

Université de Montréal

Amélioration de la compréhension des transferts électroniques dans les électrolytes hautement
concentrés

Par

Simon Généreux

Département de chimie, Faculté des Arts et des Sciences

Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de *Philosophiae Doctor*

en Chimie

15 Août 2022

© Simon Généreux, 2022

Université de Montréal

Unité académique : Département de chimie, Faculté des Arts et des Sciences

Cette thèse intitulée

**Amélioration de la compréhension des transferts électroniques dans les électrolytes
hautement concentrés**

Présenter par

Simon Généreux

A été évalué(e) par un jury composé des personnes suivantes

Mickaël Dollé

Président-rapporteur

Dominic Rochefort

Directeur de recherche

Nikolay Kornienko

Membre du jury

Janine Mauzeroll

Examinatrice externe

Résumé

Les travaux de la thèse portent sur l'impact de la structure des électrolytes hautement concentrés (ÉHC) à base de Lithium Bis[trifluorométhane(sulfonyl)]imide (LiTFSI) et d'acétonitrile (ACN) dans les réactions de transfert d'électron et les interactions présentes avec les différentes espèces en jeu. Ces électrolytes sont étudiés comme électrolyte dans les dispositifs de stockage d'énergie (batteries, supercondensateurs), mais la recherche sur les transferts d'électron dans ces ÉHC est presque inexistante.

Les travaux sont présentés en deux volets; dans le premier, nous nous sommes concentrés à assurer de la qualité des ÉHC. Nous avons identifié les principales sources d'eau dans ces électrolytes : la présence d'eau varie selon le fournisseur de sel et le taux d'adsorption d'eau de l'électrolyte. Nous avons aussi analysé les impacts de la quantité d'eau sur les propriétés physicochimiques et la fenêtre de stabilité électrochimique. Une teneur d'eau dans les ÉHC sous 1000 ppm n'affecte pas les propriétés physicochimiques. Cependant, la fenêtre de stabilité électrochimique est affectée par une faible présence d'eau (>200 ppm), particulièrement la stabilité en réduction.

Le second volet porte sur l'étude du transfert d'électron du couple Fc^+/Fc dissout et adsorbé à l'électrode dans les ÉHC LiTFSI : ACN. Nous avons montré que la cinétique du transfert d'électron varie avec la concentration (dilué vs. hautement concentré) et avec l'état d'oxydation du couple redox (Fc^+ vs Fc). La constante de transfert d'électron est plus élevée avec le Fc^+ que le Fc dans les milieux dilués, mais la situation est inversée dans les ÉHC. En complément à l'électrochimie, les études Raman couplées à l'électrochimie ont révélé que cette différence provient de l'environnement chimique qui diffère entre les deux espèces, dues à la charge des deux espèces (Fc^+ vs. Fc) aux différentes concentrations de sel.

Les travaux de cette thèse sont les premiers à montrer l'électrochimie d'une molécule électroactive couplée avec l'utilisation de méthode spectroscopique pour le couple Fc^+/Fc dans les ÉHC. Cette recherche ouvre la porte à l'utilisation de ces méthodes d'analyse pour les ÉHC et montre un grand potentiel pour des applications autre que le stockage d'énergie. Les résultats obtenus sont un premier pas vers la formulation d'ÉHC adaptés aux applications d'électrocatalyse : l'utilisation des interactions électrostatiques présentes à haute concentration pourraient ralentir les réaction secondaires formant des cations ou ralentir la diffusion de cations impliqués dans les réactions de transfert d'électron couplées.

Mots-clés : Electrochimie, Electrolytes hautement concentrés, Monocouche autoassemblée, Raman exalté de surface, Cinétique de transfert d'électron, Diffusion.

Abstract

The work of this thesis focuses on the impact of the structure of highly concentrated electrolytes (HCE) based on Lithium Bis[trifluoromethane(sulfonyl)]imide (LiTFSI) and acetonitrile (ACN) on the electron transfer reactions and the interactions present with the different species involved. These electrolytes are studied as electrolytes in energy storage devices (batteries, supercapacitors), but research on electron transfers in these HCE is almost non-existent.

The work is presented in two parts; in the first part, we focused on ensuring the quality of HCE. We identified the main sources of water in these electrolytes: the presence of water varies depending on the salt supplier and the water adsorption rate of the electrolyte. We also analyzed the impacts of the amount of water on the physicochemical properties and the electrochemical stability window. A water content in HCE below 1000 ppm does not affect the physicochemical properties. However, the electrochemical stability window is affected by low water content (>200 ppm), especially the reduction stability.

The second part deals with the study of the electron transfer of the dissolved and adsorbed Fc^+/Fc couple at the electrode in LiTFSI: ACN HCE. We have shown that the electron transfer kinetics varies with concentration (dilute vs. highly concentrated) and with the oxidation state of the redox couple (Fc^+ vs. Fc). The electron transfer constant is higher with Fc^+ than Fc in dilute media, but the situation is reversed in HCE. In addition to electrochemistry, Raman studies coupled with electrochemistry revealed that this difference in electron transfer comes from the chemical environment which differs between the two species, due to the charge of the two species (Fc^+ vs. Fc) at different salt concentrations.

The work of this thesis is the first to show the electrochemistry of an electroactive molecule coupled with the use of spectroscopic methods for the Fc^+/Fc couple in HCE. This research opens the door to the use of these analytical methods for HCE and shows a great potential for applications other than energy storage. The results obtained are a first step towards the formulation of HCE adapted to electrocatalysis applications: the use of electrostatic interactions present at high concentration could slow down the secondary reactions forming cations or slow down the diffusion of cations involved in coupled electron transfer reactions.

Keywords: Electrochemistry, Surface enhanced Raman spectroscopy, Self assembled monolayer, Highly concentrated electrolyte, Electron transfer Kinetic, Diffusion.

Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	ii
Table des matières.....	iii
Liste des tableaux.....	vi
Liste des figures.....	vii
Liste des sigles et abréviations.....	xiv
Remerciements.....	xviii
Chapitre 1 – Introduction.....	1
1.1 Mise en contexte.....	1
1.2 Présentation des différentes classes d'électrolytes.....	1
1.3 Introduction aux ÉHC.....	7
1.3.1 Structures et Propriétés physiques des ÉHC.....	10
1.3.2 Propriétés Electrochimiques des ÉHC.....	23
1.3.3 Stabilité thermique des ÉHC.....	30
1.4 Sonde électrochimique.....	32
1.4.1 Sphère de solvatation.....	33
1.4.2 Cinétique de transfert d'électron.....	35
1.5 Objectif de la thèse.....	38
1.6 Références.....	40
Chapitre 2 – Théorie et techniques expérimentales.....	49
2.1 Avant-propos et mise en contexte.....	49
2.2 Préparation des solutions.....	49

2.2.1 Présence d'eau par titrage coulométrique de Karl-Fisher	50
2.3 Analyse physicochimique	51
2.3.1 Masse volumique et viscosité dynamique	51
2.3.2 Conductivité ionique	54
2.4 Analyses électrochimiques	55
2.4.1 Analyse ampérométrique	57
2.4.2 Analyse voltampérométrique	60
2.5 Analyse spectroscopique	67
2.5.1 Spectroscopie Raman	67
2.5.2 Spectroscopie Raman exalté de surface (SERS)	69
2.6 Références	72
Chapitre 3 – On the Relevance of Reporting Water Content in Electrolytes: The LiTFSI-Acetonitrile Case	75
3.1 Avant-propos et mise en contexte	75
3.2 Article: On the Relevance of Reporting Water Content in Electrolytes: The LiTFSI-Acetonitrile Case	76
3.2.1 Abstract	76
3.2.2 Introduction	76
3.2.3 Experimental section	79
3.2.4 Results and discussion	80
3.2.5 Conclusion	96
3.2.6 References	97
3.3 Supplementary Information	101
Chapitre 4 – Heterogeneous Electron Transfer of Ferrocene in Highly Concentrated Electrolyte	104

4.1 Avant-propos et mise en contexte.....	104
4.2 Article: Heterogeneous Electron Transfer of Ferrocene in Highly Concentrated Electrolyte	105
4.2.1 Abstract	105
4.2.2 Introduction.....	106
4.2.3 Materials and Methods.....	109
4.2.4 Results and discussion.....	115
4.2.5 Conclusions.....	162
4.2.6 Acknowledgements	164
4.2.7 References.....	164
4.3 Supporting Information.....	171
Chapitre 5 – Conclusions et perspectives	192
5.1 Résumé et conclusions générales	192
5.2 Travaux futurs	196
5.3 Références.....	198

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1.1 : Propriétés physiques à 20°C des solvants communément utilisé pour les ÉHC. ^{68, 69}	9
Tableau 1.2 Topologie les plus communes autour du Li ⁺ dans les ÉHC. Tableau tiré de la référence 70	22
Tableau 2.1 variations du ΔE_p avec le paramètre cinétique (Ψ)	62
Table 3.1 Water content in HCE of 1:1.9 LiTFSI-acetonitrile (4.1 M in salt) prepared using salts from three different suppliers. HCE were prepared in a glovebox using the salt as received and after drying the salt under vacuum.....	80
Table 3.2 Water uptake (in ppm) of diluted and concentrated solutions of LiTFSI-acetonitrile during storage in an Ar-filled glovebox.	81
Table S3.1 Physicochemical properties of LiTFSI-AN electrolytes at 30° C. Each section (white and grayed) represents a set of three measurements on a single sample. The small variations in concentrations (for a single solution) are due to the variation on the density values which are used to calculate the concentration.	101
Table 4.1 Characteristic vibrations of the LiTFSI: ACN electrolyte with Fc ⁺ /Fc redox couple.	145
Table 4.2 FWHM of the ring breathing band for the Fc ⁺ /Fc couple in the various molar ratio electrolytes without potential applied.....	157
Table S4.1 Physicochemical and electrochemical properties of the various molar ratio electrolytes	171
Table S4.2 Heterogeneous electron transfer rate found with the Polarographica simulation software	172
Table S4.3 Variation of the peak separation (ΔE_p) with Ψ , Nicholson-Shain kinetic parameter	173

