande stabilité en cyclage et une capacité atteinte très proche de la capacité théorique. Pour LMO, le matériau semble fortement se dégrader avec le cyclage mais son utilisation permettrait d'avoir un accumulateur qui délivre une tension plus grande. Le PTCI est une anode adéquate bien que l'irréversible obtenue avec ce matériau soit grande. Dans un premier temps, pour une preuve de concept, un prototype composé de LFP et PTCI serait le plus judicieux pour espérer avoir un accumulateur pouvant réaliser plus de 20 cycles sans une baisse des performances marquée. Ce prototype pourrait être réalisable avec $LiNO_3$ seul mais les mauvaises performances de PTCI dans cet électrolyte à cause du dégagement de dihydrogène le rendraient peu intéressant. Par conséquent, l'électrolyte à base de TEG est le plus intéressant à utiliser.

Les résultats dans cette partie sont loin des performances obtenues dans la littérature. La première raison à cela est l'utilisation d'un électrolyte bas coût à base de $LiNO_3$. Peu de prototypes à base de ce sel sont aussi stables en cyclage que ceux basés sur LiTFSI 21 m. Ici, la référence en LiTFSI n'est pas réalisée à aussi forte concentration conduisant aussi à limiter la fenêtre de stabilité de l'électrolyte donc à augmenter la réactivité de l'eau mais aussi à limiter les matériaux actifs pouvant être utilisés. Il reste encore des améliorations à fournir à cette étude et d'autres matériaux possibles à tester pour concevoir un prototype bas coût qui puisse concurrencer ceux de l'état de l'art.

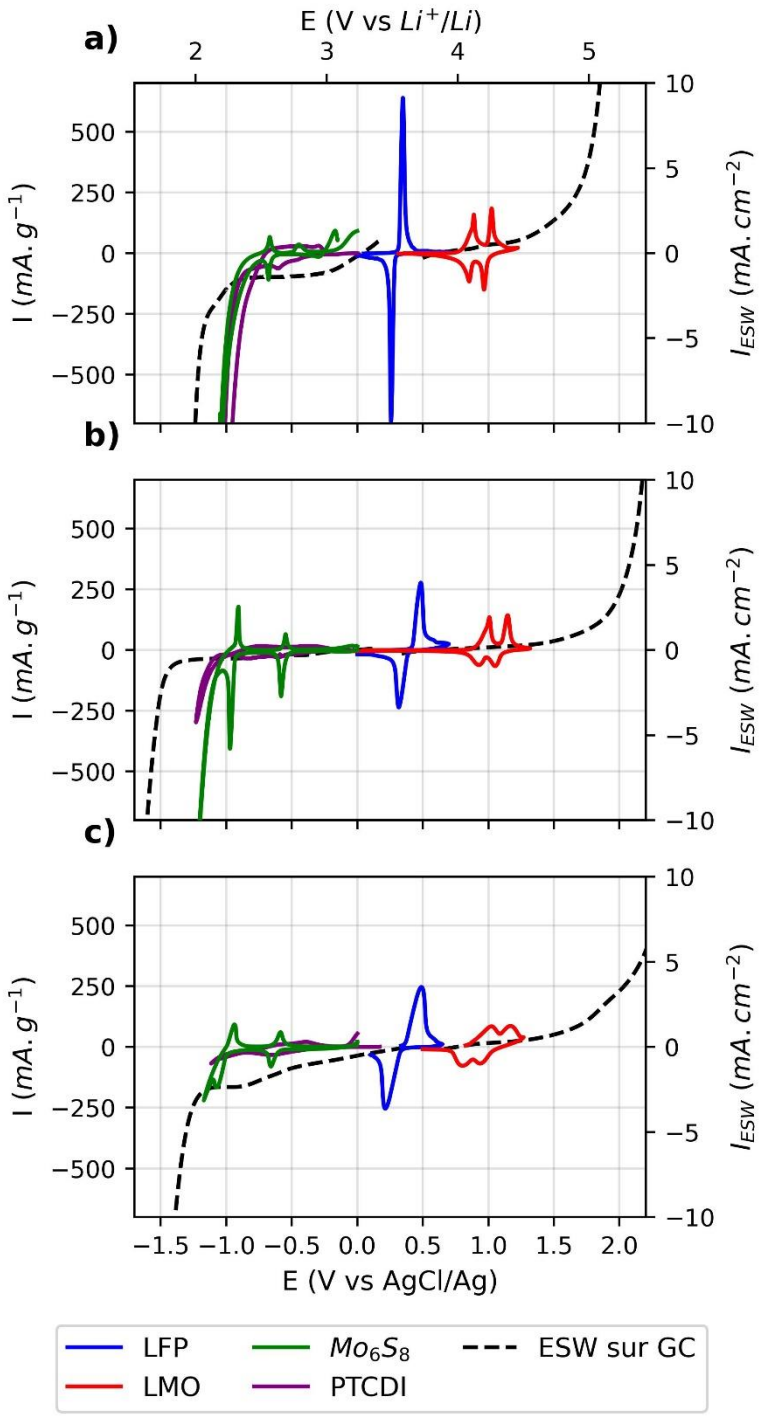


Figure VI.12 *: Récapitulatif des voltampérométries cycliques à 0,05 mV.s^{-1} présentées au cours du chapitre pour les trois électrolytes d'étude a) $LiNO_3$ 6,2 m, b) LiTFSI 14,5 m et c) $LiNO_3$ 5 m H_2O:TEG 2:1 pour des électrodes enduites sur nickel et pressées de LFP (bleu), LMO (rouge), Mo_6S_8 (vert) et PTCI (violet). Pour rappel, la fenêtre de stabilité électrochimique sur carbone vitreux (GC) est rappelée en pointillés noirs.*

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'explorer les possibilités de formulation d'un électrolyte aqueux bas coût à large fenêtre de stabilité dans l'idée de l'utiliser pour réaliser un accumulateur. Le sel bas coût et non fluoré qui a été choisi dans ce manuscrit est le nitrate de lithium ($LiNO_3$) impliquant de se concentrer dans un premier temps sur la technologie Li-ion. Un électrolyte et des matériaux actifs pouvant constituer un futur prototype ont pu être sélectionnés suite à ces travaux.

Tout d'abord, l'absence de consensus dans l'état de l'art sur le protocole de mesure et de quantification de la fenêtre de stabilité électrochimique a conduit à un premier challenge. L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux sur cette fenêtre comme la nature de l'électrode de travail, la vitesse de balayage ou le nombre de cycles lors de la mesure par voltampérométrie cyclique a été soulignée. Chacun de ces facteurs a ainsi été fixé de la manière la plus adéquate au cas d'étude de ce manuscrit. Plusieurs critères pour définir le début de l'oxydation et de la réduction de l'eau ont été sélectionnés. L'utilisation de données collectées sur des piles boutons organiques a notamment conduit à désigner la densité de courant ± 0,5 $mA.cm^{-2}$ comme valeur adéquate (seuil) à la vitesse de balayage de 20 $mV.s^{-1}$ choisie pour l'étude. La méthode des tangentes utilisée en parallèle de ce critère permet de pouvoir se comparer à la littérature.

Suite à la mise en œuvre de cette procédure expérimentale, l'étape suivante a été de caractériser et comprendre les limites du sel choisi par rapport au sel de référence de la littérature, le bis(trifluoromethanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI). Cette comparaison en fonction de la concentration des deux sels a mis en avant l'impact de la composition d'un électrolyte aqueux sur ses performances électrochimiques. Grace à la combinaison de nombreuses techniques de caractérisation,

le transport ionique et l'environnement des molécules d'eau a pu être sondé au regard de leur structure sur une grande gamme de concentrations. Des différences notables entre les deux sels ont été mises en avant. L'électrolyte à base de LiTFSI voit sa structure évoluer très fortement avec l'augmentation de la concentration en sel diminuant sa conduction ionique et augmentant sa viscosité au profit d'une amélioration de la fenêtre de stabilité par rupture du réseau de liaisons hydrogène entre molécules d'eau. $LiNO_3$ ne présente pas de telles caractéristiques. L'ajout de sel en grande concentration conduit à la formation de paires d'ions, ayant peu d'impact sur l'environnement des molécules d'eau. Ainsi quelle que soit la concentration choisie, un électrolyte à base de ce sel conserve une forte conductivité ionique et une fenêtre de stabilité constante et plus restreinte que celle de LiTFSI.

L'identification des limitations à l'utilisation de $LiNO_3$ en surconcentré a conduit à explorer plusieurs voies d'amélioration de cet électrolyte. La première idée a été de mélanger $LiNO_3$ et LiTFSI en solution. Cette association a pour principal effet de bouleverser la structure formée par LiTFSI lors de l'ajout d'ions NO_3^-. Par rapport à un électrolyte composé de $LiNO_3$ seul, un électrolyte à base de ce mélange de sel présente une fenêtre de stabilité inchangée qui est plus faible que celle obtenue avec LiTFSI. De plus, la conductivité ionique est très proche de celle des électrolytes de LiTFSI. Les inconvénients des deux sels ont été obtenus sans qu'il existe d'avantages à utiliser cet électrolyte bi-sel. Une autre voie a aussi été étudiée avec l'ajout d'une molécule organique sélectionnée pour que son comportement s'approche le plus d'un diluant pour un électrolyte à base de $LiNO_3$. Six molécules ont été incorporées à l'électrolyte et analysées avec la même méthode multi-caractérisations. Cela a permis de comprendre l'impact du diluant sur les propriétés physicochimiques et électrochimiques de la solution en comparaison avec un électrolyte contenant la même teneur en sel dans de l'eau pure. Ainsi, le triéthylène glycol a été retenu pour sa capacité à augmenter de 600 mV la fenêtre de stabilité, lorsqu'il est utilisé en ratio H_2O:diluant 2:1 molaire, par rapport à une solution composée à 100% d'eau. Bien que son ajout induise une division par 50 de la conductivité ionique (mais comparable à celle d'un électrolyte organique) et une multiplication par 150 de la viscosité de l'électrolyte, il présente l'avantage d'être non toxique et ininflammable.

Enfin, cet électrolyte bas coût amélioré a été choisi pour être intégré en prototype pour comparer ses performances à celles de LiTFSI et de $LiNO_3$ seuls en solution. Pour cela, plusieurs matériaux actifs ont été testés en cellule trois électrodes dans chacun de ces électrolytes et cyclées sur plus de 15 cycles. $LiFePO_4$ (LFP) et $LiMn_2O_4$ (LMO) sont deux matériaux d'électrodes positives ayant pu cycler. Cependant, les performances des électrodes à base de LMO se dégradent sensiblement plus vite que celles obtenues avec LFP qui présentent une rétention de capacité d'environ 97% après 20 cycles. Le choix de l'anode a été délicat car la formulation de l'électrolyte à base de $LiNO_3$ et triéthylène glycol implique d'utiliser des matériaux ayant un potentiel supérieur à 2,0 V vs. Li^+/Li. Un matériau organique dérivé du diimide de 3,4,9,10-perylenetetracarboxylique (PTCDA) a été utilisé. Cette électrode organique a pu réaliser une vingtaine de cycles galvanostatiques avec une bonne rétention de capacité malgré une forte irréversible. Les matériaux actifs constituant un futur prototype ont ainsi pu être sélectionnés.

Plusieurs perspectives à la suite de ces travaux peuvent être envisagées sur les axes suivants :

- Il serait intéressant de réaliser un premier accumulateur basé sur les travaux de ce manuscrit. Les performances électrochimiques ont été comparées en montage trois électrodes rendant difficile la comparaison avec les prototypes de la littérature. Qu'il soit réalisé en cellule poche (« pouch cell ») ou en pile bouton, une preuve de concept avec l'électrolyte à base de triéthylène glycol permettrait de proposer une alternative à coût plus réduit que LiTFSI en WiSE.

- De plus, d'autres voies d'amélioration d'un accumulateur peuvent aussi être explorées comme le recouvrement des matériaux actifs ou de l'électrode, voire même la création d'interphases artificielles. L'étude aussi du choix des matériaux passifs comme le séparateur peut être intéressant notamment d'un point de vue mouillabilité avec un électrolyte aussi visqueux que celui à base de triéthylène glycol. Enfin concernant l'anode, davantage de matériaux pourraient être étudiés, notamment dans la large gamme de matériaux organiques existant dans la littérature [186].
- En ce qui concerne la formulation de l'électrolyte à base de $LiNO_3$, une optimisation peut aussi être envisagée. En effet, deux paramètres clés peuvent encore être modifiés et leur impact sur les performances de l'électrolyte sont encore à caractériser :
    - La variation de la teneur en triéthylène glycol pourrait conduire à trouver un optimum judicieux entre augmentation de fenêtre de stabilité et conduction ionique par exemple.
    - La quantité de sel et son impact pourrait aussi faire l'objet d'une étude complète. Ici, cette valeur a été fixée arbitrairement mais pourrait être réduite pour diminuer le coût si son impact est faible ou augmenté si cela induit une augmentation de fenêtre de stabilité. De plus, d'autres diluants peuvent être envisagés comme des alcools ou des éthers.

Une ouverture fortement envisagée à la suite de cette thèse est notamment l'application de la méthodologie mise au point en Li-ion à une autre technologie comme Na-ion et K-ion. En effet, les différentes caractérisations mises en place sont parfaitement applicables à toute composition d'électrolyte. En ce qui concerne le choix du sel, ceux à base de sodium et potassium présentent l'avantage d'être plus solubles dans l'eau que ceux à base de lithium. Les valeurs de solubilité de différents sels de sodium et de potassium tirées de la littérature [108] sont présentés en Figure C.1 et en Figure C.2 respectivement. Au regard des connaissances acquises dans ce manuscrit, les sels qui semblent les plus adaptés pour développer une technologie Na-ion sont :

i) $NaClO_4$ pour sa solubilité à 20°C supérieure au critère des WiSE en masse et pour l'aspect chaotropique de l'ion ClO_4^-. Ce sel a déjà été utilisé en prototype à hauteur de 17 m par exemple [187]. Cet électrolyte permet d'atteindre une fenêtre de stabilité de 2,8 V sur titane [188].

ii) $NaNO_3$ ou NaOH pour leur grande solubilité dans l'eau mais, comme pour $LiNO_3$, ils ne peuvent pas être utilisé en WiSE.

Pour le développement d'une technologie K-ion, KOAc est le candidat parfait pour un WiSE. KOH peut aussi être intéressant mais la variation du pH qu'il peut induire par son ajout est à prendre en compte. L'étude d'un électrolyte bi-sel NaOAc 8 m avec KOAc 32 m a été reporté dans la littérature pour concevoir un accumulateur [187]. KOAc a aussi été utilisé dans un électrolyte gélifié (à base de CMC) à hauteur de 20 m et il présente de meilleures performances en cellule complète (capacité spécifique élevée et efficacité coulombique supérieure à 99,3%) que KOAc 20 m seul dans l'eau [189].
Des combinaisons de sels et d'autres voies de formulation comme l'ajout de diluant peut aussi être un moyen de se démarquer de la littérature pour les technologies Na-ion et K-ion.
En ce qui concerne les matériaux actifs pour ensuite réaliser un accumulateur aqueux, les analogues Bleus de Prusse à base de potassium et sodium sont de bons candidats pour ces nouveaux systèmes. En plus du savoir-faire important sur la synthèse et la mise en forme de ces matériaux actifs au sein de notre laboratoire, des formulations d'électrodes en voies aqueuse similaires à celles présentées dans le chapitre VI ont déjà été réalisées [139,190]. En ce qui concerne l'anode, selon la fenêtre de stabilité de l'électrolyte, des matériaux organiques pourraient être étudiés ainsi que des matériaux actifs de plus bas potentiel.

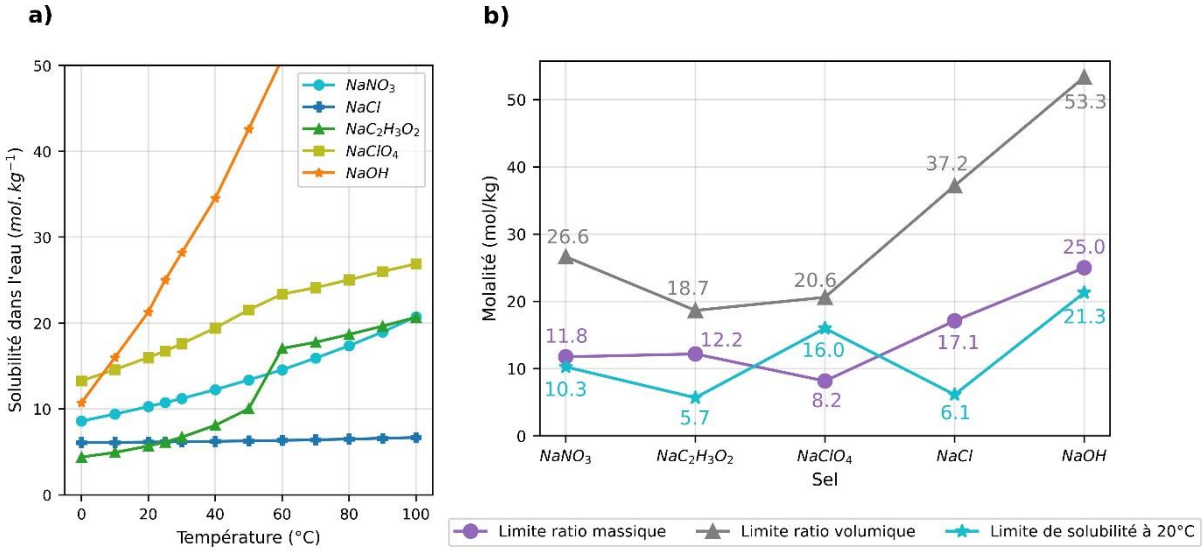


Figure C.1 *: a) Evolution de la solubilité de $NaNO_3$, NaCl, $NaC_2H_3O_2$, $NaClO_4$ et NaOH en fonction de la température. b) Limite correspondant au critère d'un WiSE en masse et volume comparé à la limite de solubilité à 20°C.*

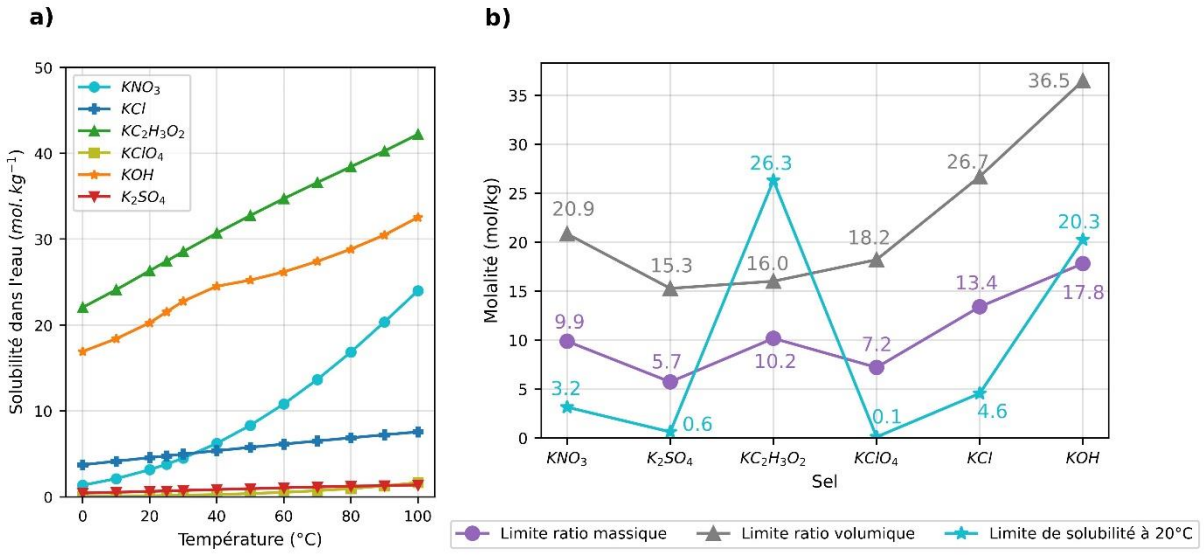


Figure C.2 *: a) Evolution de la solubilité de KNO_3, KCl, $KC_2H_3O_2$, $KClO_4$, KOH et K_2SO_4 en fonction de la température. b) Limite correspondant au critère d'un WiSE en masse et volume comparé à la limite de solubilité à 20°C.*

En conclusion, cette thèse sur un sel peu étudié dans la littérature en électrolyte surconcentré a été abordée avec une approche multi-caractérisations des électrolytes par mesures SAXS/WAXS, RMN, IR mais aussi électrochimiques. Elle ouvre la voie à l'élaboration d'électrolytes bas coût en proposant une méthodologie mais aussi en mettant en avant des caractéristiques clés indispensables pour la formulation d'un électrolyte aqueux. Ces travaux ont le mérite de pouvoir être appliqués à une grande diversité de technologies aqueuse sans obligatoirement se restreindre aux systèmes Li-ion.