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1.1 Exemple de structure d'électrolyte céramique adapté de la référence ⁵⁶	3
Figure 1.2 Schéma d'un électrolyte polymère solide avec un sel dissout dans la matrice.	4
Figure 1.3 : Schéma des cations et anions les plus communs des liquides ioniques.	5
Figure 1.4 : Schéma des liquides ioniques solvatés avec un tétraglyme comme solvant et cations Li ⁺ en mauve et l'anion en vert.	6
Figure 1.5 a) Schéma de la structure des électrolytes hautement concentrés LiTFSI-Acétonitrile image tirée de la référence ²³ , formule du b) LiTFSI et c) LiFSI	7
Figure 1.6 Spectre Raman de la vibration a) nitrile de l'acétonitrile et b) SNS du TFSI à différente concentration de sel. Image tirée de la référence ²³	11
Figure 1.7 Distribution de TFSI ⁻ et ACN coordonné au Li ⁺ . Image tirée de la référence ⁷⁰	12
Figure 1.8 Schéma du réseau de percolations dans les ÉHC LiTFSI : ACN. Couleurs des éléments: violet: Li, rouge: O, bleu: N, gris: C, blanc: H, jaune: S, vert: F. Image tirée de la référence ⁷⁰	13
Figure 1.9 : Évolution de la densité (cercles) et viscosité (étoiles) pour l'électrolyte LiTFSI-AN à 25°C. Image tirée de la référence ⁷	14
Figure 1.10 : Évolution de la viscosité de différents électrolytes à base d'acétonitrile. Les nombres représentent le ratio molaire Solvant/sel. Image tirée de la référence ⁷⁵	15
Figure 1.11 : Instantanés de simulation moléculaire de mélanges AN : LiX (20 :1) avec (a) LiPF ₆ et (b) LiBF ₄ (Li-violet, N-bleu, P-orange, B-brun pâle, F-vert clair). Les molécules d'AN libre ont été retirées. Image tirée de la référence ¹³	16
Figure 1.12 : Évolution de la viscosité d'électrolyte avec du LiFSI dans de l'EC, EC : DMC (1 :1 mol) et DMC à 30°C. Image tirée de la référence ²⁰	17
Figure 1.13 : Évolution de la conductivité a) ionique et b) molaire d'électrolyte à base d'ACN et de différent sel de Lithium. Image tirée de la référence ¹³	19
Figure 1.14 Mécanisme de transport dans le a) régime dilué et b) mécanisme suspecté pour les ÉHC. Les sphères mauves représentent le Li, les ellipses bleues l'acétonitrile et les ellipses vertes	

le TFSI. La flèche jaune représente le déplacement de la sphère de solvatation du Li et les flèches rouges les sauts des ions Li.	20
Figure 1.15 Distribution de la diffusivité des différentes composantes d'une solution 1 :2 LiTFSI: ACN selon le mécanisme de transport. Image tirée de la référence ⁷⁰	21
Figure 1.16 : Calcul de dynamique moléculaire des électrolytes à base de LiTFSI et d'ACN a) une solution de 0,4 M et b) une solution de 4,2 M. Couleur des atomes : Li, mauve; C, gris foncé; H, gris pâle; O, rouge; N, bleu; S, jaune; F, vert. Le Li est grossi pour le mettre en évidence. Image tirée de la référence ²³	24
Figure 1.17 : Voltampérométrie cyclique du système LiTFSI-H ₂ O à différente concentration en molalité à une vitesse de balayage de 10 mV/s. Image tirée de la référence ²⁸	26
Figure 1.18 : Voltampérométrie d'électrolyte à base de LiTFSI dans différent solvant a) le DMSO ²⁴ , b) et c) l'acétonitrile. Image tirée de la référence ¹¹	27
Figure 1.19 : Réactivité du Li métallique vis-à-vis l'électrolyte de LiTFSI-ACN à 1M et 4.2M. Image tirée de la référence ²³	27
Figure 1.20 : a) courbe de décharge à différente vitesse (C/20, C/2, 1C, and 2C) d'une cellule graphite-Lithium métal dans le 1.0M LiPF ₆ EC : DMC (1 :1 vol) et 4.5 M LiFSI ACN b) capacité réversible du graphite naturel dans les deux électrolytes à différente vitesse de décharge. Image tirée de la référence ²³	28
Figure 1.21 : Résultats d'impédance électrochimique mesurés à 10°C et 3.80V pour a) des cellules en poches de 240 mA h LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂ /graphite et b) 240 mA h LiNi _{0.42} Mn _{0.42} Co _{0.16} O ₂ /graphite dans des ÉHC à base d'acétate d'éthyle trait plein et des électrolytes commerciaux trait pointillé. Image tirée de la référence ¹²	30
Figure 1.22 : Thermogramme (5°C /min) d'EC et de solution de EC-LiTFSI. Image tirée de la référence ⁸	31
Figure 1.23 : Test de la flamme avec différents électrolytes a) diméthylamino-di(trifluoroéthyl) phosphate-LiFSI (2 : 1), b) méthylphénylamino-di(trifluoroéthyl) phosphate-LiFSI (2 : 1) c) PC-LiFSI (2 : 1), d)-e) 1M LiPF ₆ EC : DMC et f) DMC-LiFSI (1,1 : 1) Image tirée des références ^{14, 20}	32
Figure 1.24 Schéma présentant les différentes étapes impliquées dans le transfert d'électron hétérogène. Figure inspirée de la réf ⁷⁶	37

Figure 2.1 Schéma des modèles utilisés a) « slip model » et b) « stick model » pour la relation de Stokes-Einstein. Les lignes représentent la friction du solvant sur le soluté qui est représenté par la sphère verte.	54
Figure 2.2 Schéma présentant les différentes étapes impliquées dans le transfert d'électron hétérogène. Figure inspirée de la réf ⁴	Erreur ! Signet non défini.
Figure 2.3 Schéma de la diffusion radiale et planaire.....	56
Figure 2.4 : Modélisation d'une courbe de chronoampérométrie où les triangles sont l'équation de Cottrell et les carrés : la relation généralisée ⁴ . Les trois panneaux représentent les temps a) court, b) intermédiaire et c) long.....	59
Figure 2.5. VC d'une solution de LiTFSI-ACN hautement concentré à différente vitesse de balayage avec 5mM de Fc sur une microélectrode de Pt	63
Figure 2.6. VC d'une Fc-SAM diluée adsorbée sur une bille d'or à 50 mV/s dans un électrolyte 1 : 62 LiTFSI : ACN.....	64
Figure 2.7 Analyse de Laviron d'une SAM pour déterminer les vitesses critiques et le coefficient de transfert (α). Figure tirée de la référence ¹⁵	66
Figure 2.8 Spectre Raman d'une solution de LiTFSI : ACN dilué avec 10mM de Fc. Les numéros près des traits rouges correspondent aux pics étudiés et les vibrations sont numérotées.	68
Figure 3.1 Impact of water content on a) density, b) viscosity, and c) ionic conductivity of electrolytes in 1:16 (≈ 1.0 M), 1:3.5 (≈ 3.0 M) and 1:1.9 (≈ 4.1 M) LiTFSI-acetonitrile of varying molar ratios. The error bars represent the standard deviation of three measurements (both on the water content and the property value). The detailed values are presented in Table S3.1 of the Supporting Information.....	85
Figure 3.2 LSV curves at 1 mV s^{-1} presented at different scales (left- vs. right-hand side) for each LiTFSI:acetonitrile molar ratio studied, showing the high and low potential regions. The figure compares the electrolytes with very low amounts of water (20 to 46 ppm). Each curve was obtained with cleaned electrodes and freshly-prepared electrolyte.	88
Figure 3.3 LSV of oxidative condition of the electrolyte a) 1:16 (1.0 M), b) 1:3.5 (3.0 M), and c) 1:1.9 (4.1 M) at 1 mVs^{-1} on a platinum microelectrode. The dashed line represents the equilibrium potential for the oxidation potential of water.....	92

Figure 3.4 LSV in reductive condition of the electrolyte a) 1:16 (1.0 M), b) 1:3.5 (3.0 M), c) and d) 1:1.9 (4.1 M) at 1 mVs^{-1} on a platinum microelectrode measurement done inside a glove box with less than 1 ppm of oxygen.	94
Figure S3.1 Conductivity of the LiTFSI: ACN electrolytes with different water content	103
Figure S3.2 Viscosity of the LiTFSI: ACN electrolytes with different water content.....	103
Figure 4.1 Impact of the concentration of LiTFSI on the physicochemical properties a) the density and b) the viscosity of a LiTFSI: ACN electrolyte. The error bars measured from triplicates are present but smaller than the data squares (both graphs).	118
Figure 4.2 Impact of the concentration of LiTFSI on the electrochemical properties a) the diffusion coefficient, b) Stokes-Einstein relation with the experimental data and c) the product of $D^*\eta_d$ vs η_d for the data shown in B. The upper red line and bottom blue line represent the predicted values using Eq 4.5 for the slip and stick model respectively. The error bars are measured from triplicates (both graphs).	122
Figure 4.3 Cyclic voltammograms of 5 mM ferrocene in solutions of LiTFSI in acetonitrile at different concentrations. All curves were recorded at 10 V s^{-1} at a platinum microelectrode. Panel b) shows the two most concentrated solutions (HCE) on an enlarged scale.	126
Figure 4.4 a) Impact of the concentration of LiTFSI on the heterogeneous electron transfer rate constant (k^0) of the Fc^+/Fc redox couple and b) $\ln(k^0)$ versus $\ln(\eta_d)$. The error bars for the two highest concentrations in a) are too small to be visible.	131
Figure 4.5 Cyclic voltammograms of binary SAMs of $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}/\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{SAu}$ in LiTFSI: ACN solutions at different molar ratios. All curves were recorded at 50 mV s^{-1} at a gold bead electrode.	134
Figure 4.6 Impact of the concentration of LiTFSI a) on the heterogeneous electron transfer rate constant (k^0) and b) on the transfer coefficient of the Fc^+/Fc redox SAM. The error bar in b) are smaller than the dot.	139
Figure 4.7 Impact of the viscosity on the electron transfer rate for the diluted Ferrocene SAM using the Marcus theory of electron transfer for an adiabatic outer sphere electron transfer.	140

Figure 4.8 Comparison of a) the SERS survey spectra at the surface of the gold electrode and b) the bulk Raman spectra of the various LiTFSI: ACN molar ratio electrolyte with 10 mM ferrocene with no potential applied and at room temperature.144

Figure 4.9 SERS spectra at various molar ratio of LiTFSI: ACN of a) the S-N-S bending of the TFSI⁻, b) the CN stretching of the acetonitrile and c) the ring breathing of the ferrocene at the surface of the gold substrate without applied potential at room temperature.150

Figure 4.10 Impact of the potential on SERS spectra of the 1:16 LiTFSI: ACN electrolyte at the surface of the gold electrode for a) the nitrile stretching of the acetonitrile, b) the S-N-S bending of the TFSI⁻ and c) the ring breathing of the ferrocene at various potential vs Ag wire ($E_{ref}=0.319$ V vs SHE).155

Figure 4.11 Comparison of the SERS spectra for ring breathing of a) the ferrocene and b) the electrogenerated at the surface of the gold electrode ferrocenium at 0.8 V vs Ag wire ($E_{ref}=0.319$ V vs SHE) in the various molar ratio of LiTFSI: ACN electrolytes.....159

Figure 4.12 Deconvolution of the Fc⁺ ring breathing at the various molar ratio of LiTFSI: ACN in the bulk.....161

Figure S4.1 a) NMR diffusion coefficient of the acetonitrile, Li⁺ and TFSI⁻ and b) the transference number of the TFSI⁻ and Li⁺ in the various molar ratio of LiTFSI: ACN electrolyte.174

Figure S4.2 Chronoamperogram of a 1:9 LiTFSI: ACN electrolyte with 5 mM Fc measure with an overpotential of 300mV (black squares) fitted with the Shoup-Szabo equations (red line)175

Figure S4.3 Cyclic voltammetry of a) the triplicate of the 1:62 LiTFSI: ACN electrolyte at 10 V/s on 56 μ m platinum electrodes and b) cyclic voltammetry at various scan rate of one triplicate.176

Figure S4.4 Cyclic voltammetry of a) the triplicate of the 1:16 LiTFSI: ACN electrolyte at 10 V/s on 56 μ m platinum electrodes and b) cyclic voltammetry at various scan rate of one triplicate.177

Figure S4.5 Cyclic voltammetry of a) the triplicate of the 1:9 LiTFSI: ACN electrolyte at 10 V/s on 56 μ m platinum electrodes and b) cyclic voltammetry at various scan rate of one triplicate.178

Figure S4.6 Cyclic voltammetry of a) the triplicate of the 1:3.5 LiTFSI: ACN electrolyte at 10 V/s on 56 μ m platinum electrodes and b) cyclic voltammetry at various scan rate of one triplicate.179

Figure S4.7 Cyclic voltammetry of a) the triplicate of the 1:1.9 LiTFSI: ACN electrolyte at 10 V/s on 56 μ m platinum electrodes and b) cyclic voltammetry at various scan rate of one triplicate.180

Figure S4.8 Cyclic voltammograms of binary SAMs of Fc(CH ₂) ₁₂ SAu/CH ₃ (CH ₂) ₁₀ SAu in aqueous 1 M NaClO ₄ at 300 mV s ⁻¹ at a gold bead electrode.....	181
Figure S4.9 Laviron plot of the triplicate of the 1:62 LiTFSI: ACN electrolyte	181
Figure S4.10 Laviron plot of the triplicate of the 1:16 LiTFSI: ACN electrolyte	182
Figure S4.11 Laviron plot of the triplicate of the 1:9 LiTFSI: ACN electrolyte	182
Figure S4.12 Laviron plot of the triplicate of the 1:3.5 LiTFSI: ACN electrolyte	183
Figure S4.13 Laviron plot of the triplicate of the 1:1.9 LiTFSI: ACN electrolyte	183
Figure S4.14 Cyclic voltammetry of 1:62 LiTFSI: ACN electrolyte at various scan rate of one triplicate on a gold bead.	184
Figure S4.15 Cyclic voltammetry of 1:16 LiTFSI: ACN electrolyte at various scan rate of one triplicate on a gold bead.	184
Figure S4.16 Cyclic voltammetry of 1:9 LiTFSI: ACN electrolyte at various scan rate of one triplicate on a gold bead.....	185
Figure S4.17 Cyclic voltammetry of 1:3.5 LiTFSI: ACN electrolyte at various scan rate of one triplicate on a gold bead.	185
Figure S4.18 Cyclic voltammetry of 1:1.9 LiTFSI: ACN electrolyte at various scan rate of one triplicate on a gold bead.	186
Figure S4.19 Charge density of the oxidation of the Fc to Fc ⁺ at increasing scan rate in the various molar ratio of LiTFSI: ACN.	186
Figure S4.20 Raman spectra of solid ferrocene and ferrocenium a) ring breathing and b) Fe-Cp stretching.....	187
Figure S4.21 Impact of the potential on the SERS of a) the nitrile stretching of the acetonitrile, b) the SNS bending of the TFSI and c) the ring breathing of the ferrocene for the 1:62 LiTFSI: ACN electrolyte at the surface of the gold electrode without potential applied.....	188
Figure S4.22 Impact of the potential on the SERS of a) the nitrile stretching of the acetonitrile, b) the SNS bending of the TFSI and c) the ring breathing of the ferrocene for the 1:9 LiTFSI: ACN electrolyte at the surface of the gold electrode without potential applied.	189

Figure S4.23 Impact of the potential on the SERS of a) the nitrile stretching of the acetonitrile, b) the SNS bending of the TFSI and c) the ring breathing of the ferrocene for the 1:3.5 LiTFSI: ACN electrolyte at the surface of the gold electrode without potential applied.190

Figure S4.24 Impact of the potential on the SERS of a) the nitrile stretching of the acetonitrile, b) the SNS bending of the TFSI and c) the ring breathing of the ferrocene for the 1:1.9 LiTFSI: ACN electrolyte at the surface of the gold electrode without potential applied.191

Liste des sigles et abréviations

A	Aire de l'électrode (cm)
ACN	Acétonitrile
AGG	Aggregate/ agrégat
C	Capacité (mAh)
C*	Concentration d'analyte (M)
CE	Contre électrode
Cp	Cyclopentadienyl
CIP	Contact ion pair /pair d'ions
CV/VC	Cyclic voltammogram/voltampérométrie cyclique
ΔE_p	Différence de potentiel entre les pics (V)
D_o	Coefficient de diffusion de l'espèce oxydé (cm ² /s)
D_R	Coefficient de diffusion de l'espèce réduite (cm ² /s)
DEC	Diéthylcarbonate
DMC	Diméthylcarbonate
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DSPC	Double Potential Step Chronoamperometric / chronoampérométrie à double saut de potentiel
Fc	Ferrocène
Fc ⁺	Ferrocénium
Fc-SAM	Monocouche autoassemblé terminée par un ferrocène
F_d	Coefficient de friction
E	Énergie (J)
E^0	Potentiel standard de réduction (V)
E_p	Potentiel de pic (V)
EC	Éthylène carbonate

EC-SERS	Electrochemical coupled Surface enhanced raman spectroscopy / Raman exalté de surface couplé à l'électrochimie
ÉHC/HCE	Électrolyte hautement concentré/ Highly concentrated electrolyte
EPR	Résonance paramagnétique d'électron
ESW	Electrochemical stability window/ fenêtre de stabilité électrochimique
ET	Electron transfer/ Transfert d'électron
F	Constante de Faraday (96485 C/mole)
FWHM	Largeur à mi-hauteur
G	Conductance (S)
g	Accélération gravitationnelle (9.8 m ² /s)
HOMO	Highest occupied molecular orbital/ plus haute orbitale moléculaire occupée
i	Courant (A)
J	Flux d'espèce (mole m ² s ⁻¹)
k	Constante de cellule (cm ⁻¹)
k _b	Constante de Boltzmann (1.380649 × 10 ⁻²³ m ² kg s ⁻² K ⁻¹)
k ⁰	Constante de transfert d'électron hétérogène (cm/s)
LI	Liquide ionique
LiFSI	Lithium bis[(fluorosulfonyl)]imide
LiTFSI	Lithium Bis[trifluorométhane(sulfonyl)]imide
LSW	Linear sweep voltammetry/ Voltammétrie à balayage linéaire
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital/ plus basse orbitale moléculaire inoccupée
n	Nombre d'électron échangé
NEXAFS	Spectroscopie de fine structure près du front d'absorption de rayons X
N-S	Relation de Nicholson-Shain
OCP	Open-circuit potential/ potential à circuit ouvert (V)
PC	Propylène carbonate
QRE	Quasi reference electrode/ Électrode de quasi-référence