Annexes

Annexes du Chapitre IV

1. Adéquation des mesures de conductivité ionique et de viscosité au modèle VTF

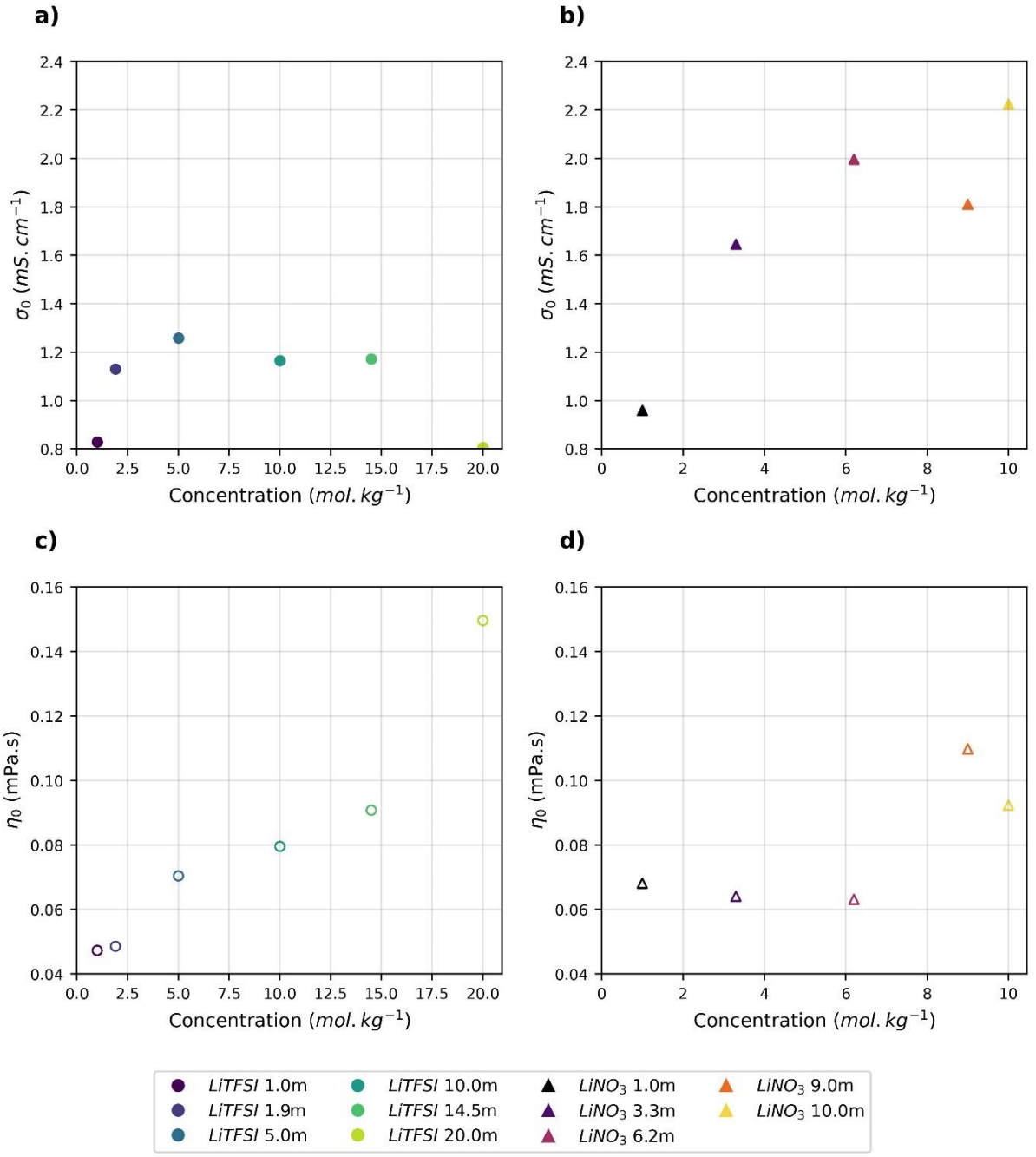


Figure A.IV.1 *: Evolution de σ_0 et η_0 en fonction de la concentration pour les électrolytes à base de LiTFSI a) et c) et pour ceux à base de $LiNO_3$ b) et d).*

Les résultats présentés Figure A.IV.1 sont cohérents avec la littérature pour LiTFSI [20]. Tous les ajustements au modèles VFT ont été fait avec des coefficients de corrélation les plus élevés possibles et sont présentés dans les Tableaux A.IV.1 et A.IV.2. Dans le cas de la viscosité, le nombre de points étant plus restreint et les valeurs ne s'alignant pas parfaitement pour la régression linéaire à causes de mesures possiblement erronées, les valeurs de r^2 sont moins élevées surtout pour les électrolytes de $LiNO_3$.

Tableau A.IV.1 *: Valeur de coefficient de corrélation r^2 pour la conductivité, la viscosité et lors de l'optimisation simultanée des deux propriétés pour les électrolytes de $LiNO_3$.*

Molalité ($mol.kg^{-1}$)	r^2 conductivité	r^2 viscosité	r^2 commun
1,0	0,99991	0,96094	0,99654
3,3	0,99995	0,99970	0,99997
6,2	0,99995	0,97426	0,99669
9,0	0,99993	0,99988	0,99999
10,0	0,99996	0,99782	0.99974

Tableau A.IV.2 *: Valeur de coefficient de corrélation r^2 pour la conductivité, la viscosité et lors de l'optimisation simultanée des deux propriétés pour les électrolytes de LiTFSI.*

Molalité ($mol.kg^{-1}$)	r^2 conductivité	r^2 viscosité	r^2 commun
1,0	0.99999	0,99921	0,99989
1,9	0,99997	0,99486	0,99917
5,0	0,99999	0,99977	0,99996
10,0	0,99994	0,99996	0,99999
14,5	0,99999	0,99994	0,99998
20,0	0,99942	0,99998	0,99999

2. Ionicité des solutions

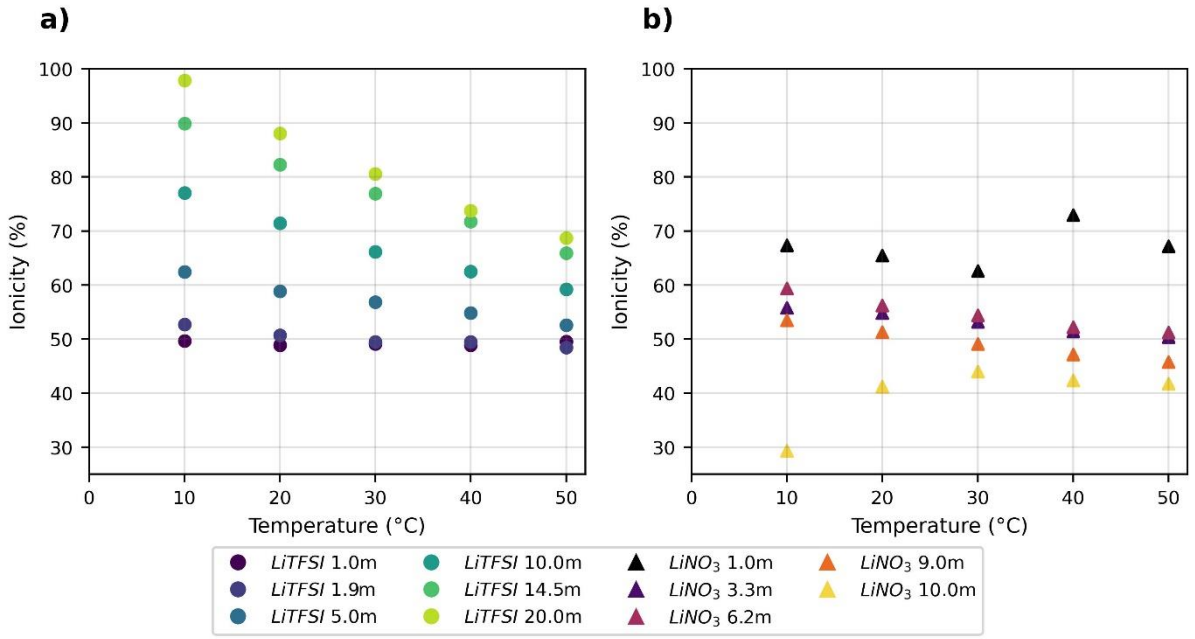


Figure A. IV.2 *: Ionicité en fonction de la température des électrolytes à base de a) LiTFSI et b) $LiNO_3$*

Avec les électrolytes de LiTFSI, une nette augmentation de l'ionicité est visible avec la température. Avec $LiNO_3$, la température semble diminuer la séparation des ions au sein de la solution. La température impacte cette dissociation par l'agitation thermique. En effet, une augmentation de température augmente la conductivité et la viscosité donc les propriétés des solutions se retrouvent fortement impactées.

3. SAXS/WAXS

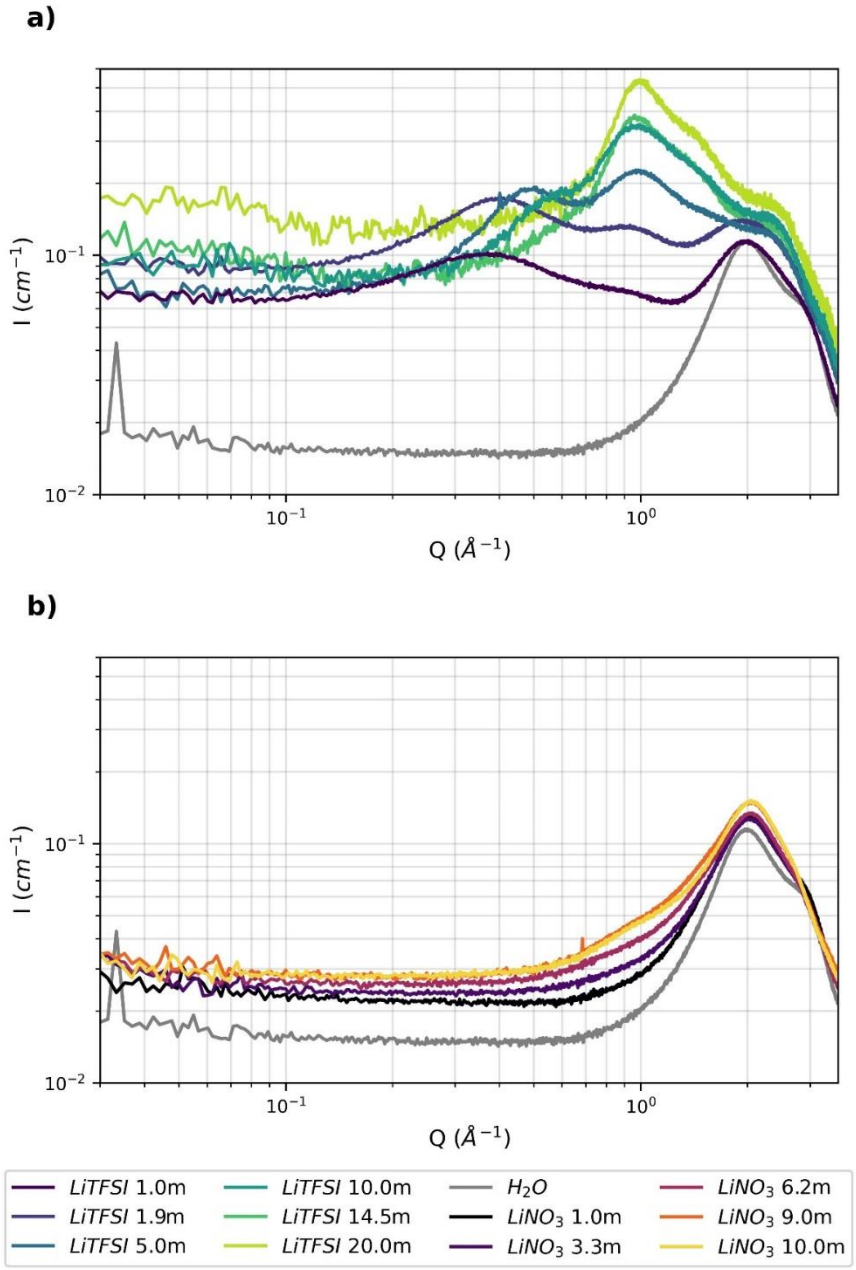
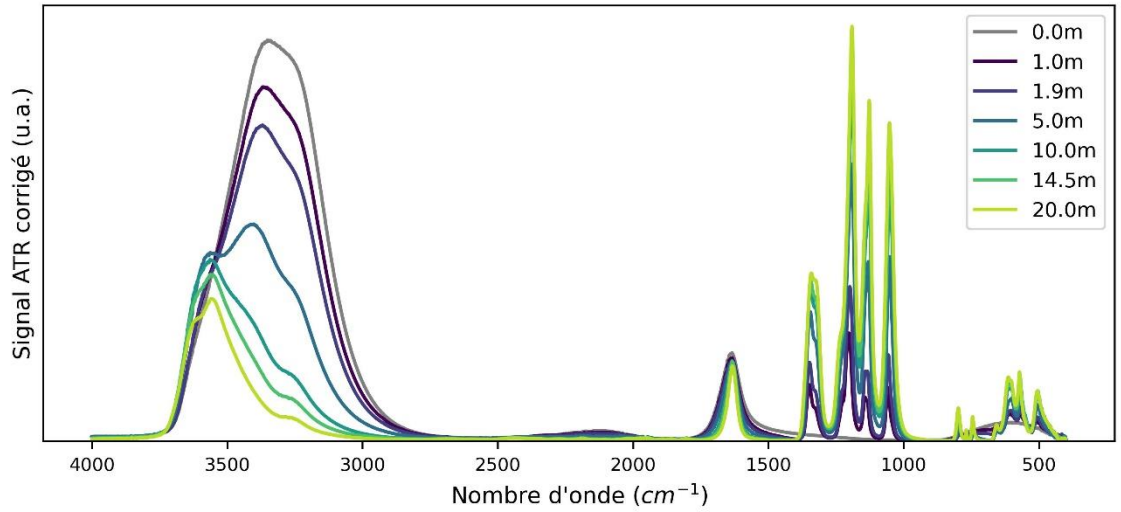


Figure A.IV.3 *: Profils complets SAXS/WAXS pour les électrolytes à base de a) LiTFSI et b) $LiNO_3$ à différentes concentrations*

4. Spectroscopie IR-ATR

a)



b)

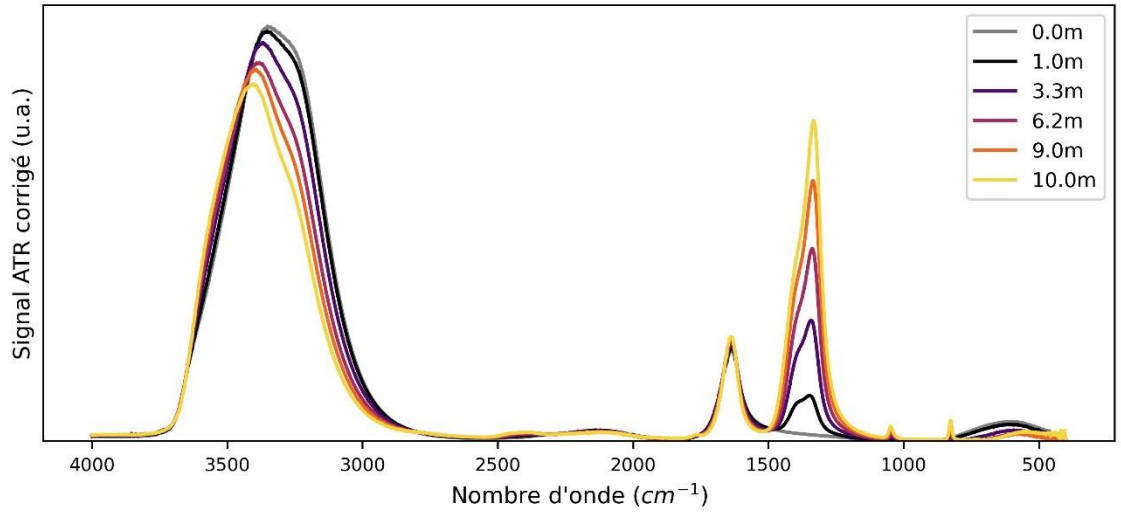


Figure A.IV.4 *; Évolution du spectre IR entre 400 et 4000 cm^{-1} en fonction a) de la concentration de LiTFSI et b) de $LiNO_3$.*

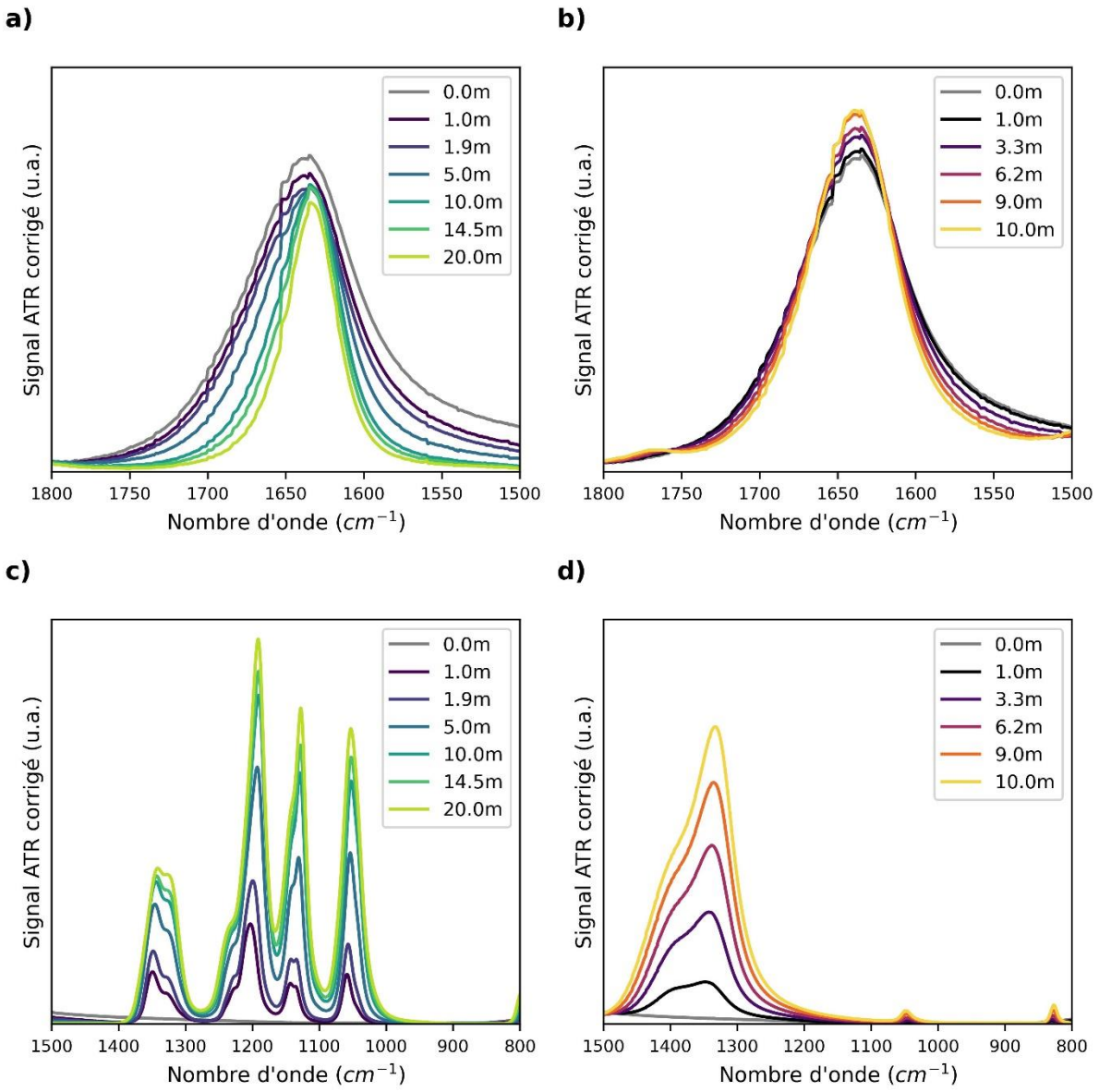


Figure A.IV.5 *: Zoom sur la bande de flexion OH entre 1560 et 1740 cm^{-1} pour les électrolytes à base de a) LiTFSI et b) $LiNO_3$. Et zoom sur les bandes des anions entre 800 et 1500 cm^{-1} pour c) LiTFSI et d) $LiNO_3$.*

La Figure A.IV.5 a) montre un décalage progressif de la bande de flexion vers les nombres d'onde élevés avec l'augmentation de la concentration en LiTFSI. Ce décalage est dû à un renforcement de la liaison OH ce qui signifie une diminution des liaisons hydrogène entre les différentes molécules d'eau de l'électrolyte. Ce phénomène n'est clairement pas visible avec $LiNO_3$ sur la Figure A.IV.5 b).