R	Constante des gaz parfaits ($8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R_e	Résistivité ($\Omega \text{ m}$)
r	Rayon (cm)
r_0	Rayon de l'électrode (cm)
r_{solv}	Rayon solvaté (m)
RTIL	Room temperature ionic liquids / sels fondus à température ambiante
S/N	Ratio signal sur bruit
SAM	Self assembled monolayer / monocouche autoassemblée
S-E	Relation de Stokes-Einstein
SECM	Scanning electrochemical microscopy/ microscopie à balayage électrochimique
SEI	Solid electrolyte interphase
SERS	Surface enhanced raman spectroscopy / Raman exalté de surface
SHE	Standard hydrogen electrode/ Électrode standard d'hydrogène
T	Température (K)
U	Différence de potentiel de cellule (V)
V_s	Vitesse terminal (m/s)
VTF	Vogel–Tammann–Fulcher
WiS	Water in salt/électrolyte de type eau dans sel
XRD	Diffraction des rayon x
α	Coefficient de transfert
σ	Conductivité ionique (S/cm)
ρ	Masse volumique (g/ml)
τ	Paramètre sans dimension représentant le temps
τ_{Li^+}	Nombre de transport du lithium
η_d	Viscosité dynamique (mPa s)
η	Surpotentiel (V)
v	Vitesse de balayage (V/s)
v_a	Vitesse de balayage critique anodique (V/s)

v_c	Vitesse de balayage critique cathodique (V/s)
ψ	Paramètre cinétique

Remerciements

Dans un premier temps, j'aimerais remercier le Pr Dominic Rochefort pour l'opportunité qu'il m'a offert de faire partie de son groupe de recherche pour la durée de mes études. Je suis très reconnaissant de son support, patience et mentorat dans les hauts tout comme les bas tout au long du projet m'ont permis de grandir en tant que scientifique, mais aussi en tant que personne.

Je veux aussi remercier les membres du groupe que j'ai côtoyé pour leur support, échange et expertise, un merci spécial à Éric Dionne pour son expertise, support et patience pour le projet sur les SAM. Je suis reconnaissant d'avoir eu la chance de superviser des stagiaires qui m'ont permis de grandir, mais ils ont aussi fait du bon travail en laboratoire.

J'aimerais aussi remercier tout le personnel de soutien pour les formations et l'accès aux divers instruments, l'atelier mécanique et électronique pour la confection et réparation des pièces. J'aimerais remercier les fonds de recherche du conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (NSERC) et les Fonds de recherche du Québec en nature et technologies (FQRNT) pour leur support financier à la recherche.

Finalement, j'aimerais souligner le support de tous mes amis et membre de ma famille lors de cette aventure ce ne fut pas toujours facile, mais leur support était inébranlable. Ils m'ont permis de progresser, de partager mes doutes, victoires et d'échanger des idées.

Chapitre 1 – Introduction

1.1 Mise en contexte

Les électrolytes sont des mélanges conducteurs par le mouvement des ions dissouts dans le mélange. Ils sont présents dans plusieurs systèmes électrochimiques, dont les systèmes de stockage d'énergie, d'électrocatalyse et d'analyse électrochimique. Les électrolytes jouent un rôle crucial pour tous systèmes où un transfert d'électron ou courant est présent. Ils permettent de maintenir l'électroneutralité dans le système en permettant le déplacement des ions en solution sous la forme d'un courant ionique pour compenser le déplacement des charges. Les électrolytes peuvent prendre plusieurs formes la section qui suit met l'emphase sur les suivantes : liquide (conventionnel¹⁻⁴, hautement concentré⁵⁻³⁶, liquides ioniques³⁷⁻⁴³ et liquides ioniques solvatés⁴⁴⁻⁴⁷), polymère⁴⁸⁻⁵⁰ et solide (électrolyte céramique)⁵¹⁻⁵⁴. Il existe plusieurs classes et sous-classes d'électrolytes. Les classes qui seront abordées sont : les électrolytes conventionnels (dilués), les électrolytes céramiques, les électrolytes polymères, les liquides ioniques et les électrolytes hautement concentrés (ÉHC). La section suivante donne un portrait rapide de chaque classe d'électrolytes ainsi que des exemples choisis d'applications, dans le but de faire ressortir les avantages et inconvénients de chacune. Les EHC, sujet principal des études abordées dans la thèse, seront décrits en plus amples détails à la section 1.3.

1.2 Présentation des différentes classes d'électrolytes

La première classe d'électrolytes est la forme la plus simple de ceux-ci, les électrolytes conventionnels. Ces derniers sont composés d'un solvant polaire dans la majorité des cas et d'un sel dissout. Pour obtenir un électrolyte conventionnel, les concentrations de sels se situent généralement entre 0.75 M et 1.5 M.¹ Cette classe est divisée en deux : les électrolytes aqueux et organiques, selon la nature du solvant, ce qui confère aux électrolytes différents avantages et inconvénients. Les électrolytes aqueux ont pour avantage qu'ils sont ininflammables et que leur conductivité ionique est plus élevée que leur contrepartie organique. Ils peuvent aussi être une

alternative plus verte et moins dispendieuse. L'inconvénient de ces électrolytes est la fenêtre de potentiel limitée de l'eau (1.23V vs 3-5V).^{28, 55} Pour les dispositifs de stockage d'énergie, la différence de potentiel entre les bornes positives et négatives est proportionnelle à la quantité d'énergie que le dispositif est capable d'emmagasiner. La fenêtre de stabilité du solvant limite la différence de potentiel entre les bornes, le maximum étant la fenêtre de stabilité du solvant. Les applications des électrolytes aqueux, les plus courantes dans les systèmes électrochimiques sont l'électrocatalyse et les supercondensateurs.

Les électrolytes organiques sont plus variés dus aux multiples combinaisons sel-solvant possibles. Les sels les plus courants sont des sels utilisant le Li^+ et les alkyles ammoniums comme cation, le perchlorate, TFSI^- et le PF_6^- comme anion. Le choix de solvant est dicté par les applications et la solubilité des sels les solvants hautement polaires sont choisis pour faciliter la dissolution des sels parmi ceux couramment utilisés on retrouve l'acétonitrile et les solvants à base de carbonates. Plusieurs électrolytes sont aussi constitués de mélanges de ces solvants ces mélanges permettent d'affiner les propriétés du mélange pour l'application visée. Cette variété permet de choisir la combinaison qui convient aux applications. Les fenêtres de potentiel sont plus grandes selon l'électrolyte à fenêtre de stabilité peut atteindre 3-5 V et parfois plus.⁵⁵ Cette plus grande stabilité électrochimique est due à la différence d'énergie plus grande entre l'orbitale occupée de plus hautes énergies (HOMO) et l'orbitale vide de plus basse énergie (LUMO) du solvant. Le potentiel d'oxydation du solvant est déterminé par l'énergie de l'HOMO, l'électron perdu lors de l'oxydation provient de cette orbitale. Le potentiel de réduction est déterminé par la LUMO, l'électron est ajouté dans cette orbitale. La fenêtre de stabilité est la différence de potentiel avec ces deux orbitales, elle est plus importante dans les électrolytes organiques que dans le cas de l'eau, ce qui permet d'augmenter la densité d'énergie de manière significative, la densité est proportionnelle au carré du potentiel de cellule. Cependant, ces électrolytes ont une conductivité ionique de l'ordre d'une dizaine de mS/cm ($\approx 20\text{-}30$ mS/cm) ce qui est plus faible que les électrolytes aqueux qui ont une conductivité supérieure à une centaine de mS/cm (100-200 mS/cm), ce qui peut limiter la puissance des dispositifs, ils sont inflammables et toxiques ce qui limite leur application. Une application bien connue des électrolytes organiques est les batteries aux ions lithium qui utilisent des solvants de type carbonates avec des sels de Li^+ comme LiPF_6 .