En ce qui concerne les bandes des anions, pour les deux sels, aucun décalage visible en nombre d'onde n'est visible avec la variation en concentration en sel. Les seuls phénomènes pouvant être notés sont éventuellement le couplage ou découplage de mode de vibrations séparant des bandes en deux contributions distinctes évoluant avec la concentration. Cela peut notamment être dû à une variation de l'environnement qui les entoure favorisant une configuration spatiale plutôt qu'une autre. Cela se voit notamment sur la séparation du pic des ions NO_3^- entre 1200 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} correspondant au mode d'élongation antisymétrique des liaisons N–O au sein de l'électrolyte [191]. L'effet inverse semble visible pour la bande de vibration antisymétrique des liaisons SO entre 1300 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} par exemple et une réunification des deux pics composant la bande d'élongation antisymétrique de SO des groupements SO_2 de $TFSI^-$ [73].

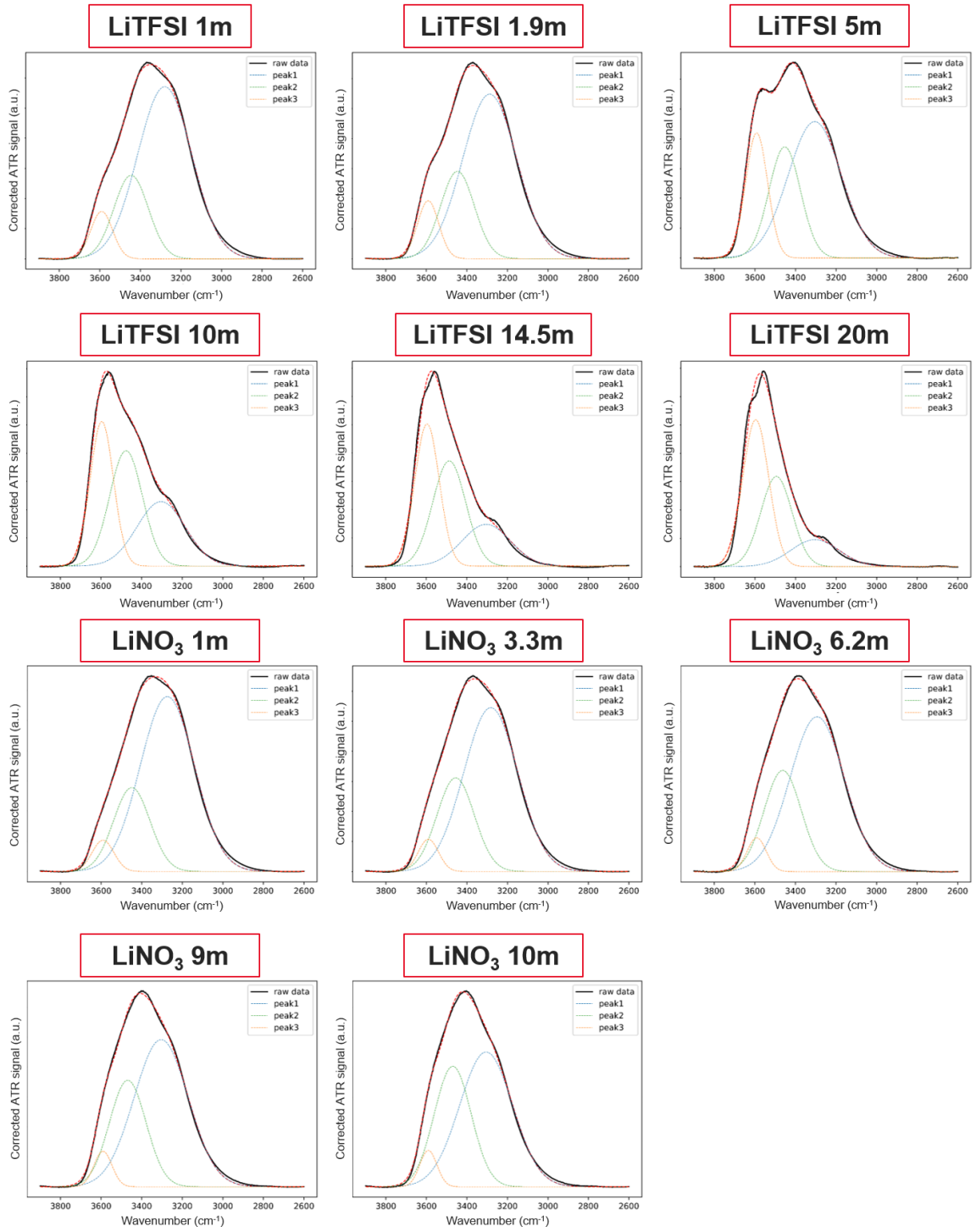


Figure A.IV.6 *: Illustration de la déconvolution de la bande d'élongation de la liaison OH pour les électrolytes à base de LiTFSI et LiNO3, en bleu la gaussienne « eau impliquée dans le réseau », en vert la gaussienne « eau moyennement liée », en orange la gaussienne « eau isolée », en noir les données brutes et en rouge la courbe ajustée.*

Tableau A.IV.3 *: Déconvolution de la bande d'élongation de la liaison OH en trois fonctions gaussiennes. Les limites de position choisies pour l'ajustement étaient 3300-3240 cm^{-1} pour la gaussienne « eau impliquée dans le réseau », 3500-3400 cm^{-1} pour la gaussienne « eau moyennement liée » et 3595-3590 cm^{-1} pour la gaussienne « eau isolée ». La largeur à mi-hauteur (FWHM) n'a été fixée que pour deux gaussiennes, 140-157 cm^{-1} pour la gaussienne « network water » et 100-80 cm^{-1} pour la gaussienne « eau moyennement liée ». Les autres paramètres n'ont pas été limités pour l'ajustement.*

	Gaussienne « eau impliquée dans le réseau »			Gaussienne « eau moyennement liée »			Gaussienne « eau isolée »			
Electrolyte	Position (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Pourcent (%)	Position (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Percent (%)	Position (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Pourcent (%)	r^2
H_2O	3266	157	73	3443	103	21	3590	66	6	0,9996
LiTFSI 1,0 m	3275	157	70	3444	100	22	3590	63	8	0,9996
LiTFSI 1,9 m	3281	157	68	3444	98	23	3590	62	9	0,9996
LiTFSI 5,0 m	3300	155	54	3451	92	26	3590	64	20	0,9996
LiTFSI 10,0 m	3300	140	30	3475	95	37	3595	67	33	0,9995
LiTFSI 14,5 m	3300	140	22	3484	96	39	3595	71	39	0,9990
LiTFSI 20,0 m	3300	140	16	3492	91	36	3595	76	48	0,9980
$LiNO_3$ 1,0 m	3268	157	72	3447	106	23	3590	63	5	0,9996
$LiNO_3$ 3,3 m	3276	157	68	3453	108	27	3590	59	5	0,9997
$LiNO_3$ 6,2 m	3287	157	66	3460	108	29	3590	55	5	0,997
$LiNO_3$ 9,0 m	3298	157	64	3466	106	31	3590	52	5	0,9997
$LiNO_3$ 10,0 m	3299	153	58	3467	107	36	3590	50	5	0,9996

Annexes du Chapitre V

1. Mélange de sels

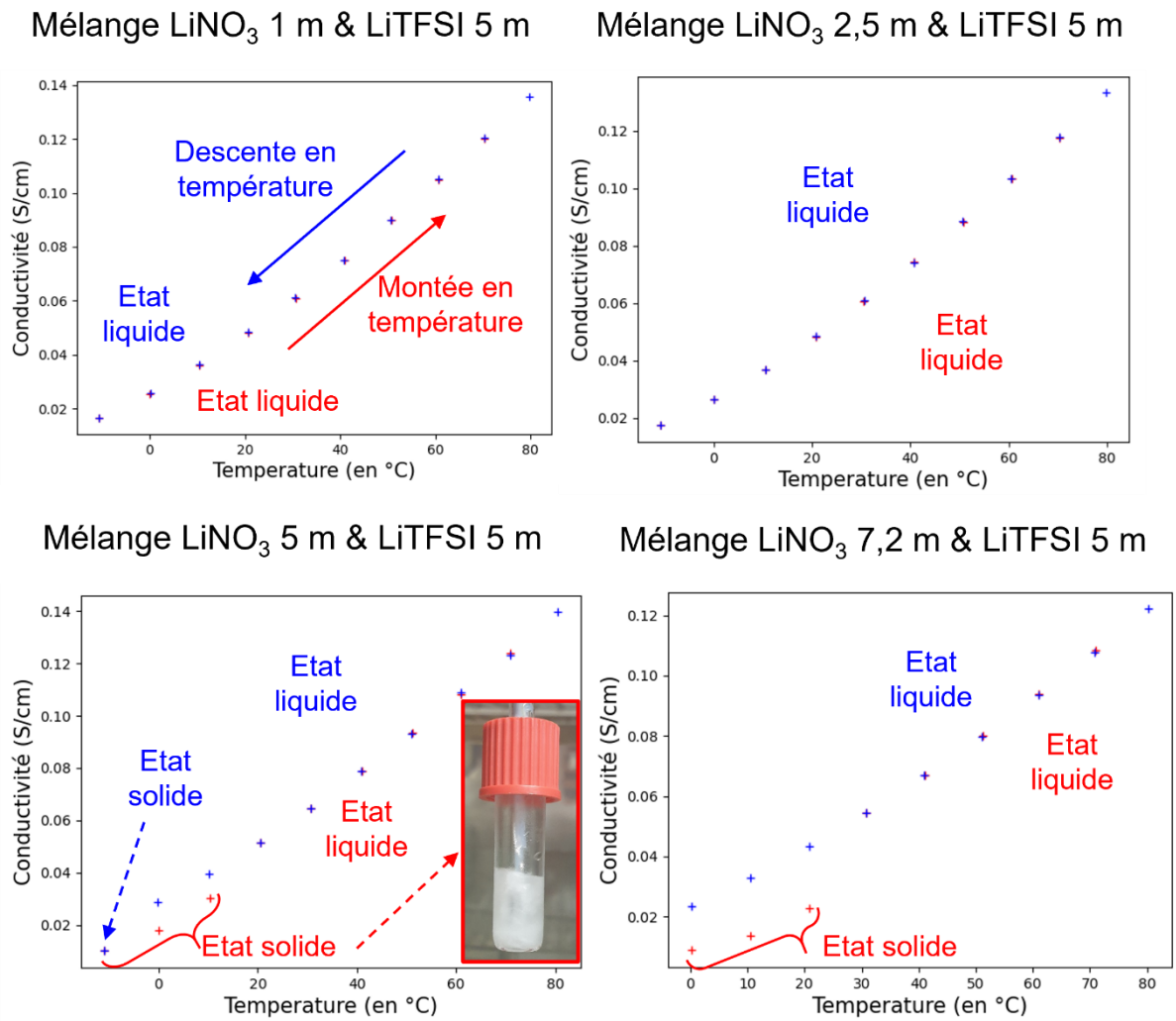


Figure A.V.1 *: Evolution de la conductivité ionique en fonction de la température pour quatre compositions d'électrolytes à base de mélange de sels entre une montée en température (en rouge) après une diminution brutale de la température dans l'étude (passage de 20°C à -10°C en 30 min) et avec des mesures lors de la descente (en bleu) en température progressive (15 min de changement de température avec des paliers de stabilisation de 1h30). L'état physique de la solution est indiqué dans la couleur correspondant au programme utilisé.*

Tableau A.V.1 *: Valeur de coefficient de corrélation r² pour la conductivité lors de l'ajustement VTF des données des électrolytes composés d'un mélange de sels*

Concentration en $LiNO_3$ ($mol.kg^{-1}$) ajoutée à LiTFSI 5 m	r² conductivité
1,0	0,99999
2,5	0,99998
5,0	0,99992
7,2	0,99996

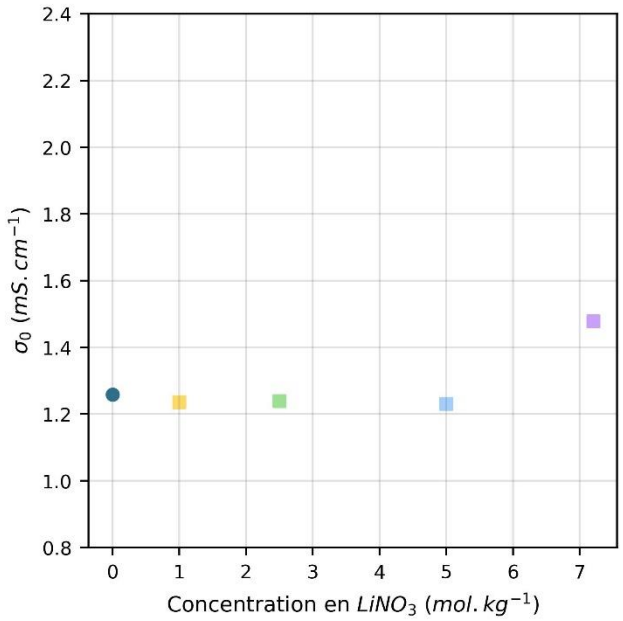


Figure A.V.2 *: Evolution de σ_0 en fonction de la concentration en $LiNO_3$ ajoutée dans LiTFSI 5 m.*

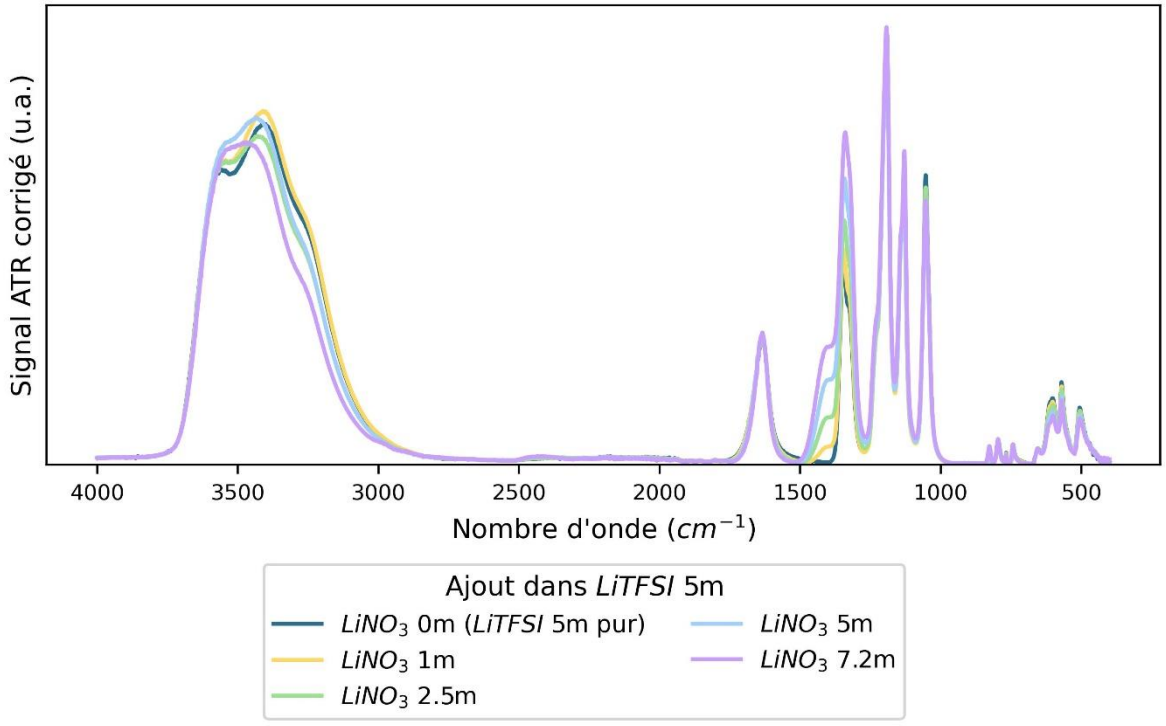


Figure A.V.3 *: Évolution du spectre IR entre 400 et 4000 cm^{-1} en fonction de la concentration en $LiNO_3$ ajoutée dans LiTFSI 5 m.*

Tableau A.V.2 *: Déconvolution de la bande d'élongation de la liaison OH en trois fonctions gaussiennes pour les électrolytes à base de mélange de sel. Les limites de position choisies pour l'ajustement étaient 3300-3240 cm^{-1} pour la gaussienne « eau impliquée dans le réseau », 3500-3400 cm^{-1} pour la gaussienne « eau moyennement liée » et 3595-3590 cm^{-1} pour la gaussienne « eau isolée ». La largeur à mi-hauteur (FWHM) n'a été fixée que pour deux gaussiennes, 140-157 cm^{-1} pour la gaussienne « network water » et 100-80 cm^{-1} pour la gaussienne « eau moyennement liée ». Les autres paramètres n'ont pas été limités pour l'ajustement.*

	Gaussienne « eau impliquée dans le réseau »			Gaussienne « eau moyennement liée »			Gaussienne « eau isolée »			
Ajout de $LiNO_3$ ($mol.kg^{-1}$) dans LiTFSI 5 m	Position (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Pourcent (%)	Position (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Percent (%)	Position (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Pourcent (%)	r^2
1,0	3300	155	53	3453	94	27	3590	64	20	0,9996
2,5	3300	151	48	3459	97	32	3591	64	20	0,9996
5,0	3300	148	46	3462	99	35	3590	64	19	0,9997
7,2	3300	144	40	3470	102	42	3591	64	18	0,9996

2. Utilisation d'un solvant organique comme diluant

Tableau A.V.3 *: Récapitulatif des fenêtres de stabilité de plusieurs électrolytes avec diluants de la littérature*

Molécule organique	Electrolyte	Fenêtre de stabilité	Source
Urée	4,5 m LiTFSI–KOH–$CO(NH_2)_2$–H_2O	3,3 V sur aluminium	[121]
Polyéthylène glycol	2 m LiTFSI–94%PEG400–6%H_2O	3,2 V sur grille de titane	[94]
Glycérol	1 m LiTFSI 92,9% glycerol	3,50 V sur titane à l'anode et aluminium à la cathode	[98]
Erythritol	1 m NaTFSI 37,9% érythritol	3,32 V sur titane à l'anode et aluminium à la cathode	
Acrylamide	1 m LiTFSI 50,0% acrilamide	2,81 V sur titane à l'anode et aluminium à la cathode	
1,5-pentanediol	12,5 m $LiNO_3$ in H_2O:PD (1:1 en masse)	2,9 V sur grille de titane	[115]
Acétonitrile	10 m LiNO3 H2O:acétionitrile 2,22:1,49 molaire	3,28 V sur grille de titane	[99]

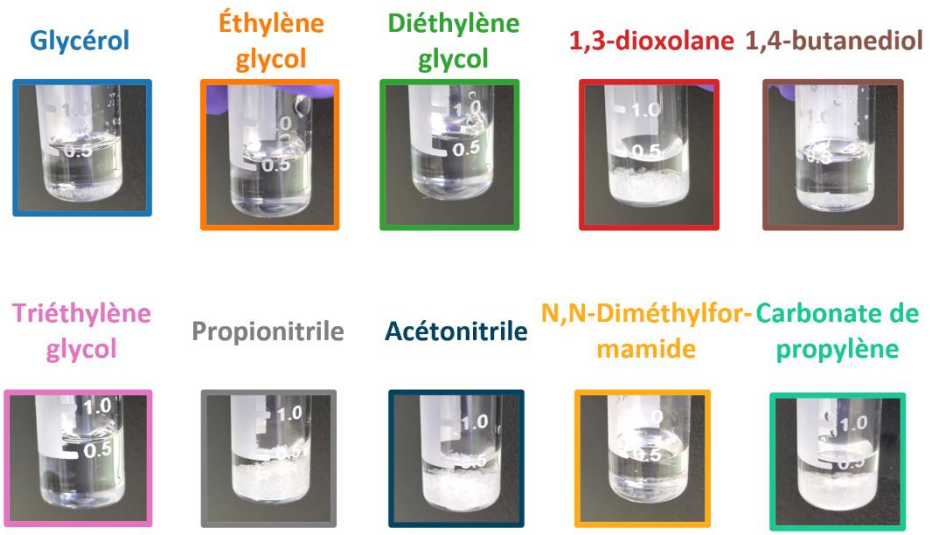


Figure A.V.4 *: Photographies des tests de solubilité du $LiNO_3$ (0,2 g) dans 0,5 mL des diluants sous forme liquide (3 mois après mise en contact du sel avec le diluant).*

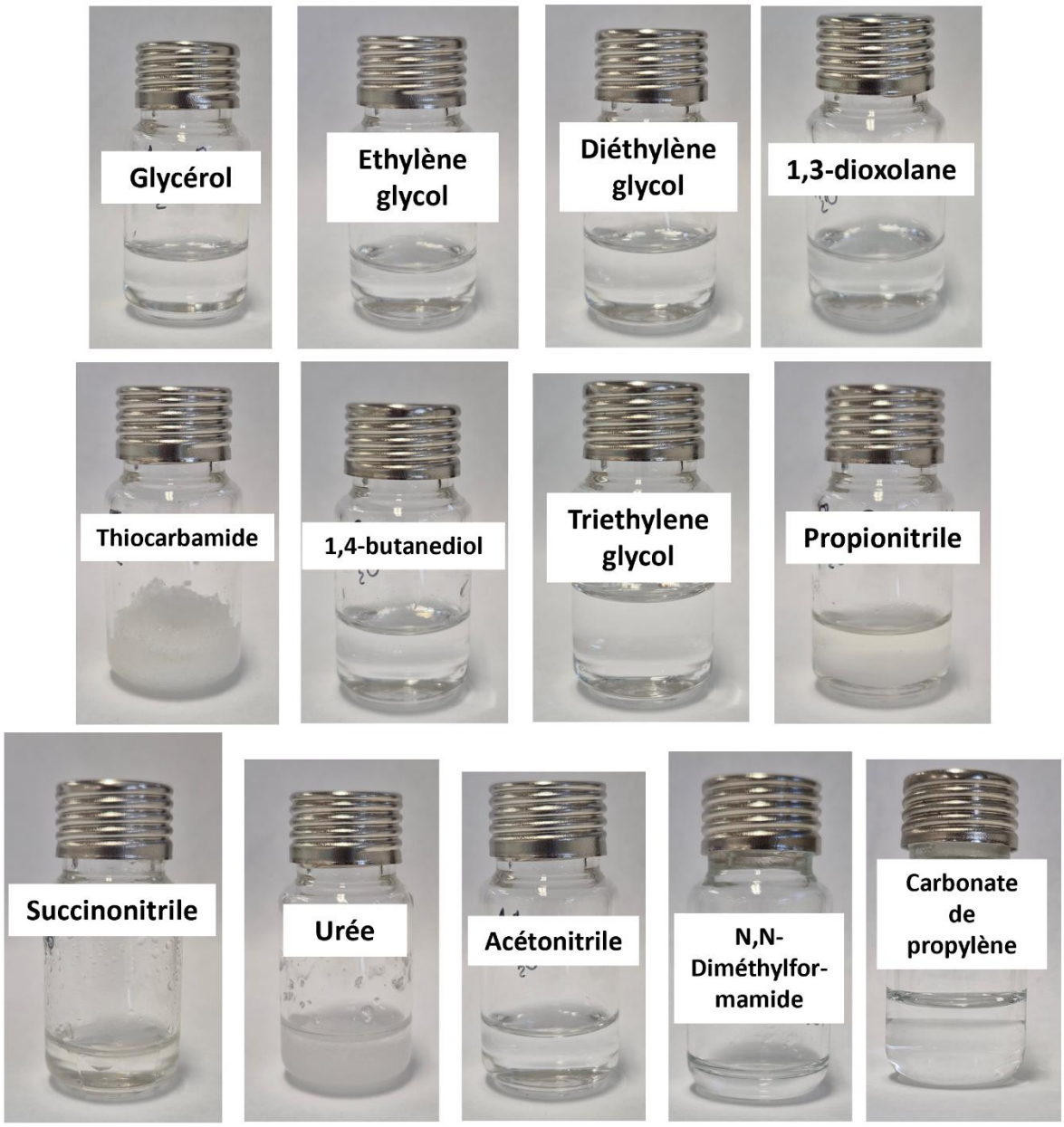


Figure A.V.5 *: Photographies des tests de miscibilité au ratio eau:diluant 2:1 molaire pour les treize diluants sélectionnés*

Tableau A.V.4 *: Equivalence ratio molaire eau:diluant 2:1 en ratio molaire pour les 6 diluants d'étude*

Diluant utilisé	Equivalence du ratio molaire eau:diluant 2:1 en ratio massique eau:diluant
Glycérol	1:2,6
1,3-dioxolane	1:2,1
1,4-butanediol	1:2,5
Triéthylène glycol	1:4,2
Acétonitrile	1:1,1
N,N-dimethylformamide	1:2,0

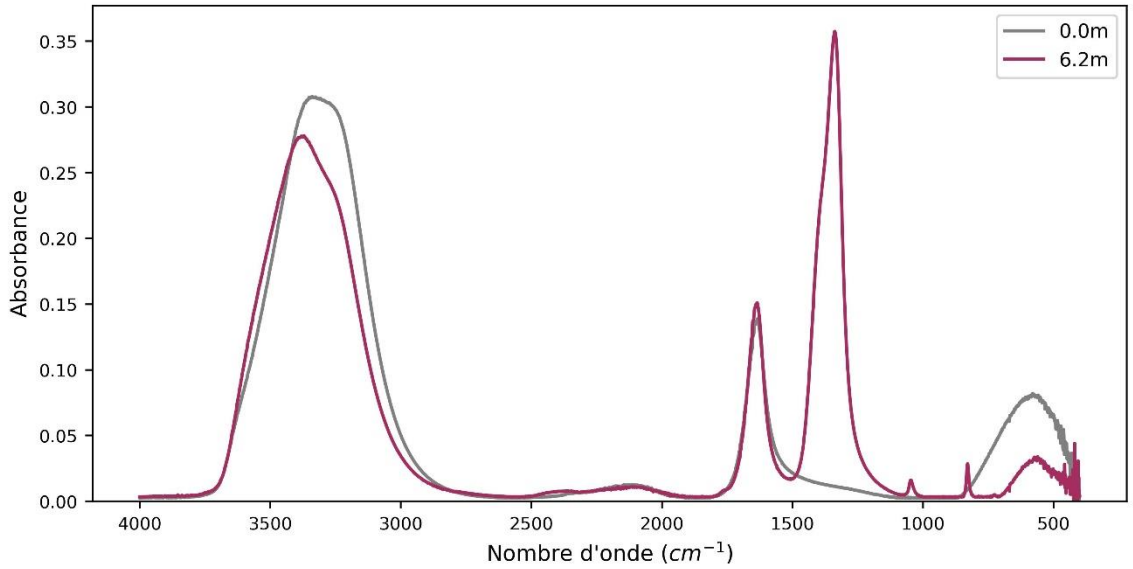


Figure A.V.6 *: Spectres IR de l'eau pur en gris (propionitrile et acétonitrile) après avoir ajouté $LiNO_3$ en violet. La bande due à NO_3^- se situe entre 1280 et 1520 cm^{-1}.*

Tableau A.V.5 *: Valeur de coefficient de corrélation r^2 pour la conductivité lors de l'ajustement VTF des données des électrolytes à base d'un diluant utilisé en ratio 2:1 avec 5 m $LiNO_3$*

Diluant utilisé en ratio molaire 2:1 avec 5 m $LiNO_3$ ($mol.kg^{-1}$)	r^2 conductivité
Eau	0,99953
Glycérol	0,99999
1,3-dioxolane	0,99994
1,4-butanediol	0,99999
Triéthylène glycol	0,99999
Acétonitrile	0,99987
N,N-dimethylformamide	0,99973

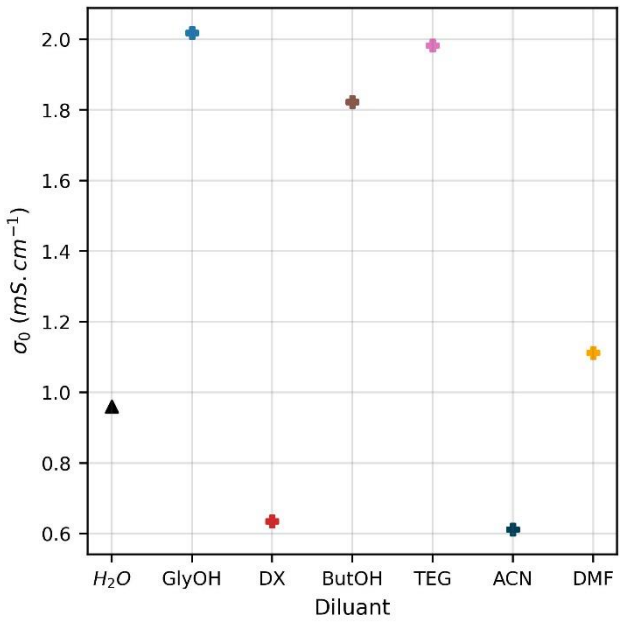


***Figure A.V.7** : Evolution de σ_0 en fonction du diluant choisi en ration molaire eau:diluant 2:1 avec $LiNO_3$ 5 m.*

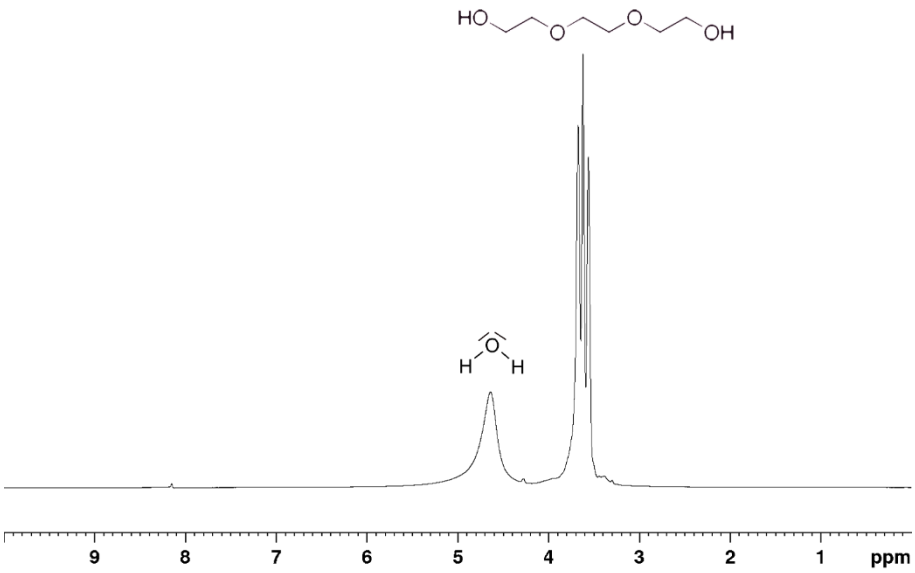


***Figure A.V.8** : Exemple de spectre RMN 1H pouvant être obtenu pour un électrolyte à base d'eau et de triéthylène glycol*

Tableau A.V.6 *: Valeurs des indicateurs de toxicité pour les différents diluant avec le score associé déduis du tableau A.V.6*

Diluant	DL50 (mg/kg)		CL50 (mg/L)		CMR H-code		VLEP (ppm)		Total
	Valeur	Score	Valeur	Score	Valeur	Score	Valeur	Score	
Glycérol	2700	0	5850	0	-	0	-	0	0
1,3-dioxolane	5200	0	68,4	0	H360	3	200	2	5
1,4-butanediol	1500	1	15	1	-	0	136	1	3
Triéthylène glycol	> 2000	0	-	0	-	0	-	0	0
Acétonitrile	3081	0	26,9	0	-	0	40	2	2
N,N-dimethylformamide	4000	0	15	1	H360D	3	5	3	7

Tableau A.V.7 *: Récapitulatif des valeurs de score associé selon les valeurs de DL50, CL50 et VLEP*

VLEP (ppm)	Interprétation VLEP	DL50 (mg/kg)	CL50 (mg/L)	Interprétation DL50 et CL50	Score associé
≤ 5	Très faible tolérance	≤ 50	≤ 0.5	Extrêmement toxique	4
5 < VLEP ≤ 20	Faible tolérance	50 < DL50 ≤ 300	> 0.5 – ≤ 2.0	Très toxique	3
20 < VLEP ≤ 100	Moyenne	300 < DL50 ≤ 1000	> 2.0 – ≤ 10	Modérément toxique	2
100 < VLEP ≤ 500	Assez bonne	1000 < DL50 ≤ 2000	> 10 – ≤ 20	Faiblement toxique	1
> 500	Tolérance élevée	> 2000	> 20 ou non classé	Très faible toxicité	0

Tableau A.V.8 *: Valeurs des indicateurs d'inflammabilité pour les différents diluant avec le score associé (H225 : Liquide et vapeurs très inflammables / H226 : Liquide et vapeurs inflammables)*

Diluant	Point d'éclair (°C) coupelle fermée	Mention H	Interprétation	Total
Glycérol	199	-	Ininflammable	0
1,3-dioxolane	-3	H225	Très inflammable	3
1,4-butanediol	134	-	Ininflammable	0
Triéthylène glycol	166	-	Ininflammable	0
Acétonitrile	12,8	H225	Inflammable	2
N,N-dimethylformamide	57,5	H226	Faiblement inflammable	1

***Tableau A.V.9**: Prix des diluants utilisés dans le chapitre V tirés de Sigma-Aldrich (données de septembre 2025)*

Molécule	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Numéro CAS	Pureté	Volume de l'emballage (L)	Prix (€)	Prix (€/L)
Glycerol	92,09	56-81-5	≥ 99 %	1	58,90	58,90
1,3-dioxolane	74,08	646-06-0	≥ 99,8 % 75ppm BHT inhibitor	1	90,80	90,80
1,4-butanediol	90,12	110-63-4	≥ 99 %	1	43,00	43,00
Triéthylène glycol	150,17	112-27-6	≥ 99 %	1	57,10	57,10
Acétonitrile	41,05	75-05-8	≥ 99,8 % Anhydrous	1	183,00	183,00
N,N-diméthylformamide	73,09	68-12-2	≥ 99,9 %	1	160,00	160,00

Annexes du Chapitre VI

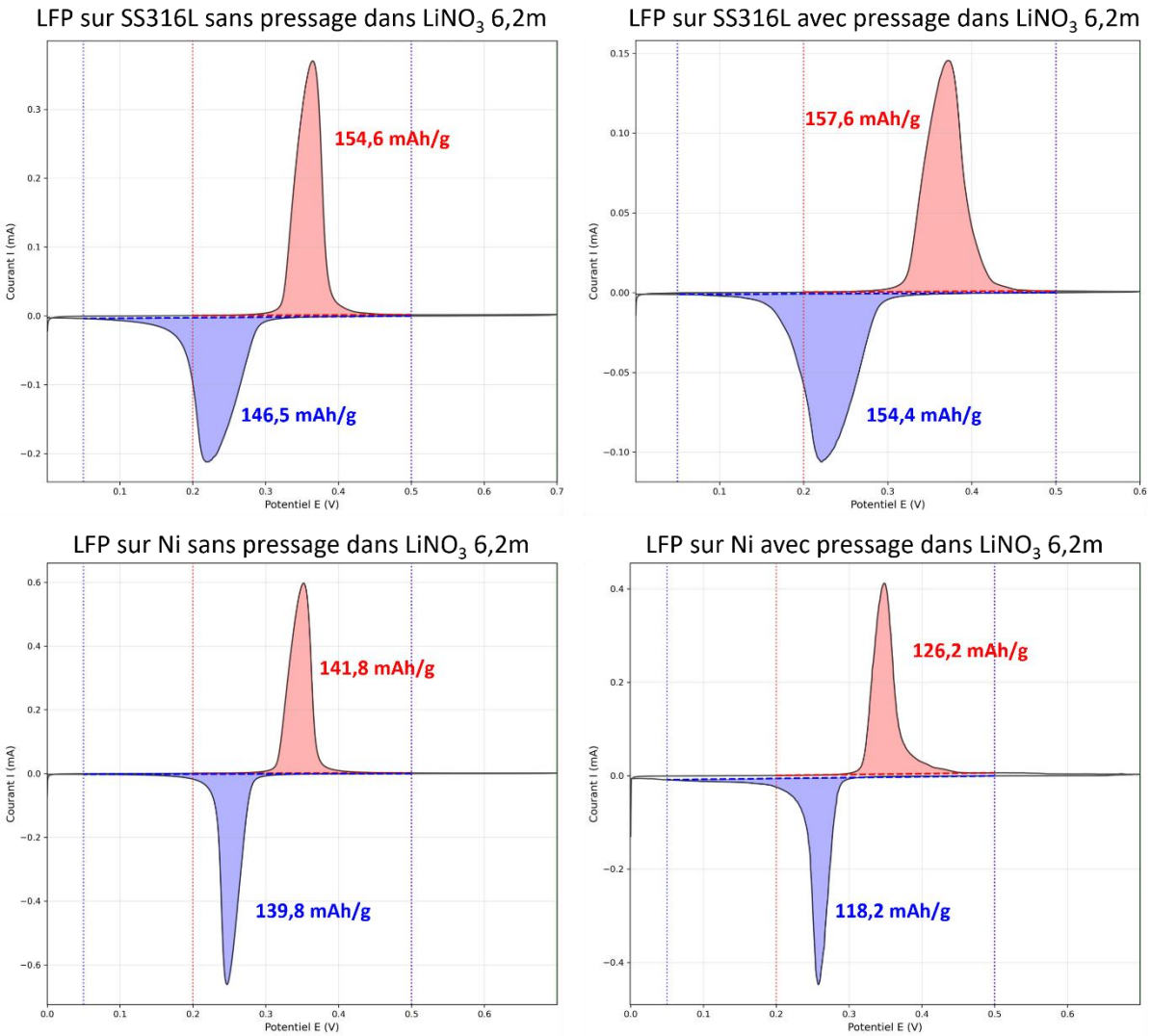


Figure A.V.1 *: Voltampérométries cycliques dans $LiNO_3$ 6,2 m des électrodes à base de LFP sur nickel (Ni) et acier inoxydable (SS316L) avec et sans pressage à 1t à 0,05 $mV.s^{-1}$ et illustration des zones choisies pour calculer les capacités.*