Les électrolytes sous forme solide, plus précisément la classe des électrolytes céramiques est des composés inorganiques.^{48-50, 52-54} Leur application principale est dans les batteries, ils sont donc à base de Li. Selon la composition, ils adoptent différentes mailles élémentaires telles que pérovskite, garnet, Nasicon, sulfide (verre), Lisicon, argyrodite et anti-pérovskite (verre) ces structures permettent aux ions lithium d'être mobile dans la maille. La Figure 1.1 montre des exemples de ces structures et les canaux de migration du Li^+ . Certaines de ces structures sont des phases vitreuses, ils sont classés comme verres électrolytes. L'avantage de ce type d'électrolytes est qu'ils sont ininflammables, permet de prévenir la formation de dendrites lors de dépôt du Li et ils ont une fenêtre de potentiel étendue ($\approx 5-9\text{V}$)⁵⁴. Cependant, leur préparation est plus complexe que les électrolytes liquides, leur réactivité face à l'humidité et certains gaz peuvent poser des problèmes. Leur conductivité est plus faible que les électrolytes dilués ce qui est leur principal désavantage certain type d'électrolyte solide nécessite une température plus élevée de fonctionnement (60°C) un autre inconvénient.⁵⁴

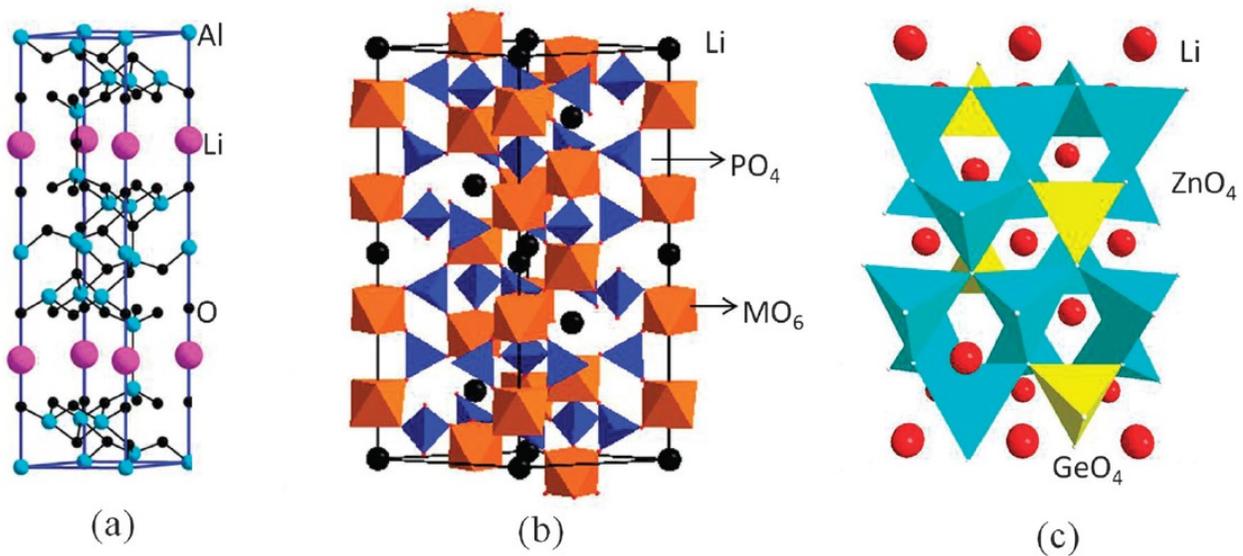


Figure 1.1 Exemple de structure d'électrolyte céramique adapté de la référence⁵⁶

La classe suivante d'électrolyte, les électrolytes polymères est divisé en deux grandes catégories : les électrolytes polymères solides et les gels électrolytiques. Pour dissoudre le sel, la matrice doit contenir des groupements polaires avec une paire d'électrons libres.⁴⁸ Les électrolytes polymères solides sont préférés aux autres types, car ils ont une durée de vie plus

grande, une grande durabilité, une stabilité thermique supérieure, ils sont aussi légers et flexibles. Ils ont une grande compatibilité et une fenêtre électrochimique étendue. Les gels sont constitués d'une matrice polymérique inerte dans laquelle sont dissous un solvant et un sel.⁴⁸⁻⁵⁰ Les électrolytes polymères solides sont constitués d'une matrice polymérique qui agit comme solvant dans lequel un sel est dissout (Figure 1.2). Les gels polymères ont une bonne conductivité ionique, une fenêtre électrochimique étendue comparativement aux électrolytes conventionnels organiques et une compatibilité plus grande avec les électrodes disponibles comparativement aux électrolytes céramiques.⁴⁸ Il s'agit d'un hybride entre les électrolytes conventionnels et les électrolytes polymères solides. Les gels ont les propriétés diffusives des liquides avec les propriétés cohésives des polymères solides. Les électrolytes polymères sont utilisés dans les batteries Li métal polymères par Blue Solutions. Leur technologie utilise un polymère solide de poly (oxyde d'éthylène) où un sel de lithium est dissout avec du lithium métallique comme électrode négative et l'oxyde de fer lithié comme électrode positive.⁵⁷ Cette technologie permet d'obtenir de densité d'énergie plus importante que les batteries Li-ions conventionnelles avec une sécurité accrue en éliminant le solvant inflammable. La capacité du Li-métallique est de 3860 mAh/g alors que l'électrode négative communément utilisée, le graphite, a une capacité de 372 mAh/g.⁵⁸

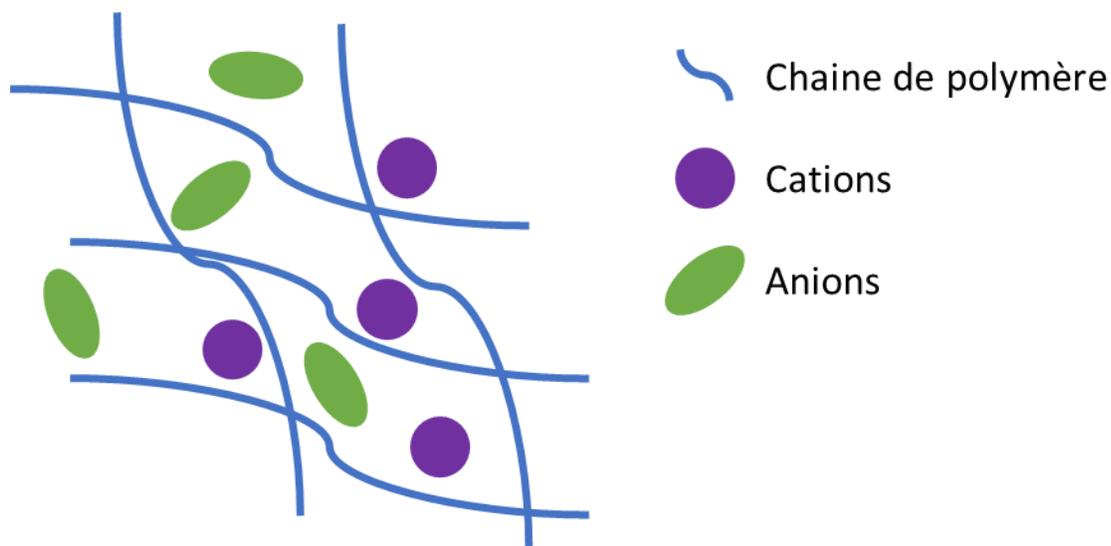
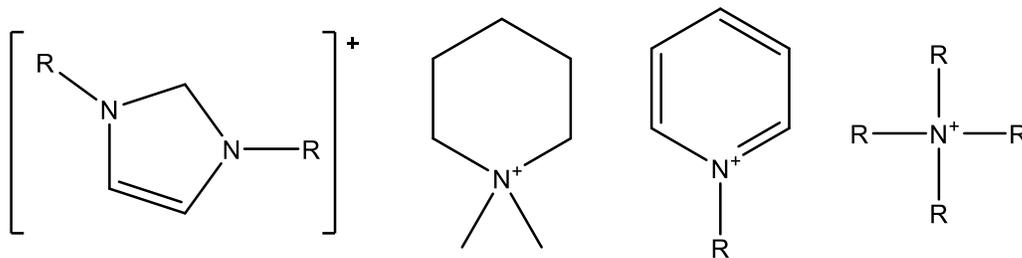


Figure 1.2 Schéma d'un électrolyte polymère solide avec un sel dissout dans la matrice.

Les liquides ioniques (LI) sont une classe d'électrolyte un peu plus exotique d'électrolyte liquide se sont des sels dont le point de fusion est inférieur à 100°C. Certains liquides ioniques sont liquides à température ambiante (RTIL) ou sels fondus à température ambiante. Ils sont composés d'ions organiques volumineux et asymétriques ce qui permet de diminuer le point de fusion de ces sels. L'asymétrie et la délocalisation de la charge rendent l'organisation des ions à l'état solide plus difficile ce qui diminue le point de fusion des liquides ioniques et permet d'obtenir des sels fondus à température ambiante.

Cations



Anions

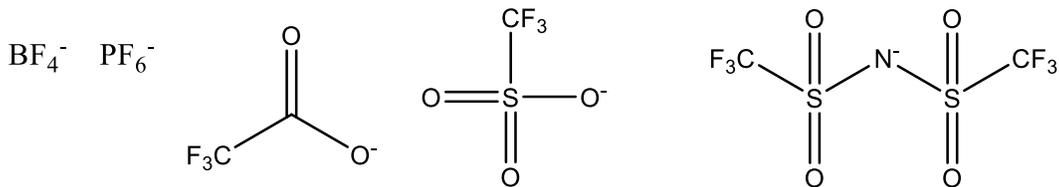


Figure 1.3 : Schéma des cations et anions les plus communs des liquides ioniques.