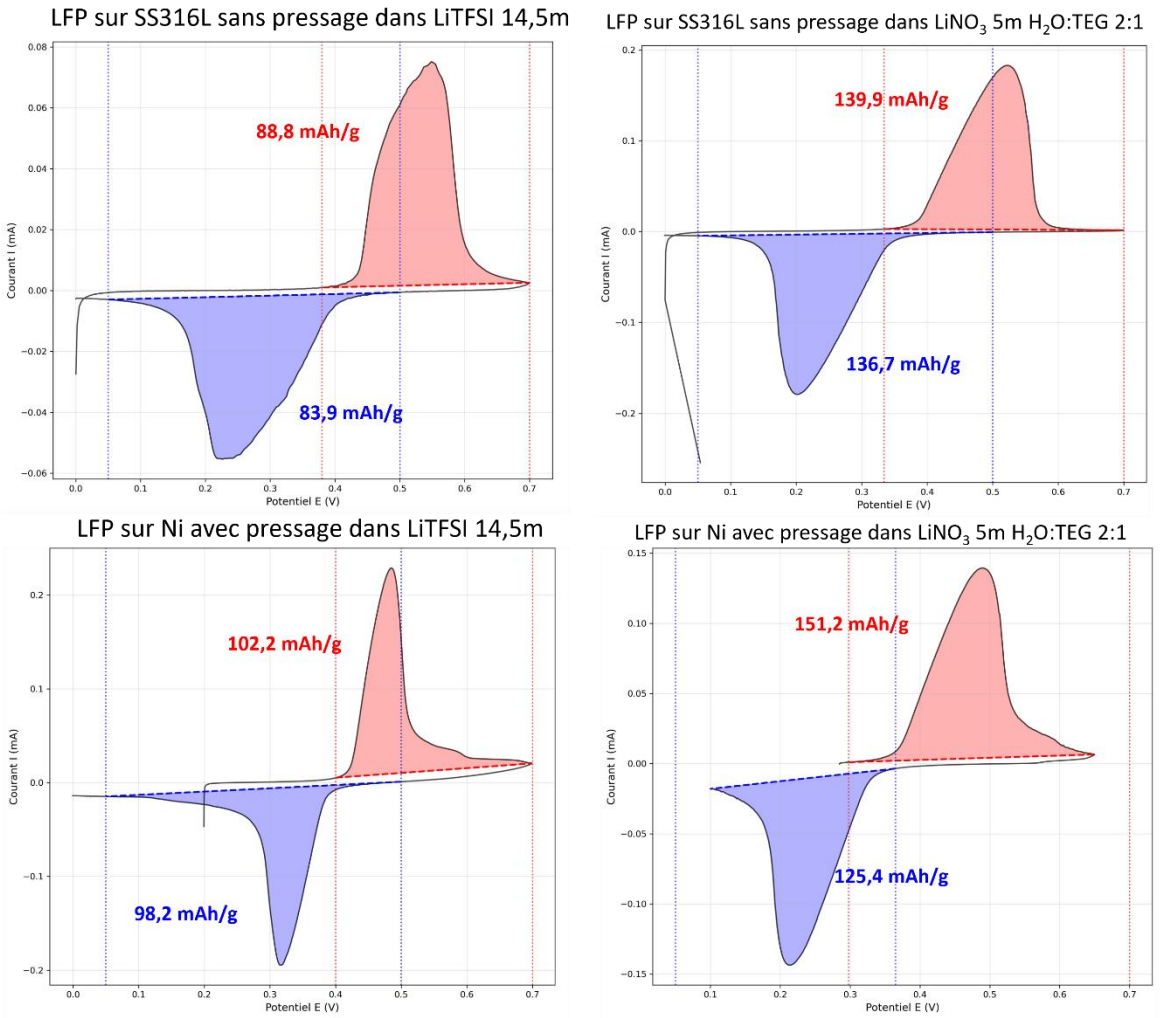


Figure A.VI.2 *: Voltampérométries cycliques dans LiTFSI 14,5 m et $LiNO_3$ 5 m dans H_2O:TEG 2:1 des électrodes à base de LFP sur nickel (Ni) avec pressage et acier inoxydable (SS316L) sans pressage à 1t à 0,05 $mV.s^{-1}$ et illustration des zones choisies pour calculer les capacités.*

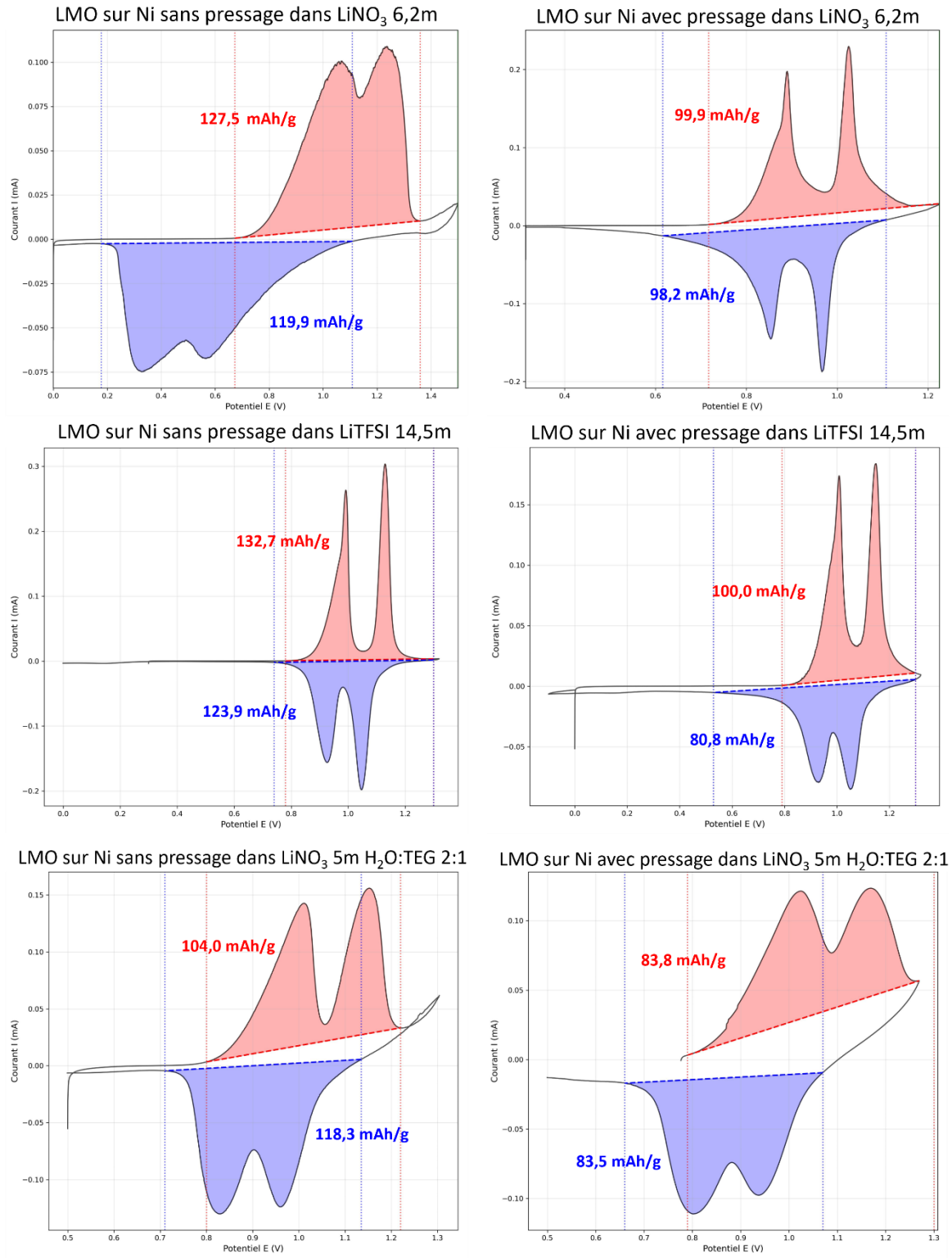


Figure A.VI.3 *: Voltampérométries cycliques dans $LiNO_3$ 6,2 m, LiTFSI 14,5 m et $LiNO_3$ 5 m dans H_2O:TEG 2:1 des électrodes à base de LMO sur nickel (Ni) avec et sans pressage à 1t à 0,05 mV.s^{-1} et illustration des zones choisies pour calculer les capacités.*

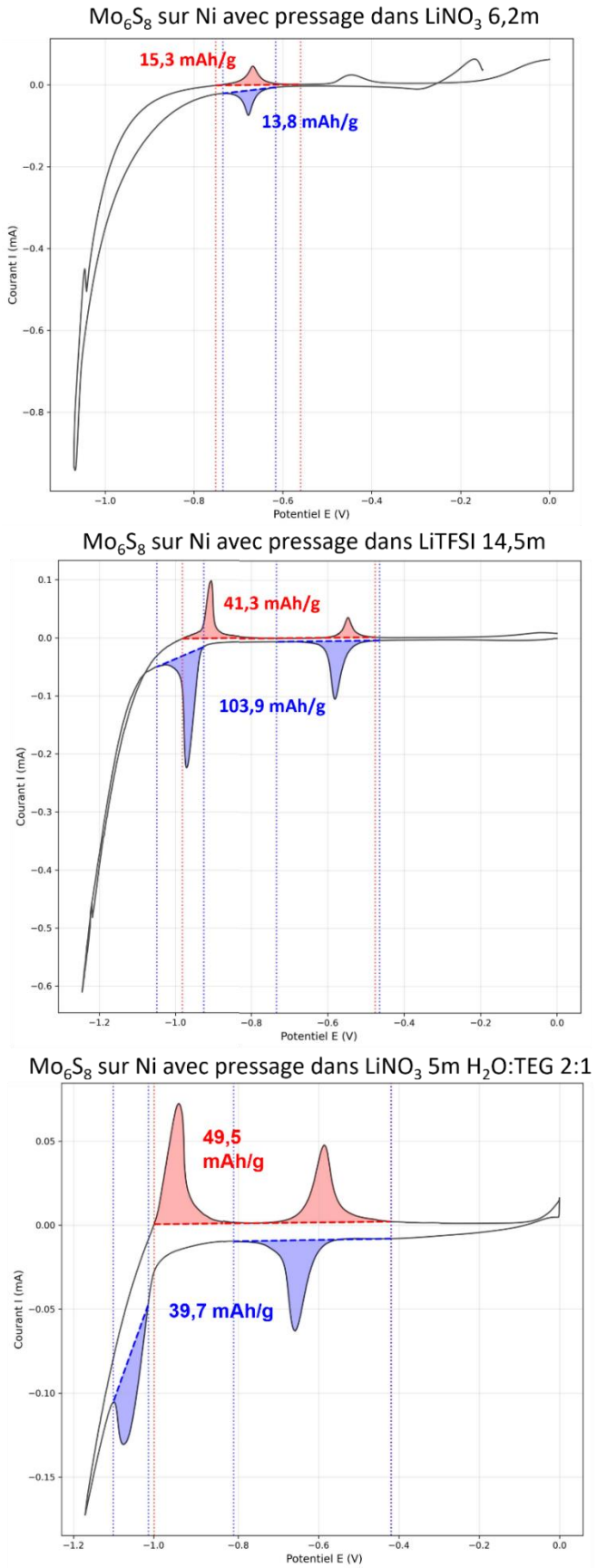


Figure A.VI.4 *: Voltampérométries cycliques dans $LiNO_3$ 6,2 m, LiTFSI 14,5 m et $LiNO_3$ 5 m dans H_2O:TEG 2:1 des électrodes à base de Mo_6S_8 sur nickel (Ni) avec pressage à 1t à 0,05 $mV.s^{-1}$ et illustration des zones choisies pour calculer les capacités*

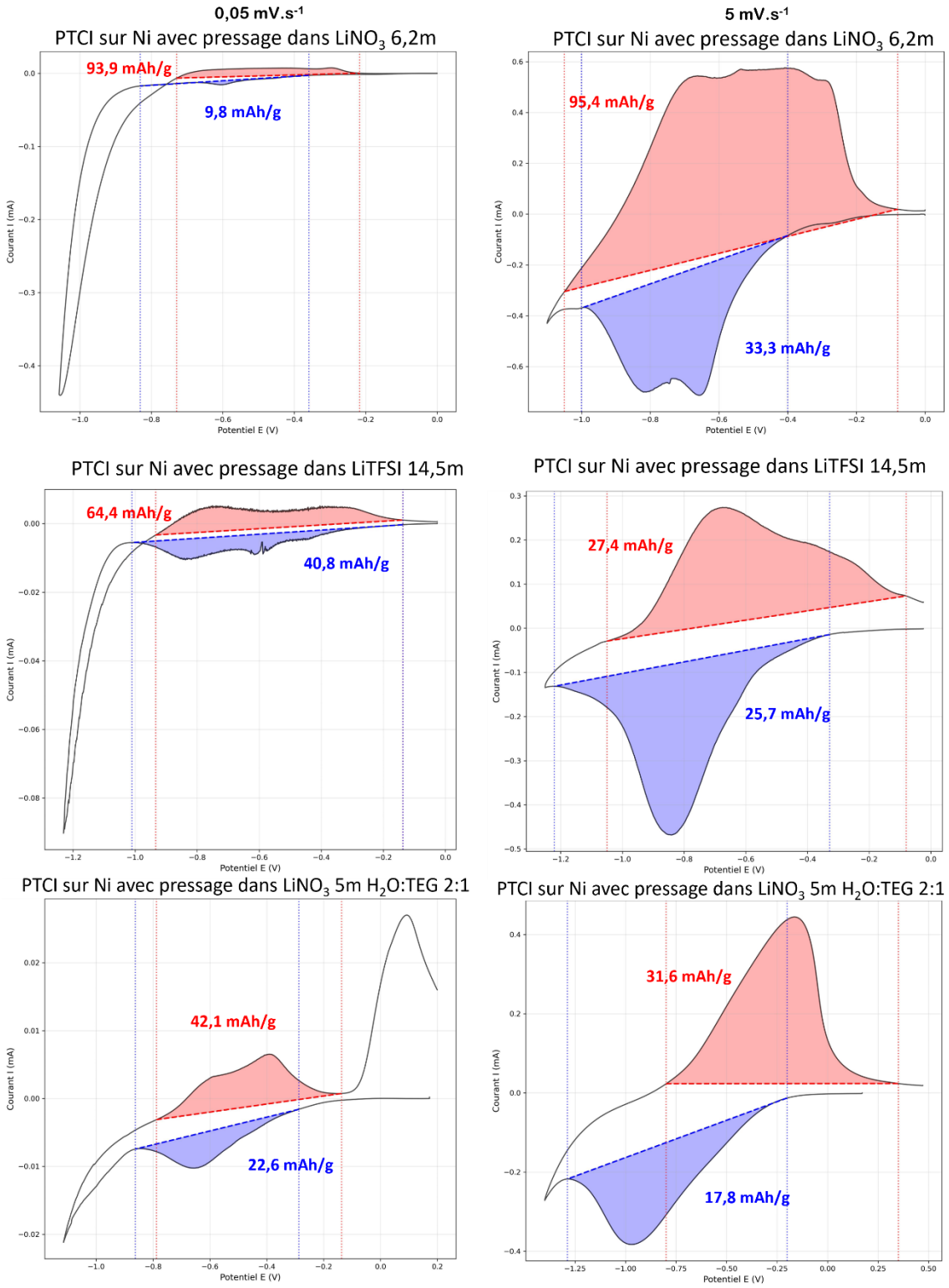


Figure A.VI.5 *: Voltampérométries cycliques dans $LiNO_3$ 6,2 m, LiTFSI 14,5 m et $LiNO_3$ 5 m dans H_2O:TEG 2:1 des électrodes à base de PTCI sur nickel (Ni) avec pressage à 1t à 0,05 $mV.s^{-1}$ (à gauche) et 5 $mV.s^{-1}$ (à droite) et illustration des zones choisies pour calculer les capacités.*

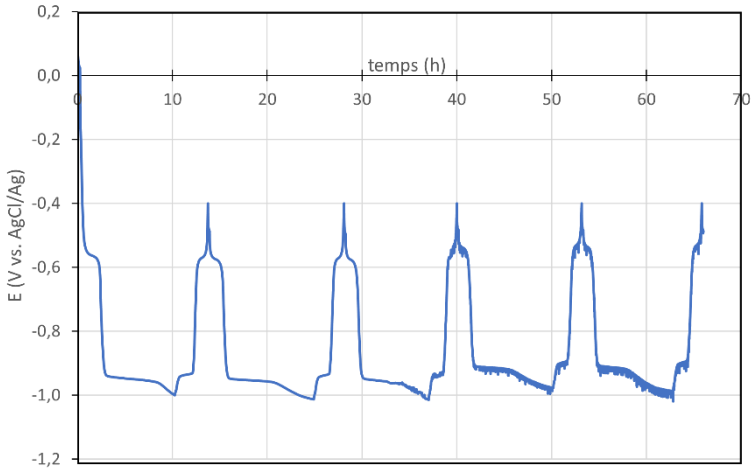


Figure A.VI.6 *: Exemple de GCPL des électrodes de Mo_6S_8 obtenue avec LiTFSI 14,5 m. L'arrêt de la décharge est dû à un critère d'arrêt au bout de 10h si la borne en potentiel n'a pas été atteinte.*

Références

[1] K. Calvin, et al., IPCC, Geneva, Switzerland., First, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2023. https://doi.org/10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.

[2] H. Ritchie, Sector by sector: where do global greenhouse gas emissions come from?, Our World Data (2020). https://ourworldindata.org/ghg-emissions-by-sector.

[3] Gaz à effet de serre, Klim. Clim. (n.d.). https://climat.be/changements-climatiques/causes/gaz-a-effet-de-serre.

[4] H. Ritchie, P. Rosado, Energy Mix, Our World Data (2020). https://ourworldindata.org/energy-mix.

[5] Eurostat, (n.d.). https://ec.europa.eu/eurostat/fr/.

[6] International Energy Agency, Managing Seasonal and Interannual Variability of Renewables, OECD, 2023. https://doi.org/10.1787/093f609e-en.