La particularité de ces systèmes est qu'ils ne sont pas volatils dû à leur pression de vapeur négligeable⁵⁹, ils ont une concentration de porteurs de charge supérieure aux électrolytes conventionnels étant composé uniquement d'ions, une grande fenêtre de stabilité électrochimique (4-6 V) et une haute stabilité thermique (>300°C).^{39, 40, 60}

Il existe une sous-classe de liquides ioniques, les liquides ioniques solvatés. Cette sous-classe est composée d'un mélange équimolaire d'oligoéther (glyme) et d'un sel (Figure 1.4). Le critère pour être considéré comme liquide ionique solvaté est que l'interaction cation-éther doit être supérieur à l'interaction cation-anion. Cette sous-classe conserve les propriétés des liquides ioniques classiques en étant une alternative moins dispendieuse.^{44, 45, 47} L'intérêt principal des liquides ioniques solvatés provient du nombre de transports plus élevé des ions lithium ce qui est

la grande faiblesse des LI. Le nombre de transports est la fraction de la charge transportée dans un électrolyte par une espèce donnée. Dans notre cas, le nombre de transports du Li (τ_{Li}) est utilisé. Un τ_{Li} de 1 signifie que toutes les charges sont transportées par le Li. Le cas intermédiaire où le τ_{Li} est de 0.5 signifie que 50% du transport des charges est dû aux déplacements du Li^+ en solution. Le nombre de transports est pour chaque espèce composant de l'électrolyte. En général, il est souhaitable d'avoir un nombre de transports maximal pour le lithium, dans les batteries Li, le mécanisme de stockage d'énergie dans ces dispositifs repose sur le déplacement des ions Li^+ d'une électrode à l'autre. Un τ_{Li} élevé signifie un apport plus grand d'ion lithium aux électrodes, donc des performances améliorées. Le nombre de transport dans les électrolytes communément utilisés dans les batteries Li-ions se situe entre 0.2 et 0.4 selon l'électrolyte.⁶¹ Le nombre de transports plus élevé (0.5-0.6), dans les LI solvatés, provient du fait que le lithium est le seul cation dans les liquides ioniques solvatés.⁴⁵ Le complexe Li^+ -glyme est considéré comme le cation dans les liquides ioniques solvatés. Ces propriétés de transport du Li^+ amélioré comparativement aux LI sont exploitées dans les électrolytes de batteries Li-ions.

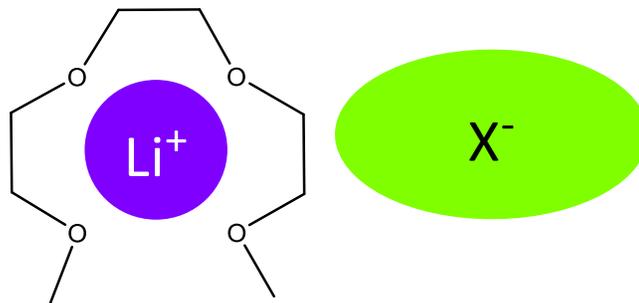


Figure 1.4 : Schéma des liquides ioniques solvatés avec un tétraglyme comme solvant et cations Li^+ en mauve et l'anion en vert.

Cette stratégie d'occuper le solvant dans la sphère de solvation des ions n'est pas uniquement limitée aux glymes, mais elle s'applique aussi aux électrolytes hautement concentrés. Les ÉHC utilisent des sels hautement solubles pour atteindre un régime de concentration où il manque de molécules de solvant pour compléter la solvation des cations ce qui signifie qu'il n'y a aucune molécule de solvant libre dans la solution. Ces électrolytes sont le cœur du projet de thèse, l'état de l'art de ces électrolytes est développé dans la prochaine section.

1.3 Introduction aux électrolytes hautement concentrés

Les ÉHC sont étudiés depuis le début des années 70, mais ce n'est que très récemment qu'ils ont connu un regain d'intérêt dû à leurs propriétés uniques qui tels une stabilité électrochimique et thermique accrue, leur structure et leur mécanisme de conduction ionique. Ces propriétés seront développées en détail dans les prochaines sections de ce chapitre. Le régime hautement concentré est atteint lorsque le nombre de mol de sel est supérieur ou équivalent à celle du solvant tout en demeurant liquide. Dans ce régime, il n'y a que très peu de molécules de solvant libre contrairement aux électrolytes dilués. Le solvant se trouve complexé aux cations et forme des paires d'ions (CIP) et des agrégats (AGG). Les CIP sont formés du complexe solvant-cation coordonné à un anion, alors que les AGG sont formés d'un anion pontant deux complexes solvant-cation. Ces complexes sont représentés dans la Figure 1.5 pour le système lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (LiTFSI) et acétonitrile (ACN), un des systèmes les plus étudiés parmi les EHC. Cette organisation particulière des ÉHC leur procure des propriétés uniques qui seront développées dans les prochaines sections.²³

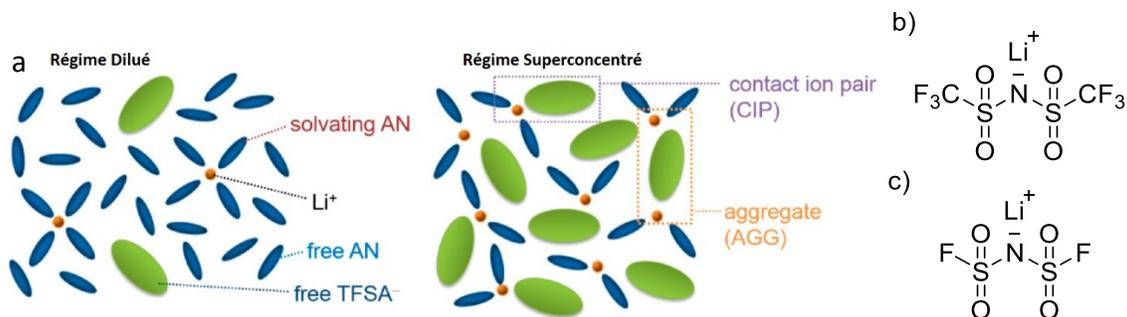


Figure 1.5 a) Schéma de la structure des électrolytes hautement concentrés LiTFSI-Acétonitrile image tirée de la référence ²³, formule du b) LiTFSI et c) LiFSI

L'étude des électrolytes hautement concentrés a débuté dans les années 60. À cette époque, les études portaient sur le développement d'équation expliquant la sphère d'hydratation d'électrolytes aqueux.³⁵ Les électrolytes étudiés étaient à base d'eau comme solvant et les sels étaient des sels communs (NaCl, LiCl, NaOH, HCl, CaBr₂, etc). Une série d'études a été publiée par le groupe de Zilkova *et al* cherchant à comprendre les interactions entre les ions et l'eau dans une plage de concentration où il n'y avait très peu de molécule de solvant.⁶²⁻⁶⁴ Cette série d'étude a

montré que l'effet dominant dans la formation des complexes formés dans les ÉHC est l'interaction entre les ions et l'eau en plus des interactions électrostatiques. Les études ont aussi mené aux développements d'un modèle pour déterminer la fraction molaire d'eau libre aux différentes concentrations de sels en solution.

Dans les années 80 le groupe de Dahn *et al.* a publié une étude sur la réduction de la co-intercalation du propylène carbonate (PC) dans le Li_xZrS_2 et d'autres composés lamellaires.⁶⁵ Leur étude a montré que l'utilisation d'une solution saturée de LiAsF_6 dans le PC réduisait l'intercalation du PC. Il s'agit d'une première étude sur les électrolytes de batterie utilisant les ÉHC. Par la suite, dans les années 90, Dodo et ses collaborateurs se sont intéressés aux transports des ions dans ces électrolytes.³⁶ Les électrolytes étudiés étaient à base d'alcool (méthanol) et de sels d'halogéno alcalin (NaX , LiX , KX , RbX et CsX). Ces études étaient axées sur la compréhension fondamentale des ÉHC et ces systèmes ont été laissés de côté durant plusieurs années dus à leur faible conductivité et haute viscosité qui les rendaient difficiles d'application. Cependant dans les années 2010 à 2020, les ÉHC ont eu un regain d'intérêt lorsqu'on a découvert les avantages des ÉHC, principalement l'augmentation de la fenêtre de stabilité (3.4 V à 4.6V) et la diminution de l'intercalation du solvant dans les électrodes.^{11, 65} La majorité des études (>90%) durant ces années portent sur l'utilisation de ces électrolytes en batterie très peu d'études fondamentales ont été effectuées pour les relations entre la structure des ÉHC et leur propriété. Un des facteurs expliquant le regain d'intérêt est la publication de plusieurs études rapportant l'utilisation d'électrolytes hautement concentrés dans les batteries Li-ions, notamment celles à base de lithium métallique comme électrode négative.^{16, 25} Ces publications utilisaient le LiTFSI comme sel et du diméthoxyéthane comme solvant. Plusieurs autres études sur les ÉHC ont été publiées depuis, rapportant l'utilisation de différents solvants. Les solvants les plus communément utilisés sont : l'acétonitrile (AN)^{7, 11, 13, 15, 18, 23}, les solvants carbonatés (éthylène carbonate (EC), diméthyle carbonate (DMC), etc)^{8, 10, 20, 21, 65-67}, le diméthylesulfoxyde (DMSO)^{6, 19, 22, 24} et l'eau^{9, 27-34}. Ces solvants sont choisis, car ils ont une constante diélectrique élevée ce qui permet une meilleure dissolution des sels (tableau 1.1), une haute concentration en sel et une meilleure conductivité ionique. La conductivité ionique est un critère important dans les batteries Li-ions. L'avantage

supplémentaire de l'eau est qu'elle n'est pas inflammable et permet d'éliminer tous les procédés de mise en forme et fabrications sensibles à l'humidité.