[7] Le stockage stationnaire de l'énergie, CEA (2020). https://www.cea.fr/comprendre/Pages/energies/renouvelables/essentiel-sur-stockage-stationnaire-energie.aspx#:~:text=Le%20stockage%20dit%20%C2%AB%20stationnaire%20%C2%BB%2C,d%C3%A9veloppement%20des%20%C3%A9nergies%20renouvelables%20intermittentes.

[8] S. Dühnen, J. Betz, M. Kolek, R. Schmuch, M. Winter, T. Placke, Toward Green Battery Cells: Perspective on Materials and Technologies, Small Methods 4 (2020) 2000039. https://doi.org/10.1002/smtd.202000039.

[9] Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, C. Chen, Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery, J. Power Sources 208 (2012) 210–224. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.038.

[10] D.H. Doughty, E.P. Roth, A General Discussion of Li Ion Battery Safety, Electrochem. Soc. Interface 21 (2012) 37. https://doi.org/10.1149/2.F03122if.

[11] Y. Shen, B. Liu, X. Liu, J. Liu, J. Ding, C. Zhong, W. Hu, Water-in-salt electrolyte for safe and high-energy aqueous battery, Energy Storage Mater. 34 (2021) 461–474. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.10.011.

[12] C. Poinssot, WMF CRITICALITY ASSESSMENT, (2024).

[13] K. Xu, Electrolytes, Interfaces and Interphases, 1st ed., The Royal Society of Chemistry, 2023. https://doi.org/10.1039/9781837671311.

[14] H. Wenzl, BATTERIES | Capacity, in: J. Garche (Ed.), Encycl. Electrochem. Power Sources, Elsevier, Amsterdam, 2009: pp. 395–400. https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00043-5.

[15] M. Shahjalal, P.K. Roy, T. Shams, A. Fly, J.I. Chowdhury, Md.R. Ahmed, K. Liu, A review on second-life of Li-ion batteries: prospects, challenges, and issues, Energy 241 (2022) 122881. https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122881.

[16] D. Linden, T.B. Reddy, eds., Handbook of batteries, 3rd ed, McGraw-Hill, New York, 2002.

[17] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, Nature 414 (2001) 359–367. https://doi.org/10.1038/35104644.

[18] T. Ohzuku, R.J. Brodd, An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries, J. Power Sources 174 (2007) 449–456. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.154.

[19] J.-M. Tarascon, Quel futur pour les batteries ?, Pourlascience.fr (2021). https://www.pourlascience.fr/sd/energie/https:https://www.pourlascience.fr/sd/energie/quel-futur-pour-les-batteries-21651.php.

[20] C. Doublet, Comprendre les mécanismes de dégradation dans les batteries aqueuses à électrolyte concentré, thesis, Université Grenoble Alpes, 2024. https://theses.fr/s366262.

[21] Global EV Outlook 2025 – Analysis, IEA (2025). https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2025.

[22] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future, Mater. Today 18 (2015) 252–264. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040.

[23] J.B. Goodenough, K.-S. Park, The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 1167–1176. https://doi.org/10.1021/ja3091438.

[24] Y. Wang, J. Wang, J. Yang, Y. Nuli, High-Rate LiFePO4 Electrode Material Synthesized by a Novel Route from FePO4 · 4H2O, Adv. Funct. Mater. 16 (2006) 2135–2140. https://doi.org/10.1002/adfm.200600442.

[25] L.-X. Yuan, Z.-H. Wang, W.-X. Zhang, X.-L. Hu, J.-T. Chen, Y.-H. Huang, J. B. Goodenough, Development and challenges of LiFePO 4 cathode material for lithium-ion batteries, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 269–284. https://doi.org/10.1039/C0EE00029A.
[26] K. Xu, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, Chem. Rev. 104 (2004) 4303–4418. https://doi.org/10.1021/cr030203g.
[27] J. Kalhoff, G.G. Eshetu, D. Bresser, S. Passerini, Safer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Perspectives, ChemSusChem 8 (2015) 2154–2175. https://doi.org/10.1002/cssc.201500284.
[28] V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi, H.-K. Liu, Lithium-Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries, Chem. – Eur. J. 17 (2011) 14326–14346. https://doi.org/10.1002/chem.201101486.
[29] H. Yang, G.V. Zhuang, P.N. Ross, Thermal stability of LiPF6 salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF6, J. Power Sources 161 (2006) 573–579. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.058.
[30] T. Kawamura, S. Okada, J. Yamaki, Decomposition reaction of LiPF6-based electrolytes for lithium ion cells, J. Power Sources 156 (2006) 547–554. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.084.
[31] T. Kawamura, T. Sonoda, S. Okada, J. Yamaki, Improvement of the Stability of LiPF6 Electrolytes toward Water by the Addition of LiCl, Electrochemistry 71 (2003) 1139–1141. https://doi.org/10.5796/electrochemistry.71.1139.
[32] H. Wang, H. Xu, Z. Zhang, Q. Wang, C. Jin, C. Wu, C. Xu, J. Hao, L. Sun, Z. Du, Y. Li, J. Sun, X. Feng, Fire and explosion characteristics of vent gas from lithium-ion batteries after thermal runaway: A comparative study, eTransportation 13 (2022) 100190. https://doi.org/10.1016/j.etran.2022.100190.
[33] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, X. He, Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review, Energy Storage Mater. 10 (2018) 246–267. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.05.013.
[34] K.O.A. Amano, S.-K. Hahn, N. Butt, P. Vorwerk, E. Gimadieva, R. Tschirschwitz, T. Rappsilber, U. Krause, Composition and Explosibility of Gas Emissions from Lithium-Ion Batteries Undergoing Thermal Runaway, Batteries 9 (2023) 300. https://doi.org/10.3390/batteries9060300.
[35] Z. Jia, P. Qin, Z. Li, Z. Wei, K. Jin, L. Jiang, Q. Wang, Analysis of gas release during the process of thermal runaway of lithium-ion batteries with three different cathode materials, J. Energy Storage 50 (2022) 104302. https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104302.
[36] H. Ahn, D. Kim, M. Lee, K.W. Nam, Challenges and possibilities for aqueous battery systems, Commun. Mater. 4 (2023). https://doi.org/10.1038/s43246-023-00367-2.
[37] W. Li, J.R. Dahn, D.S. Wainwright, Rechargeable Lithium Batteries with Aqueous Electrolytes, Science 264 (1994) 1115–1118. https://doi.org/10.1126/science.264.5162.1115.
[38] R. Ruffo, C. Wessells, R.A. Huggins, Y. Cui, Electrochemical behavior of LiCoO2 as aqueous lithium-ion battery electrodes, Electrochem. Commun. 11 (2009) 247–249. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.11.015.
[39] L. Droguet, G.M. Hobold, M.F. Lagadec, R. Guo, C. Lethien, M. Hallot, O. Fontaine, J.-M. Tarascon, B.M. Gallant, A. Grimaud, Can an Inorganic Coating Serve as Stable SEI for Aqueous Superconcentrated Electrolytes?, ACS Energy Lett. 6 (2021) 2575–2583. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c01097.
[40] L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, K. Xu, "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries, Science 350 (2015) 938–943. https://doi.org/10.1126/science.aab1595.
[41] W.R. McKinnon, J.R. Dahn, How to Reduce the Cointercalation of Propylene Carbonate in LixZrS2 and Other Layered Compounds, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 364. https://doi.org/10.1149/1.2113839.
[42] C.A. Angell, C. Liu, E. Sanchez, Rubbery solid electrolytes with dominant cationic transport and high ambient conductivity, Nature 362 (1993) 137–139. https://doi.org/10.1038/362137a0.
[43] L. Suo, Y.-S. Hu, H. Li, M. Armand, L. Chen, A new class of Solvent-in-Salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries, Nat. Commun. 4 (2013) 1481. https://doi.org/10.1038/ncomms2513.
[44] D.-H. Kim, S. Hwang, J.-J. Cho, S. Yu, S. Kim, J. Jeon, K.H. Ahn, C. Lee, H.-K. Song, H. Lee, Toward Fast Operation of Lithium Batteries: Ion Activity as the Factor To Determine the Concentration Polarization, ACS Energy Lett. 4 (2019) 1265–1270. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b00724.
[45] S. Li, B. Chen, Z. Shi, Q. Tong, J. Weng, Optimizing strategies for high Li+ transference number in solid state electrolytes for lithium batteries: A review, J. Energy Storage 102 (2024) 114210. https://doi.org/10.1016/j.est.2024.114210.

[46] L. Coustan, G. Shul, D. Bélanger, Electrochemical behavior of platinum, gold and glassy carbon electrodes in water-in-salt electrolyte, Electrochem. Commun. 77 (2017) 89–92. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.03.001.
[47] L. Suo, F. Han, X. Fan, H. Liu, K. Xu, C. Wang, "Water-in-Salt" electrolytes enable green and safe Li-ion batteries for large scale electric energy storage applications, J. Mater. Chem. A 4 (2016) 6639–6644. https://doi.org/10.1039/C6TA00451B.
[48] Y. Yamada, A. Yamada, Review—Superconcentrated Electrolytes for Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) A2406. https://doi.org/10.1149/2.0041514jes.
[49] P. Johansson, S.P. Gejji, J. Tegenfeldt, J. Lindgren, The imide ion: potential energy surface and geometries, Electrochimica Acta 43 (1998) 1375–1379. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)10047-0.
[50] M. Paillot, Compréhension fondamentale et développement d'électrolytes aqueux concentrés pour les batteries Mg, These de doctorat, université Paris-Saclay, 2024. https://theses.fr/2024UPASF048.
[51] R. Andersson, F. Årén, A.A. Franco, P. Johansson, Ion Transport Mechanisms via Time-Dependent Local Structure and Dynamics in Highly Concentrated Electrolytes, J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 140537. https://doi.org/10.1149/1945-7111/abc657.
[52] P. Tan, J. Yue, Y. Yu, B. Liu, T. Liu, L. Zheng, L. He, X. Zhang, L. Suo, L. Hong, Solid-Like Nano-Anion Cluster Constructs a Free Lithium-Ion-Conducting Superfluid Framework in a Water-in-Salt Electrolyte, J. Phys. Chem. C 125 (2021) 11838–11847. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01663.
[53] N. Dubouis, P. Lemaire, B. Mirvaux, E. Salager, M. Deschamps, A. Grimaud, The role of the hydrogen evolution reaction in the solid–electrolyte interphase formation mechanism for "Water-in-Salt" electrolytes, Energy Environ. Sci. 11 (2018) 3491–3499. https://doi.org/10.1039/C8EE02456A.
[54] O. Borodin, L. Suo, M. Gobet, X. Ren, F. Wang, A. Faraone, J. Peng, M. Olguin, M. Schroeder, M.S. Ding, E. Gobrogge, A. von Wald Cresce, S. Munoz, J.A. Dura, S. Greenbaum, C. Wang, K. Xu, Liquid Structure with Nano-Heterogeneity Promotes Cationic Transport in Concentrated Electrolytes, ACS Nano 11 (2017) 10462–10471. https://doi.org/10.1021/acsnano.7b05664.
[55] M.S. Ding, K. Xu, Phase Diagram, Conductivity, and Glass Transition of LiTFSI–H2O Binary Electrolytes, J. Phys. Chem. C 122 (2018) 16624–16629. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05193.
[56] M. Zhang, H. Hao, D. Zhou, Y. Duan, Y. Wang, H. Bian, Understanding the Microscopic Structure of a "Water-in-Salt" Lithium Ion Battery Electrolyte Probed with Ultrafast IR Spectroscopy, J. Phys. Chem. C 124 (2020) 8594–8604. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00937.
[57] Z. Li, R. Bouchal, T. Mendez-Morales, A.-L. Rollet, C. Rizzi, S. Le Vot, F. Favier, B. Rotenberg, O. Borodin, O. Fontaine, M. Salanne, Transport Properties of Li-TFSI Water-in-Salt Electrolytes, J. Phys. Chem. B 123 (2019) 10514–10521. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.9b08961.
[58] K. Xu, Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond, Chem. Rev. 114 (2014) 11503–11618. https://doi.org/10.1021/cr500003w.
[59] P. Hilbig, L. Ibing, R. Wagner, M. Winter, I. Cekic-Laskovic, Ethyl Methyl Sulfone-Based Electrolytes for Lithium Ion Battery Applications, Energies 10 (2017) 1312. https://doi.org/10.3390/en10091312.
[60] T. Tsurumura, Y. Hashimoto, M. Morita, Y. Umebayashi, K. Fujii, Anion Coordination Characteristics of Ion-pair Complexes in Highly Concentrated Aqueous Lithium Bis(trifluoromethane- sulfonyl)amide Electrolytes, Anal. Sci. 35 (2019) 289–294. https://doi.org/10.2116/analsci.18P407.
[61] P. Walden, Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel: III. Teil: Innere Reibung und deren Zusammenhang mit dem Leitvermögen, Z. Für Phys. Chem. 55U (1906) 207–249. https://doi.org/10.1515/zpch-1906-5511.
[62] K.S. Han, Z. Yu, H. Wang, P.C. Redfern, L. Ma, L. Cheng, Y. Chen, J.Z. Hu, L.A. Curtiss, K. Xu, V. Murugesan, K.T. Mueller, Origin of Unusual Acidity and Li+ Diffusivity in a Series of Water-in-Salt Electrolytes, J. Phys. Chem. B 124 (2020) 5284–5291. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.0c02483.
[63] Y. Zhang, E.J. Maginn, Water-In-Salt LiTFSI Aqueous Electrolytes (2): Transport Properties and Li+ Dynamics Based on Molecular Dynamics Simulations, J. Phys. Chem. B 125 (2021) 13246–13254. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c07581.
[64] S. Zugmann, M. Fleischmann, M. Amereller, R.M. Gschwind, H.D. Wiemhöfer, H.J. Gores, Measurement of transference numbers for lithium ion electrolytes via four different methods, a comparative study, Electrochimica Acta 56 (2011) 3926–3933. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.025.
[65] H. Watanabe, N. Arai, E. Nozaki, J. Han, K. Fujii, K. Ikeda, T. Otomo, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, Y. Kameda, Y. Umebayashi, Local Structure of Li+ in Superconcentrated Aqueous LiTFSA Solutions, J. Phys. Chem. B 125 (2021) 7477–7484. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c04693.

[66] X. Liu, Z. Yu, E. Sarnello, K. Qian, S. Seifert, R.E. Winans, L. Cheng, T. Li, Microscopic Understanding of the Ionic Networks of "Water-in-Salt" Electrolytes, Energy Mater. Adv. 2021 (2021). https://doi.org/10.34133/2021/7368420.
[67] X. Liu, S.-C. Lee, S. Seifert, L. He, C. Do, R.E. Winans, G. Kwon, Y. Z, T. Li, Revealing the Correlation between the Solvation Structures and the Transport Properties of Water-in-Salt Electrolytes, Chem. Mater. 35 (2023) 2088–2094. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c03654.
[68] J. Lim, K. Park, H. Lee, J. Kim, K. Kwak, M. Cho, Nanometric Water Channels in Water-in-Salt Lithium Ion Battery Electrolyte, J. Am. Chem. Soc. 140 (2018) 15661–15667. https://doi.org/10.1021/jacs.8b07696.
[69] X. Liu, S.-C. Lee, S. Seifer, R.E. Winans, L. Cheng, Y. Z, T. Li, Insight into the nanostructure of "water in salt" solutions: A SAXS/WAXS study on imide-based lithium salts aqueous solutions, Energy Storage Mater. 45 (2022) 696–703. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.12.016.
[70] Z. Yu, L.A. Curtiss, R.E. Winans, Y. Zhang, T. Li, L. Cheng, Asymmetric Composition of Ionic Aggregates and the Origin of High Correlated Transference Number in Water-in-Salt Electrolytes, J. Phys. Chem. Lett. 11 (2020) 1276–1281. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b03495.
[71] J.-B. Brubach, A. Mermet, A. Filabozzi, A. Gerschel, P. Roy, Signatures of the Hydrogen Bonding in the Infrared Bands of Water, J. Chem. Phys. 122 (2005) 184509. https://doi.org/10.1063/1.1894929.
[72] N.H.C. Lewis, B. Dereka, Y. Zhang, E.J. Maginn, A. Tokmakoff, From Networked to Isolated: Observing Water Hydrogen Bonds in Concentrated Electrolytes with Two-Dimensional Infrared Spectroscopy, J. Phys. Chem. B 126 (2022) 5305–5319. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.2c03341.
[73] M. Paillot, A. Wong, S.A. Denisov, P. Soudan, P. Poizot, B. Montigny, M. Mostafavi, M. Gauthier, S. Le Caër, Predicting Degradation Mechanisms in Lithium Bistriflimide "Water-In-Salt" Electrolytes For Aqueous Batteries, ChemSusChem 16 (2023) e202300692. https://doi.org/10.1002/cssc.202300692.
[74] Y. Zhang, N.H.C. Lewis, J. Mars, G. Wan, N.J. Weadock, C.J. Takacs, M.R. Lukatskaya, H.-G. Steinrück, M.F. Toney, A. Tokmakoff, E.J. Maginn, Water-in-Salt LiTFSI Aqueous Electrolytes. 1. Liquid Structure from Combined Molecular Dynamics Simulation and Experimental Studies, J. Phys. Chem. B 125 (2021) 4501–4513. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c02189.
[75] J. Zheng, G. Tan, P. Shan, T. Liu, J. Hu, Y. Feng, L. Yang, M. Zhang, Z. Chen, Y. Lin, J. Lu, J.C. Neuefeind, Y. Ren, K. Amine, L.-W. Wang, K. Xu, F. Pan, Understanding Thermodynamic and Kinetic Contributions in Expanding the Stability Window of Aqueous Electrolytes, Chem 4 (2018) 2872–2882. https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.09.004.
[76] L. Suo, D. Oh, Y. Lin, Z. Zhuo, O. Borodin, T. Gao, F. Wang, A. Kushima, Z. Wang, H.-C. Kim, Y. Qi, W. Yang, F. Pan, J. Li, K. Xu, C. Wang, How Solid-Electrolyte Interphase Forms in Aqueous Electrolytes, J. Am. Chem. Soc. 139 (2017) 18670–18680. https://doi.org/10.1021/jacs.7b10688.
[77] A. France-Lanord, F. Pietrucci, A.M. Saitta, J.-M. Tarascon, A. Grimaud, M. Salanne, Chemical Decomposition of the TFSI Anion under Aqueous Basic Conditions, PRX Energy 1 (2022) 013005. https://doi.org/10.1103/PRXEnergy.1.013005.
[78] R. Bouchal, Z. Li, C. Bongu, S. Le Vot, R. Berthelot, B. Rotenberg, F. Favier, S.A. Freunberger, M. Salanne, O. Fontaine, Competitive Salt Precipitation/Dissolution During Free-Water Reduction in Water-in-Salt Electrolyte, Angew. Chem. Int. Ed. 59 (2020) 15913–15917. https://doi.org/10.1002/anie.202005378.
[79] R. Jommongkol, S. Deebansok, J. Deng, Y. Zhu, R. Bouchal, O. Fontaine, Unveiling LiTFSI Precipitation as a Key Factor in Solid Electrolyte Interphase Formation in Li-Based Water-in-Salt Electrolytes, Small 20 (2024). https://doi.org/10.1002/smll.202303945.
[80] L. Droguet, A. Grimaud, O. Fontaine, J.-M. Tarascon, Water-in-Salt Electrolyte (WiSE) for Aqueous Batteries: A Long Way to Practicality, Adv. Energy Mater. 10 (2020) 2002440. https://doi.org/10.1002/aenm.202002440.
[81] F. Alloin, L. Crepel, L. Cointeaux, J.-C. Leprêtre, F. Fusalba, S. Martinet, The Interest of Diazonium Chemistry for Aqueous Lithium-Ion Battery, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) A3171. https://doi.org/10.1149/2.026305jes.
[82] L. Suo, O. Borodin, W. Sun, X. Fan, C. Yang, F. Wang, T. Gao, Z. Ma, M. Schroeder, A. von Cresce, S.M. Russell, M. Armand, A. Angell, K. Xu, C. Wang, Advanced High-Voltage Aqueous Lithium-Ion Battery Enabled by "Water-in-Bisalt" Electrolyte, Angew. Chem. Int. Ed. 55 (2016) 7136–7141. https://doi.org/10.1002/anie.201602397.
[83] Y. Yamada, K. Usui, K. Sodeyama, S. Ko, Y. Tateyama, A. Yamada, Hydrate-melt electrolytes for high-energy-density aqueous batteries, Nat. Energy 1 (2016) 1–9. https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.129.

[84] N. Dubouis, C. Park, M. Deschamps, S. Abdelghani-Idrissi, M. Kanduč, A. Colin, M. Salanne, J. Dzubiella, A. Grimaud, B. Rotenberg, Chasing Aqueous Biphasic Systems from Simple Salts by Exploring the LiTFSI/LiCl/H2O Phase Diagram, ACS Cent. Sci. 5 (2019) 640–643. https://doi.org/10.1021/acscentsci.8b00955.

[85] N. Dubouis, A. France-Lanord, A. Brige, M. Salanne, A. Grimaud, Anion Specific Effects Drive the Formation of Li-Salt Based Aqueous Biphasic Systems, J. Phys. Chem. B 125 (2021) 5365–5372. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c01750.

[86] X. Xu, L. Su, F. Lu, N. Sun, X. Gao, L. Zheng, Insight into the solvation and dynamic behaviors of lithium salt in water-in-bisalt electrolytes, J. Mol. Liq. 400 (2024) 124533. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124533.

[87] L. Chen, J. Zhang, Q. Li, J. Vatamanu, X. Ji, T.P. Pollard, C. Cui, S. Hou, J. Chen, C. Yang, L. Ma, M.S. Ding, M. Garaga, S. Greenbaum, H.-S. Lee, O. Borodin, K. Xu, C. Wang, A 63 m Superconcentrated Aqueous Electrolyte for High-Energy Li-Ion Batteries, ACS Energy Lett. 5 (2020) 968–974. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00348.

[88] D. Reber, R.-S. Kühnel, C. Battaglia, Suppressing Crystallization of Water-in-Salt Electrolytes by Asymmetric Anions Enables Low-Temperature Operation of High-Voltage Aqueous Batteries, ACS Mater. Lett. 1 (2019) 44–51. https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00043.

[89] M. Dhasarathaboopathy, P. Sabhapathy, B. Gurkan, Water-in-bisalt electrolytes with mixed hydrophilic and hydrophobic anions for enhanced transport and stability for potassium-ion batteries, RSC Adv. 15 (2025) 94–100. https://doi.org/10.1039/D4RA08378D.

[90] L. Jiang, L. Liu, J. Yue, Q. Zhang, A. Zhou, O. Borodin, L. Suo, H. Li, L. Chen, K. Xu, Y.-S. Hu, High-Voltage Aqueous Na-Ion Battery Enabled by Inert-Cation-Assisted Water-in-Salt Electrolyte, Adv. Mater. 32 (2020) 1904427. https://doi.org/10.1002/adma.201904427.

[91] J. Xie, Z. Liang, Y.-C. Lu, Molecular crowding electrolytes for high-voltage aqueous batteries, Nat. Mater. 19 (2020) 1006–1011. https://doi.org/10.1038/s41563-020-0667-y.

[92] A. Semmeq, S. Del Galdo, M. Chiarini, I. Daidone, C. Casieri, Macromolecular *vs* molecular crowding in aqueous solutions: A comparative study of PEG400 and ethylene glycol, J. Mol. Liq. 394 (2024) 123713. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123713.

[93] S. Del Galdo, M. Chiarini, C. Casieri, I. Daidone, High density water clusters observed at high concentrations of the macromolecular crowder PEG400, J. Mol. Liq. 357 (2022) 119038. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119038.

[94] M. Peng, L. Wang, L. Li, Z. Peng, X. Tang, T. Hu, K. Yuan, Y. Chen, Molecular crowding agents engineered to make bioinspired electrolytes for high-voltage aqueous supercapacitors, eScience 1 (2021) 83–90. https://doi.org/10.1016/j.esci.2021.09.004.

[95] C. Zhang, Z. Cai, R. Huang, H. Pan, Hybrid Aqueous/Non-aqueous Electrolytes for Lithium-Ion and Zinc-Ion Batteries: A Mini-Review, Batter. Supercaps 6 (2023) e202300053. https://doi.org/10.1002/batt.202300053.

[96] F. Wang, O. Borodin, M.S. Ding, M. Gobet, J. Vatamanu, X. Fan, T. Gao, N. Eidson, Y. Liang, W. Sun, S. Greenbaum, K. Xu, C. Wang, Hybrid Aqueous/Non-aqueous Electrolyte for Safe and High-Energy Li-Ion Batteries, Joule 2 (2018) 927–937. https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.02.011.

[97] Y. Shang, N. Chen, Y. Li, S. Chen, J. Lai, Y. Huang, W. Qu, F. Wu, R. Chen, An "Ether-In-Water" Electrolyte Boosts Stable Interfacial Chemistry for Aqueous Lithium-Ion Batteries, Adv. Mater. 32 (2020) 2004017. https://doi.org/10.1002/adma.202004017.

[98] Z. Huang, T. Wang, X. Li, H. Cui, G. Liang, Q. Yang, Z. Chen, A. Chen, Y. Guo, J. Fan, C. Zhi, Small-Dipole-Molecule-Containing Electrolytes for High-Voltage Aqueous Rechargeable Batteries, Adv. Mater. 34 (2022) 2106180. https://doi.org/10.1002/adma.202106180.

[99] J. Yu, C. Yu, X. Song, Q. Zhang, Z. Wang, Y. Xie, Y. Liu, W. Li, Y. Ding, J. Qiu, Microscopic-Level Insights into Solvation Chemistry for Nonsolvating Diluents Enabling High-Voltage/Rate Aqueous Supercapacitors, J. Am. Chem. Soc. 145 (2023) 13828–13838. https://doi.org/10.1021/jacs.3c02754.

[100] G. Ah-Lung, B. Flamme, M. Maréchal, F. Ghamouss, J. Jacquemin, A Comprehensive Formulation of Aqueous Electrolytes for Low-Temperature Supercapacitors, ChemSusChem 16 (2023). https://doi.org/10.1002/cssc.202202323.

[101] E. Brini, C.J. Fennell, M. Fernandez-Serra, B. Hribar-Lee, M. Lukšič, K.A. Dill, How Water's Properties Are Encoded in Its Molecular Structure and Energies, Chem. Rev. 117 (2017) 12385–12414. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00259.

[102] M. Paillot, S. Le Caër, M. Gauthier, Is the Amount of Water the Most Important Parameter in Concentrated Aqueous Electrolytes? The Case of Aqueous Magnesium Cells, ACS Electrochem. (2025). https://doi.org/10.1021/acselectrochem.5c00082.

[103] D. Reber, R. Grissa, M. Becker, R.-S. Kühnel, C. Battaglia, Anion Selection Criteria for Water-in-Salt Electrolytes, Adv. Energy Mater. 11 (2021) 2002913. https://doi.org/10.1002/aenm.202002913.

[104] B. Hribar, N.T. Southall, V. Vlachy, K.A. Dill, How Ions Affect the Structure of Water, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 12302–12311. https://doi.org/10.1021/ja026014h.

[105] K.P. Gregory, G.R. Elliott, H. Robertson, A. Kumar, E.J. Wanless, G.B. Webber, V.S.J. Craig, G.G. Andersson, A.J. Page, Understanding specific ion effects and the Hofmeister series, Phys. Chem. Chem. Phys. 24 (2022) 12682–12718. https://doi.org/10.1039/D2CP00847E.

[106] S. Han, Anionic effects on the structure and dynamics of water in superconcentrated aqueous electrolytes, RSC Adv. 9 (2019) 609–619. https://doi.org/10.1039/C8RA09589B.

[107] J. Han, A. Mariani, S. Passerini, A. Varzi, A perspective on the role of anions in highly concentrated aqueous electrolytes, Energy Environ. Sci. 16 (2023) 1480–1501. https://doi.org/10.1039/D2EE03682G.

[108] W.M. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th ed., CRC Press, 2014.

[109] T. Hosaka, K. Kubota, A.S. Hameed, S. Komaba, Research Development on K-Ion Batteries, Chem. Rev. 120 (2020) 6358–6466. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00463.

[110] Y. Sui, A.M. Scida, B. Li, C. Chen, Y. Fu, Y. Fang, P.A. Greaney, T.M. Osborn Popp, D. Jiang, C. Fang, X. Ji, The Influence of Ions on the Electrochemical Stability of Aqueous Electrolytes, Angew. Chem. Int. Ed. 63 (2024) e202401555. https://doi.org/10.1002/anie.202401555.

[111] D. Peng, R. Sun, J. Han, T. Zhao, R. Tian, A. Zhang, Y. Zhang, Y. You, A Low-Concentrated Electrolyte with a 3.5 V Electrochemical Stability Window, Made by Restructuring the H-Bond Network, for High-Energy and Long-Life Aqueous Sodium-Ion Batteries, ACS Energy Lett. 9 (2024) 6215–6224. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.4c02901.

[112] E. Flórez, N. Acelas, C. Ibargüen, S. Mondal, J. Luis Cabellos, G. Merino, A. Restrepo, Microsolvation of NO 3 − : structural exploration and bonding analysis, RSC Adv. 6 (2016) 71913–71923. https://doi.org/10.1039/C6RA15059D.

[113] J. Jiang, B. Liu, G. Liu, D. Qian, C. Yang, J. Li, A systematically comparative study on LiNO3 and Li2SO4 aqueous electrolytes for electrochemical double-layer capacitors, Electrochimica Acta 274 (2018) 121–130. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.097.

[114] L. Marchal, Développement d'une nouvelle technologie Li-ion fonctionnant en solution aqueuse, These de doctorat, Grenoble, 2011. https://www.theses.fr/2011GRENI085.

[115] P. Jaumaux, X. Yang, B. Zhang, J. Safaei, X. Tang, D. Zhou, C. Wang, G. Wang, Localized Water-In-Salt Electrolyte for Aqueous Lithium-Ion Batteries, Angew. Chem. - Int. Ed. 60 (2021) 19965–19973. https://doi.org/10.1002/anie.202107389.

[116] J. Guo, Y. Ma, K. Zhao, Y. Wang, B. Yang, J. Cui, X. Yan, High-Performance and Ultra-Stable Aqueous Supercapacitors Based on a Green and Low-Cost Water-In-Salt Electrolyte, ChemElectroChem 6 (2019) 5433–5438. https://doi.org/10.1002/celc.201901591.

[117] Y. Zhu, S. Zheng, P. Lu, J. Ma, P. Das, F. Su, H.-M. Cheng, Z.-S. Wu, Kinetic regulation of MXene with water-in-LiCl electrolyte for high-voltage micro-supercapacitors, Natl. Sci. Rev. 9 (2022) nwac024. https://doi.org/10.1093/nsr/nwac024.

[118] M. Turgeman, V. Wineman-Fisher, F. Malchik, A. Saha, G. Bergman, B. Gavriel, T.R. Penki, A. Nimkar, V. Baranauskaite, H. Aviv, M.D. Levi, M. Noked, D.T. Major, N. Shpigel, D. Aurbach, A cost-effective water-in-salt electrolyte enables highly stable operation of a 2.15-V aqueous lithium-ion battery, Cell Rep. Phys. Sci. 3 (2022) 100688. https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100688.

[119] W. Deng, X. Wang, C. Liu, C. Li, J. Chen, N. Zhu, R. Li, M. Xue, Li/K mixed superconcentrated aqueous electrolyte enables high-performance hybrid aqueous supercapacitors, Energy Storage Mater. 20 (2019) 373–379. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.10.023.

[120] M.R. Lukatskaya, J.I. Feldblyum, D.G. Mackanic, F. Lissel, D.L. Michels, Y. Cui, Z. Bao, Concentrated mixed cation acetate "water-in-salt" solutions as green and low-cost high voltage electrolytes for aqueous batteries, Energy Environ. Sci. 11 (2018) 2876–2883. https://doi.org/10.1039/C8EE00833G.

[121] J. Xu, X. Ji, J. Zhang, C. Yang, P. Wang, S. Liu, K. Ludwig, F. Chen, P. Kofinas, C. Wang, Aqueous electrolyte design for super-stable 2.5 V LiMn2O4 || Li4Ti5O12 pouch cells, Nat. Energy 7 (2022) 186–193. https://doi.org/10.1038/s41560-021-00977-5.

[122] L. Tian, A. Yuan, Electrochemical performance of nanostructured spinel LiMn2O4 in different aqueous electrolytes, J. Power Sources 192 (2009) 693–697. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.002.
[123] P. He, J.-L. Liu, W.-J. Cui, J.-Y. Luo, Y.-Y. Xia, Investigation on capacity fading of LiFePO4 in aqueous electrolyte, Electrochimica Acta 56 (2011) 2351–2357. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.027.
[124] M. Zhao, B. Zhang, G. Huang, H. Zhang, X. Song, Excellent rate capabilities of (LiFePO4/C)//LiV3O8 in an optimized aqueous solution electrolyte, J. Power Sources 232 (2013) 181–186. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.026.
[125] M. Zhao, Q. Zheng, F. Wang, W. Dai, X. Song, Electrochemical performance of high specific capacity of lithium-ion cell LiV3O8//LiMn2O4 with LiNO3 aqueous solution electrolyte, Electrochimica Acta 56 (2011) 3781–3784. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.057.
[126] A. Ahuja, S.H. Akella, A. Sengupta, P. Kumari, M. Noked, S. Mitra, Enhanced Stability and Performance of High-Voltage LNMO Cathodes with Dual-Anion Niobium Oxyfluoride Coating, Small n/a (n.d.) e05389. https://doi.org/10.1002/smll.202505389.
[127] H. Wang, K. Huang, Y. Zeng, S. Yang, L. Chen, Electrochemical properties of TiP2O7 and LiTi2(PO4)3 as anode material for lithium ion battery with aqueous solution electrolyte, Electrochimica Acta 52 (2007) 3280–3285. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.10.010.
[128] G.J. Wang, N.H. Zhao, L.C. Yang, Y.P. Wu, H.Q. Wu, R. Holze, Characteristics of an aqueous rechargeable lithium battery (ARLB), Electrochimica Acta 52 (2007) 4911–4915. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.051.
[129] X.L. Zeng, Y.Y. Huang, F.L. Luo, Y.B. He, D.G. Tong, Synthesis of LiCoO2 by l-apple acid assisted sol–gel method and its electrochemical behavior in aqueous lithium-ion battery, J. Sol-Gel Sci. Technol. 54 (2010) 139–146. https://doi.org/10.1007/s10971-010-2168-y.
[130] H.J. Jakobsen, H. Bildsøe, J. Skibsted, T. Giavani, 14N MAS NMR Spectroscopy. An Instrumental Challenge and Informatory Technique, in: Magn. Reson. Colloid Interface Sci., Springer, Dordrecht, 2002: pp. 43–55. https://doi.org/10.1007/978-94-010-0534-0_3.
[131] H. Vink, Mutual diffusion and self-diffusion in the frictional formalism of non-equilibrium thermodynamics, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases 81 (1985) 1725–1730. https://doi.org/10.1039/F19858101725.
[132] T.-Y. Wu, L. Hao, P.-R. Chen, J.-W. Liao, Ionic Conductivity and Transporting Properties in LiTFSI-Doped Bis (trifluoromethanesulfonyl)imide-Based Ionic Liquid Electrolyte, Int. J. Electrochem. Sci. 8 (2013) 2606–2624. https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14335-5.
[133] G. Pagès, V. Gilard, R. Martino, M. Malet-Martino, Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance measurements (PFG NMR) for diffusion ordered spectroscopy (DOSY) mapping, Analyst 142 (2017) 3771–3796. https://doi.org/10.1039/C7AN01031A.
[134] R.M. Cotts, M.J.R. Hoch, T. Sun, J.T. Markert, Pulsed field gradient stimulated echo methods for improved NMR diffusion measurements in heterogeneous systems, J. Magn. Reson. 1969 83 (1989) 252–266. https://doi.org/10.1016/0022-2364(89)90189-3.
[135] J. Grdadolnik, ATR-FTIR SPECTROSCOPY: ITS ADVANTAGES AND LIMITATIONS, Acta Chim. Slov. 49 (2002) 631–642.
[136] S.L. Caër, S. Pin, S. Esnouf, Q. Raffy, J.P. Renault, J.-B. Brubach, G. Creff, P. Roy, A trapped water network in nanoporous material: the role of interfaces, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 17658–17666. https://doi.org/10.1039/C1CP21980D.
[137] P. Toudret, Compréhension et optimisation des couches actives de pile à combustible à membrane échangeuse de protons, These de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2023. https://theses.fr/2023GRALI124.
[138] A.J. Allen, F. Zhang, R.J. Kline, W.F. Guthrie, J. Ilavsky, NIST Standard Reference Material 3600: Absolute Intensity Calibration Standard for Small-Angle X-ray Scattering, J. Appl. Crystallogr. 50 (2017) 462–474. https://doi.org/10.1107/S1600576717001972.
[139] N. Dautain, Batteries K-ion, vers un système complet sans métaux critiques, These de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2024. https://theses.fr/2024GRALI099.
[140] Z. Xue, D. Guan, J. Zeng, Y. Cao, Z. Peng, G. Hu, K. Du, Research on the assembly process of full coin cells: key factors affecting data reliability, Ionics 29 (2023) 5285–5293. https://doi.org/10.1007/s11581-023-05225-2.