Tableau 1.1 : Propriétés physiques à 20°C des solvants communément utilisés pour les ÉHC.^{68, 69}

Solvant	Densité (g cm ⁻¹)	Viscosité (mPa s)	Constante diélectrique
Acétonitrile	0.7857	0.368	37.5
Diméthyle sulfoxyde	1.1010	2.00	46.7
Éthylène Carbonate	1.3214	1.90*	89.78
Diméthyle Carbonate	1.0636	0.59	3.107
Propylène Carbonate	1.2047	2.53	64.92
Eau	0.998	0.89	80.1

*viscosité mesurée à 40°C

Le choix du sel est restreint par la solubilité du sel à haute concentration, la solubilité et les propriétés du sel sont liées à l'anion. Les sels de Li les plus couramment utilisés pour les ÉHC sont le LiTFSI et le LiFSI. D'autres anions peuvent être utilisés tel le BF_4^- et le CF_3CO_2^- , mais les propriétés des solutions ne sont pas optimales. Des études ont montré que le LiTFSI et LiFSI présentent les meilleures propriétés de transport ionique (viscosité et conductivité).^{13, 25} Ils ont une association ionique élevée ce qui se traduit en une faible viscosité et une bonne solubilité dans les solvants. Le LiFSI présente la plus grande association ionique, donc la plus faible viscosité. La faible viscosité de ces sels se traduit en une meilleure conductivité ionique. Ce phénomène sera explicité dans la prochaine section. Les études, dans les années 2010-2020, portent sur l'utilisation d'une combinaison d'un solvant avec un sel. Cependant, certains systèmes plus exotiques utilisent une combinaison de deux solvants ou deux sels. Certains de ces systèmes hybrides sont mi-organiques, mi-aqueux.^{9, 33} Ils combinent un électrolyte organique et aqueux hautement concentré. Ces combinaisons permettent d'obtenir des concentrations en sels plus

élevées que la version individuelle. Chacune des combinaisons solvant-sel a leurs propres propriétés qui sont dictées par le choix du solvant et du sel. Dans les dernières années, les études se sont essouffées pour l'application des ÉHC en batterie Li-ions, notamment parce que le coût important des sels à base de TFSI⁻/FSI⁻ en rend l'application peu probable malgré les performances intéressantes. Les dernières études portent principalement sur la compréhension des phénomènes qui caractérisent ces électrolytes principalement, le transport des ions Li⁺ et la formation de la SEI dans ces électrolytes.^{22, 67, 70-73} en effet, une meilleure compréhension de l'origine des propriétés des EHC pourrait ouvrir la voie au développement de nouveaux sels non fluorés.

1.3.1 Structures et Propriétés physiques des ÉHC

L'intérêt porté dans les récentes années pour les ÉHC provient de leurs propriétés uniques. Ces propriétés sont exploitées dans le domaine du stockage d'énergie particulièrement dans les batteries Li-ions. Plus récemment, la communauté se concentre à approfondir la compréhension des ÉHC. Les propriétés de ces électrolytes peuvent être divisées en trois : les propriétés physicochimiques, les propriétés électrochimiques et la stabilité thermique. Chacune de ces catégories est affectée par la structure des ÉHC.

La structure des ÉHC est au cœur de leurs propriétés uniques. La structure des ÉHC est un sujet d'étude récente qui se base sur les calculs de modélisation théorique ainsi que des mesures Raman. L'analyse des mesures Raman se basent sur le changement de fréquence de vibration entre les molécules libres et celles dans la sphère de solvatation. La Figure 1.6a illustre bien le déplacement du nombre d'onde de la vibration nitrile de l'acétonitrile dans les ÉHC. Ce déplacement est dû à l'interaction entre la fonction nitrile de l'ACN et les ions Li⁺ ce qui change la force du lien nitrile et donc sa fréquence de vibration. Les mesures Raman ont aussi permis d'identifier les structures de solvatation de l'anion TFSI⁻ soit : les paires d'ions (CIP) et les agrégats (AGG). La Figure 1.6 montre ces résultats Raman ainsi qu'un schéma des CIP et AGG pour le TFSI⁻.^{22, 23} Les pics des vibrations du TFSI⁻ (Figure 1.6b)¹ augmentent en nombre d'onde avec la concentration de sel. Pour le TFSI⁻, ce sont les interactions entre les groupements SO₂ et les ions

¹ *Les auteurs japonais utilisent l'abréviation calquée sur le nom IUPAC TFSA plutôt que TFSI⁻.

Li⁺. Ces résultats permettent d'approximer la proportion des différentes structures de solvation avec la concentration de sel. Les informations fournies par les mesures Raman sont limitées. Par exemple, il n'est pas possible de connaître la composition exacte de la sphère de solvation du Li⁺, mais seulement les proportions de CIP et d'AGG. Les mesures permettent de compléter les simulations. Le Raman permet de confirmer les simulations sur certains points et les modélisations permettent d'avoir une idée de la sphère de solvation (structure) des ÉHC.

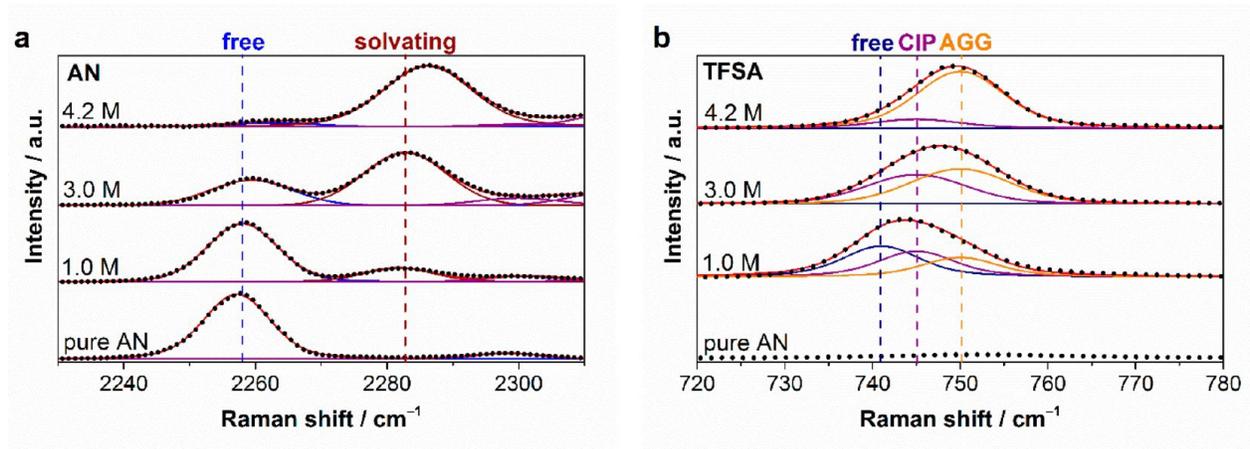


Figure 1.6 Spectre Raman de la vibration a) nitrile de l'acétonitrile et b) SNS du TFSI à différente concentration de sel. Image tirée de la référence ²³

Les modélisations nous permettent d'avoir une idée de la première sphère de solvation du Li. Dans le régime dilué, la sphère de solvation est uniquement composée des molécules de solvant. Cependant, dans le régime hautement concentré, la sphère de solvation est plus complexe. Il y a d'abord moins de molécules de solvant, car celui-ci est en quantité presque équivalente à celle des cations Li⁺. Il en résulte que la solvation du Li⁺ est incomplète et que les molécules de solvant ne suffisent plus à séparer les cations et anions. Il y a donc des interactions ioniques avec l'anion dans les EHC, contrairement à ce qu'on trouve en milieu dilué. Le Li dans un milieu organique a un degré de solvation de 4 ce qui signifie que le Li⁺ est solvato par 4 molécules de solvants dans les milieux dilués.⁷⁰ La Figure 1.7 est un exemple représentant le système hautement concentré LiTFSI-ACN. Dans ce cas, les barres représentent la probabilité du nombre de ligands soit l'ACN ou le TFSI⁻. Pour l'ACN, il y a une probabilité assez similaire d'avoir 0, 1 ou 2 molécules d'ACN dans la sphère de solvation du Li⁺. Pour le TFSI⁻, la sphère la plus

probable a deux TFSI⁻ dans la sphère de solvation. Les probabilités d’avoir un ou trois TFSI⁻ sont assez similaires. Statistiquement, la sphère de solvation du Li est composée de 2.0 TFSI⁻ et 1.2 ACN.^{70, 74} Les simulations montrent un degré de solvation du Li⁺ incomplet dans les ÉHC.