[141] A. Méry, S. Rousselot, D. Lepage, M. Dollé, A Critical Review for an Accurate Electrochemical Stability Window Measurement of Solid Polymer and Composite Electrolytes, Materials 14 (2021) 3840. https://doi.org/10.3390/ma14143840.
[142] J. Chen, J. Vatamanu, L. Xing, O. Borodin, H. Chen, X. Guan, X. Liu, K. Xu, W. Li, Improving Electrochemical Stability and Low-Temperature Performance with Water/Acetonitrile Hybrid Electrolytes, Adv. Energy Mater. 10 (2020) 1902654. https://doi.org/10.1002/aenm.201902654.
[143] M.P.S. Mousavi, A.J. Dittmer, B.E. Wilson, J. Hu, A. Stein, P. Bühlmann, Unbiased Quantification of the Electrochemical Stability Limits of Electrolytes and Ionic Liquids, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) A2250. https://doi.org/10.1149/2.0271512jes.
[144] Y. Watanabe, S. Kinoshita, S. Wada, K. Hoshino, H. Morimoto, S. Tobishima, Electrochemical properties and lithium ion solvation behavior of sulfone–ester mixed electrolytes for high-voltage rechargeable lithium cells, J. Power Sources 179 (2008) 770–779. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.01.006.
[145] G. Hernández, I.L. Johansson, A. Mathew, C. Sångeland, D. Brandell, J. Mindemark, Going Beyond Sweep Voltammetry: Alternative Approaches in Search of the Elusive Electrochemical Stability of Polymer Electrolytes, J. Electrochem. Soc. 168 (2021) 100523. https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac2d8b.
[146] N. Cheng, S. Stambula, D. Wang, M.N. Banis, J. Liu, A. Riese, B. Xiao, R. Li, T.-K. Sham, L.-M. Liu, G.A. Botton, X. Sun, Platinum single-atom and cluster catalysis of the hydrogen evolution reaction, Nat. Commun. 7 (2016) 13638. https://doi.org/10.1038/ncomms13638.
[147] Z. Li, Y. Zhao, W.E. Tenhaeff, Determining the Absolute Anodic Stability Threshold of Polymer Electrolytes: A Capacity-Based Electrochemical Method, Chem. Mater. 33 (2021) 1927–1934. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04248.
[148] I. Azcarate, W. Yin, C. Méthivier, F. Ribot, C. Laberty-Robert, A. Grimaud, Assessing the Oxidation Behavior of EC:DMC Based Electrolyte on Non-Catalytically Active Surface, J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 080530. https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab8f57.
[149] Radiometer analytical, pH theory and practice, (n.d.).
[150] E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, M.M. Levin, K.I. Maslakov, S.Yu. Kupreenko, K.A. Lyssenko, S.V. Savilov, New asymmetrical morpholinium- and 1,1-dioxidothiomorpholinium-based dicationic ionic liquid: structure, thermophysical and electrochemical properties of propylene carbonate solutions, J. Mol. Liq. 346 (2022) 117095. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117095.
[151] H. VOGEL, Das Temperaturabhangigkeitsgesetz der Viskositat von Flussigkeiten, Phys Z 22 (1921) 645–646.
[152] G. Tammann, W. Hesse, Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bie unterkühlten Flüssigkeiten, Z. Für Anorg. Allg. Chem. 156 (1926) 245–257. https://doi.org/10.1002/zaac.19261560121.
[153] G.S. Fulcher, Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses, J. Am. Ceram. Soc. 8 (1925) 339–355. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x.
[154] M. Yoshizawa, W. Xu, C.A. Angell, Ionic Liquids by Proton Transfer: Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of ΔpKa from Aqueous Solutions, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 15411–15419. https://doi.org/10.1021/ja035783d.
[155] C.A. Angell, Y. Ansari, Z. Zhao, Ionic Liquids: Past, present and future, Faraday Discuss. 154 (2011) 9–27. https://doi.org/10.1039/C1FD00112D.
[156] Y. Wang, W. Chen, Q. Zhao, G. Jin, Z. Xue, Y. Wang, T. Mu, Ionicity of deep eutectic solvents by Walden plot and pulsed field gradient nuclear magnetic resonance (PFG-NMR), Phys. Chem. Chem. Phys. 22 (2020) 25760–25768. https://doi.org/10.1039/D0CP01431A.
[157] M. Zhang, J. Peng, Y. Gao, B. Wang, J. He, Y. Bai, J. Liu, C.-L. Chen, Y. Fang, H. Bian, Unveiling the Structural and Dynamic Characteristics of Concentrated LiNO3 Aqueous Solutions through Ultrafast Infrared Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulations, J. Phys. Chem. Lett. 15 (2024) 7610–7619. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.4c01449.
[158] M.I. Egorova, A.V. Egorov, V.E. Baranauskaite, V.I. Chizhik, Local Structure and Molecular Mobility in Ternary System LiNO3–NaNO3–H2O at Room Temperature, According to Data from Molecular Dynamics Simulation, Russ. J. Phys. Chem. A 96 (2022) 1433–1438. https://doi.org/10.1134/S0036024422070093.
[159] M.-C. Pang, M. Marinescu, H. Wang, G. Offer, Mechanical behaviour of inorganic solid-state batteries: can we model the ionic mobility in the electrolyte with Nernst–Einstein's relation?, Phys. Chem. Chem. Phys. 23 (2021) 27159–27170. https://doi.org/10.1039/D1CP00909E.

[160] W. Rudolph, M.H. Brooker, C.C. Pye, Hydration of Lithium Ion in Aqueous Solutions, J. Phys. Chem. 99 (1995) 3793–3797. https://doi.org/10.1021/j100011a055.
[161] K. Shimizu, A.A. Freitas, R. Atkin, G.G. Warr, P.A. FitzGerald, H. Doi, S. Saito, K. Ueno, Y. Umebayashi, M. Watanabe, J.N.C. Lopes, Structural and aggregate analyses of (Li salt + glyme) mixtures: the complex nature of solvate ionic liquids, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 22321–22335. https://doi.org/10.1039/C5CP03414K.
[162] K. Qian, R.E. Winans, T. Li, Insights into the Nanostructure, Solvation, and Dynamics of Liquid Electrolytes through Small-Angle X-Ray Scattering, Adv. Energy Mater. 11 (2021) 2002821. https://doi.org/10.1002/aenm.202002821.
[163] L. Droguet, M. Courty, O. Fontaine, J.M. Tarascon, A. Grimaud, Determination of Water Reduction Rates and Activation Energies in Water-in-Salt Electrolytes, J. Electrochem. Soc. 169 (2022) 070510. https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac7e72.
[164] M. Becker, R.-S. Kühnel, C. Battaglia, Water-in-salt electrolytes for aqueous lithium-ion batteries with liquidus temperatures below −10 °C, Chem. Commun. 55 (2019) 12032–12035. https://doi.org/10.1039/C9CC04495G.
[165] R.A. Nyquist, R.O. Kagel, INFRARED SPECTRA OF INORGANIC COMPOUNDS, in: R.A. Nyquist, R.O. Kagel (Eds.), Handb. Infrared Raman Spectra Inorg. Compd. Org. Salts, Academic Press, San Diego, 1971: pp. 1–18. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-523450-4.50005-5.
[166] E.R. Logan, E.M. Tonita, K.L. Gering, J. Li, X. Ma, L.Y. Beaulieu, J.R. Dahn, A Study of the Physical Properties of Li-Ion Battery Electrolytes Containing Esters, J. Electrochem. Soc. 165 (2018) A21. https://doi.org/10.1149/2.0271802jes.
[167] R. Olsen, B. Kvamme, T. Kuznetsova, Hydrogen bond lifetimes and statistics of aqueous mono-, di- and tri-ethylene glycol, AIChE J. 63 (2017) 1674–1689. https://doi.org/10.1002/aic.15539.
[168] J.E. Bertie, Z. Lan, Liquid Water−Acetonitrile Mixtures at 25 °C: The Hydrogen-Bonded Structure Studied through Infrared Absolute Integrated Absorption Intensities, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 4111–4119. https://doi.org/10.1021/jp9639511.
[169] R.D. Mountain, Molecular Dynamics Study of Water−Acetonitrile Mixtures, J. Phys. Chem. A 103 (1999) 10744–10748. https://doi.org/10.1021/jp992305+.
[170] T. Takamuku, M. Tabata, A. Yamaguchi, J. Nishimoto, M. Kumamoto, H. Wakita, T. Yamaguchi, Liquid Structure of Acetonitrile−Water Mixtures by X-ray Diffraction and Infrared Spectroscopy, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 8880–8888. https://doi.org/10.1021/jp9824297.
[171] K. Amann-Winkel, M.-C. Bellissent-Funel, L.E. Bove, T. Loerting, A. Nilsson, A. Paciaroni, D. Schlesinger, L. Skinner, X-ray and Neutron Scattering of Water, Chem. Rev. 116 (2016) 7570–7589. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00663.
[172] P. Zhu, D. Gastol, J. Marshall, R. Sommerville, V. Goodship, E. Kendrick, A review of current collectors for lithium-ion batteries, J. Power Sources 485 (2021) 229321. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229321.
[173] S.-T. Myung, Y. Hitoshi, Y.-K. Sun, Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries, J. Mater. Chem. 21 (2011) 9891–9911. https://doi.org/10.1039/C0JM04353B.
[174] M. Yamada, T. Watanabe, T. Gunji, J. Wu, F. Matsumoto, Review of the Design of Current Collectors for Improving the Battery Performance in Lithium-Ion and Post-Lithium-Ion Batteries, Electrochem (2020) 124–159.
[175] L. Guo, D.B. Thornton, M.A. Koronfel, I.E.L. Stephens, M.P. Ryan, Degradation in lithium ion battery current collectors, J. Phys. Energy 3 (2021) 032015. https://doi.org/10.1088/2515-7655/ac0c04.
[176] K. Matsumoto, K. Inoue, K. Nakahara, R. Yuge, T. Noguchi, K. Utsugi, Suppression of aluminum corrosion by using high concentration LiTFSI electrolyte, J. Power Sources 231 (2013) 234–238. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.028.
[177] O.Y. Bisen, M. Baumung, M. Tatzel, C.A. Volkert, M. Risch, Manganese dissolution in alkaline medium with and without concurrent oxygen evolution in LiMn2O4, Energy Adv. 3 (2024) 504–514. https://doi.org/10.1039/D3YA00434A.
[178] F. Wang, L. Suo, Y. Liang, C. Yang, F. Han, T. Gao, W. Sun, C. Wang, Spinel LiNi0.5Mn1.5O4 Cathode for High-Energy Aqueous Lithium-Ion Batteries, Adv. Energy Mater. 7 (2017) 1600922. https://doi.org/10.1002/aenm.201600922.
[179] J. Xu, H. Wang, T. He, X. Yan, J. Yu, J. Bi, D. Ye, W. Yao, Y. Tang, H. Zhao, J. Zhang, Chevrel Phase Mo6S8 Nanosheets Featuring Reversible Electrochemical Li-Ion Intercalation as Effective Dynamic-Phase Promoter for Advanced Lithium-Sulfur Batteries, Small 19 (2023) 2300042. https://doi.org/10.1002/smll.202300042.

[180] P. Yu, Y. Xia, X. Feng, S. Zheng, G. Ren, N. Zhang, X. Liu, C. Chen, X. Guo, The evolution of local structure of Mo6S8 during Li+ electrochemical storage studied by *in-situ* tender X-ray absorption spectroscopy, Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 32 (2022) 739–744. https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2022.09.006.

[181] W. Sun, L. Suo, F. Wang, N. Eidson, C. Yang, F. Han, Z. Ma, T. Gao, M. Zhu, C. Wang, "Water-in-Salt" electrolyte enabled LiMn2O4/TiS2 Lithium-ion batteries, Electrochem. Commun. 82 (2017) 71–74. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.07.016.

[182] W.G. Kidanu, T.N. Vo, S. So, J. Hur, I.T. Kim, Enabling high-performance aqueous rechargeable Li-ion batteries through systematic optimization of TiS2/LiFePO4 full cell, Appl. Surf. Sci. 553 (2021) 149496. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149496.

[183] G. Homann, L. Stolz, J. Nair, I.C. Laskovic, M. Winter, J. Kasnatscheew, Poly(Ethylene Oxide)-based Electrolyte for Solid-State-Lithium-Batteries with High Voltage Positive Electrodes: Evaluating the Role of Electrolyte Oxidation in Rapid Cell Failure, Sci. Rep. 10 (2020) 4390. https://doi.org/10.1038/s41598-020-61373-9.

[184] A. Iordache, V. Delhorbe, M. Bardet, L. Dubois, T. Gutel, L. Picard, Perylene-Based All-Organic Redox Battery with Excellent Cycling Stability, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 22762–22767. https://doi.org/10.1021/acsami.6b07591.

[185] J. Xiao, Q. Li, Y. Bi, M. Cai, B. Dunn, T. Glossmann, J. Liu, T. Osaka, R. Sugiura, B. Wu, J. Yang, J.-G. Zhang, M.S. Whittingham, Understanding and applying coulombic efficiency in lithium metal batteries, Nat. Energy 5 (2020) 561–568. https://doi.org/10.1038/s41560-020-0648-z.

[186] Y. Chen, C. Wang, Designing High Performance Organic Batteries, Acc. Chem. Res. 53 (2020) 2636–2647. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00465.

[187] S. Ko, S. Nishimura, N. Takenaka, A. Kitada, A. Yamada, Practical issues toward high-voltage aqueous rechargeable batteries, Chem. Soc. Rev. 54 (2025) 4200–4313. https://doi.org/10.1039/D4CS00779D.

[188] K. Nakamoto, R. Sakamoto, Y. Sawada, M. Ito, S. Okada, Over 2 V Aqueous Sodium-Ion Battery with Prussian Blue-Type Electrodes, Small Methods 3 (2019) 1800220. https://doi.org/10.1002/smtd.201800220.

[189] J. Han, A. Mariani, H. Zhang, M. Zarrabeitia, X. Gao, D.V. Carvalho, A. Varzi, S. Passerini, Gelified acetate-based water-in-salt electrolyte stabilizing hexacyanoferrate cathode for aqueous potassium-ion batteries, Energy Storage Mater. 30 (2020) 196–205. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.04.028.

[190] N. Dautain, J.-F. Martin, D. Sotta, P. Azais, D. Peralta, The tremendous challenge of suitable KPF6-based electrolytes for 4 V-class K-metal cells, J. Power Sources 614 (2024) 234993. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234993.

[191] D.J. Goebbert, E. Garand, T. Wende, R. Bergmann, G. Meijer, K.R. Asmis, D.M. Neumark, Infrared Spectroscopy of the Microhydrated Nitrate Ions NO3−(H2O)1−6, J. Phys. Chem. A 113 (2009) 7584–7592. https://doi.org/10.1021/jp9017103.

Résumé

Les électrolytes aqueux suscitent un intérêt croissant pour la conception d'accumulateurs moins coûteux et plus respectueux de l'environnement en remplaçant les solvants organiques des technologies Li-ion commerciales par de l'eau. Un autre atout réside dans la diminution des risques d'inflammabilité du dispositif. Cependant, leur développement est restreint par une fenêtre de stabilité électrochimique limitée par l'eau, réduisant la tension de l'accumulateur et sa densité énergétique. Ces contraintes représentent un obstacle à leur déploiement en raison de leur faible compétitivité avec les technologies Li-ion organiques conventionnelles. Un axe d'amélioration consiste à jouer sur leur formulation par l'emploi de solutions surconcentrées ou par l'augmentation de l'encombrement et de l'occupation des molécules d'eau (molécule organique, co-sel, etc).

Pour répondre au surcoût engendré par la grande quantité de sel nécessaire à l'utilisation d'électrolyte aqueux, cette thèse s'intéresse au développement d'un électrolyte bas coût.

Dans un premier temps, la méthode de mesure de la fenêtre de stabilité a été étudiée et des critères ont été définis de manière à pouvoir se comparer à la littérature. Plusieurs facteurs impactant les valeurs obtenues ont été identifiés ainsi que leur influence. Finalement, un protocole de mesure et un critère de définition de la stabilité électrochimique d'un électrolyte ont pu être choisis.

Dans un second temps, l'accent a été porté sur la formulation d'un électrolyte aqueux et sur les paramètres permettant d'agrandir sa fenêtre de stabilité. Le nitrate de lithium ($LiNO_3$) a été sélectionné pour son bas coût et sa grande solubilité dans l'eau. Il a été comparé au bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI) sur une plage de concentration allant des solutions diluées jusqu'à saturation respective des deux sels dans l'eau à température ambiante. La répercussion de l'ajout de sel a été caractérisée d'un point de vue du transport ionique (conductivité ionique, viscosité, autodiffusion des ions et molécules) et en analysant la variation de l'environnement des molécules d'eau (spectroscopie infrarouge, fenêtre de stabilité de l'électrolyte). Pour mieux comprendre ces résultats, ces observations ont été complétées par des informations sur l'évolution structurale au sein des solutions, obtenus par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS). Cette combinaison de caractérisations a permis de conclure sur la faible capacité de $LiNO_3$ à rompre le réseau de liaisons hydrogène entre molécules d'eau. L'intérêt de l'utilisation de ces différentes techniques sur un même électrolyte permet de comprendre comment un sel se comporte dans l'eau et s'il peut être un bon candidat pour réaliser ensuite un prototype aqueux.

Cette méthode, développée pour un sel seul en solution, a été utilisée pour comparer des formulations plus complexes d'électrolytes à base de plusieurs sels ou d'un mélange de solvant aqueux/organique. Cela a conduit à retenir l'électrolyte avec la plus grande fenêtre de stabilité soit celui contenant $LiNO_3$ comme unique sel et du triéthylène glycol comme diluant.

Enfin, les matériaux actifs d'électrode pouvant constituer un prototype avec cet électrolyte ont été sélectionnés. Plusieurs matériaux d'électrode positive sont envisageables comme LMO ($LiMn_2O_4$) ou LFP ($LiFePO_4$). A la négative, un matériau organique dérivé du diimide de 3,4,9,10-perylenetetracarboxylique a été cyclé pour la première fois en milieu aqueux et présente des performances suffisamment stables pour être envisagé dans un prototype dans la poursuite de ces travaux.

Cette thèse offre donc les premiers éléments vers la conception d'un accumulateur Li-ion aqueux bas coût mais aussi une méthode pouvant être élargie à l'étude de systèmes utilisant un autre cation (Na-ion ou K-ion) ou une composition d'électrolyte innovante.

Abstract

There is a growing interest in aqueous electrolytes for low-cost and environmentally-friendly battery designs, as they replace the organic solvents used in commercial Li-ion technologies with water. An additional benefit is the reduced risk of flammability due to the high water content. However, their development is limited by the narrow electrochemical stability window resulting from water electrolysis. This reduces both the battery voltage and its energy density. These drawbacks represent an obstacle to their widespread deployment, as they are not competitive against conventional Li-ion technologies. One way to improve these electrolytes would be to modify their formulation using highly concentrated solutions, molecular crowding agents, or increased occupied water molecules through interactions with other molecules (e.g. organic molecules, co-salts).

In order to overcome the additional cost generated by the large quantity of salt required for highly concentrated aqueous electrolytes, this work focuses on developing a low-cost electrolyte. Although this study is conducted on electrolytes suitable for Li-ion technology, the new proposed methodology used can be extended to Na-ion or K-ion systems for instance.

Firstly, the method used to measure the electrochemical stability window was studied, and criteria were defined to enable comparisons with the state-of-the-art. Several factors affecting the obtained value were identified, along with their respective impacts. This allowed a measurement protocol and criteria for defining electrolyte stability to be selected.

Secondly, the formulation of an aqueous electrolyte and the parameters that enable its stability window to be widened were investigated. Lithium nitrate ($LiNO_3$) was chosen because it is inexpensive and highly soluble in water. Its suitability was assessed by comparing it to lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) over a concentration range from dilute solutions to the saturation point of both salts in water at room temperature. The impact of adding salt was characterised in terms of ion transport (ionic conductivity, viscosity and self-diffusion of ions and molecules) and analysed in terms of variation in the environment of water molecules (infrared spectroscopy, electrochemical stability window measurement). To better understand these results, clues about the structural evolution within the solutions were obtained using small-angle X-ray scattering (SAXS) and wide-angle X-ray scattering (WAXS). This combination of characterisations led to the conclusion that $LiNO_3$ has a low capacity to break the hydrogen bond network between water molecules. Using these different techniques on the same electrolyte allows us to understand how a salt behaves in water, and whether it could be a good candidate for designing an aqueous prototype.

This method, developed for a single salt in solution, was used to compare more complex electrolyte formulations based on several salts or a mixed aqueous/organic solvent. Several approaches were studied to improve the stability of a low-cost Li-ion electrolyte, leading to the selection of one containing $LiNO_3$ as the unique salt and triethylene glycol as the diluent.

Finally, the active electrode materials required to build a prototype using this electrolyte were selected. Several positive electrode materials are possible, such as LMO ($LiMn_2O_4$) and LFP ($LiFePO_4$). For the negative electrode, an organic material derived from 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide was chosen. This material was cycled for the first time in a Li-ion aqueous medium and demonstrated good performances stability, making it a promising candidate for a low-cost prototype in the later stages of this project.

This work provides the first steps towards the design of a low-cost aqueous Li-ion accumulator, as well as a method that can be extended to the investigation of systems using other cations or innovative electrolyte compositions.