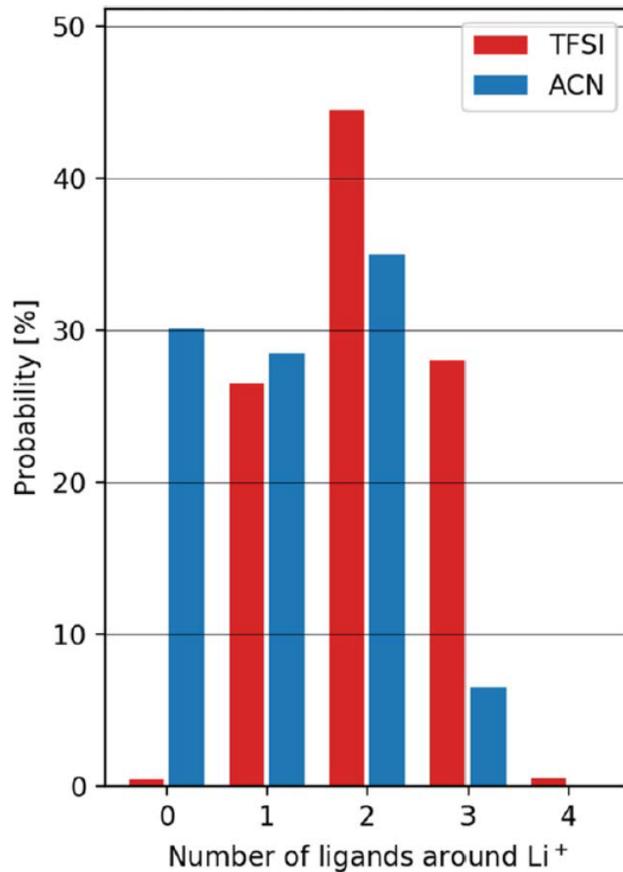


Figure 1.7 Distribution de TFSI⁻ et ACN coordonné au Li⁺. Image tirée de la référence⁷⁰

Les récentes modélisations n’arrivent pas à un consensus dû aux différentes approximations utilisées pour les calculs.^{23, 70, 72, 74, 75} Ce degré de solvation incomplet est possiblement expliqué par la structure des ÉHC. Les points communs des différentes simulations sont la présence d’un réseau 3D ioniques composés des ions Li⁺ et TFSI⁻. Ce réseau est le squelette de base des ÉHC ce qui diffère grandement des électrolytes dilués. Dans ceux-ci, les ions sont séparés par les molécules de solvant, il n’y a aucune interaction entre les ions ou très peu. La structure des ÉHC est dictée par les interactions ion-ion ce qui forme le squelette des ÉHC. Les simulations de Johansson *et al.* sur le système LiTFSI et ACN montrent un réseau constitué de 90% d’ions Li⁺ et TFSI⁻ en alternance. Le 10% restant sont des paires d’ions et des associations finis

constituées d'ions Li^+ , TFSI^- et du solvant. Les molécules de solvant sont coordonnées aux ions Li^+ et ont très peu d'influence sur la structure. Cette structure existe uniquement dans le régime hautement concentré, une faible diminution de la concentration peut mener à structure différente sans ce réseau de Li^+ - TFSI^- . La Figure 1.8 est tirée des travaux de Johansson *et al.*⁷⁰ Il s'agit d'un exemple de la structure possible des ÉHC. La Figure 1.15 est un second exemple pour le même système soit LiTFSI-ACN . Les deux schémas montrent des similitudes, principalement le squelette ionique formé des ions Li^+ partiellement solvatés par les molécules d'ACN et les ions TFSI^- .

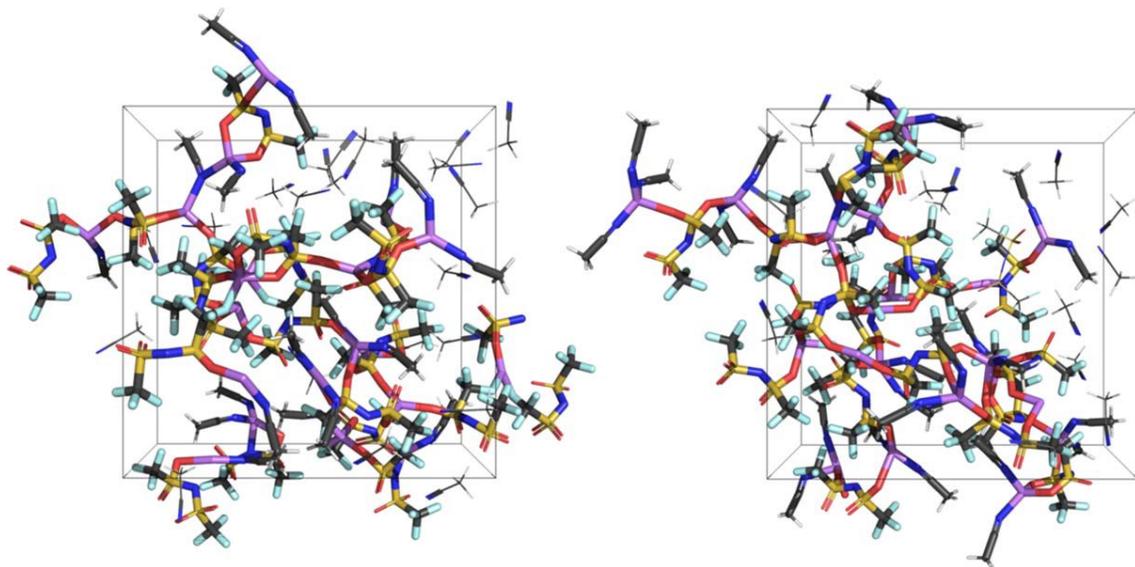


Figure 1.8 Schéma du réseau de percolations dans les ÉHC $\text{LiTFSI} : \text{ACN}$. Couleurs des éléments: violet: Li, rouge: O, bleu: N, gris: C, blanc: H, jaune: S, vert: F. Image tirée de la référence⁷⁰

Cette structure particulière dans les ÉHC dicte les propriétés physicochimiques des électrolytes. Trois propriétés sont principalement étudiées pour caractériser les ÉHC soit la densité, la viscosité et la conductivité des électrolytes. Certaines études regardent l'évolution de ces propriétés avec la concentration de sel. Ces études rapportent une augmentation de la densité et de la viscosité avec la concentration de sel (Figure 1.9).^{7, 13} Ces résultats corroborent les simulations de dynamique moléculaire. Pour les deux régimes, la densité augmente linéairement avec la concentration de sel. Cette augmentation est due à l'ajout de sel dans la solution, il y a plus de matière dans la solution ce qui augmente la densité.

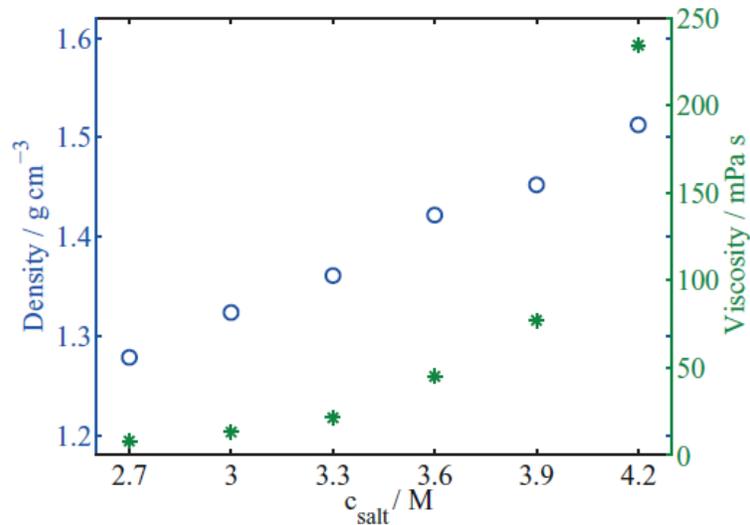


Figure 1.9 : Évolution de la densité (cercles) et viscosité (étoiles) pour l'électrolyte LiTFSI-AN à 25°C. Image tirée de la référence ⁷

Pour la viscosité, dans le régime dilué, elle augmente avec la concentration de sel. Cette augmentation de la viscosité provient de la diminution des molécules de solvant libre en solution. Près du régime hautement concentré, l'augmentation est très rapide. Cette tendance s'explique par l'augmentation des CIP et AGG avec la concentration de sel croissante. Dans le régime dilué, la proportion de CIP et AGG est très faible, voire inexistante, et l'on trouve en majorité du solvant libre. La viscosité est donc plus faible. L'addition de sel augmente la proportion de CIP et AGG. La présence de ces complexes et la diminution de la proportion de solvant libre causent l'augmentation de la viscosité. Ces propriétés sont dictées par la combinaison sel-solvant. Les sels comme le LiTFSI et le LiFSI ont des associations ioniques élevées. Les solutions préparées avec ces sels ont des viscosités inférieures à celles préparées avec d'autres sels de lithium pour une même concentration.

La Figure 1.10 tirée des travaux de Seo et ses collaborateurs montrent cette tendance.^{13,}
⁷⁵ L'association ionique des sels étudiés est la suivante : $\text{LiPF}_6 < \text{LiTFSI} \leq \text{LiClO}_4 < \text{LiBF}_4 < \text{LiFSI}$. La viscosité des solutions suit la tendance inverse. Les sels avec l'association ionique la plus élevée ont la viscosité la plus faible, car ils forment des agrégats ce qui laisse plus de solvant libre dans la solution pour agir comme lubrifiant. À l'opposé, les sels qui se dissocient plus dispersent la charge dans la solution des interactions électrostatiques longue distance sont présentes ce qui

augmente la viscosité de la solution. Certains sels cristallisent à haute concentration c'est le cas des solutions avec le LiPF_6 et le LiClO_4 .^{13, 75} Cette tendance a été déterminée théoriquement par les calculs de dynamique moléculaire et expérimentalement. Les ions agrégés ont plus d'anions dans la sphère de solvation du Li^+ . Il y a plus de solvant libre dans la solution qui peut agir comme lubrifiant à ces agrégats ce qui peut aider à diminuer la viscosité. De l'autre côté, les ions ayant une faible association sont plus dispersés dans la solution cela a pour effet de créer un réseau de particules chargées. Ce réseau peut avoir un impact sur la viscosité, car les ions vont avoir des interactions électrostatiques à longue distance plus importante.¹³ Ces phénomènes sont visibles dans la Figure 1.11. L'électrolyte avec le LiPF_6 (Figure 1.9a) forme des réseaux plus importants entre les ions que l'électrolyte avec le LiBF_4 (Figure 1.9b) celui-ci forme des agglomérats d'ions isolés par le solvant libre.

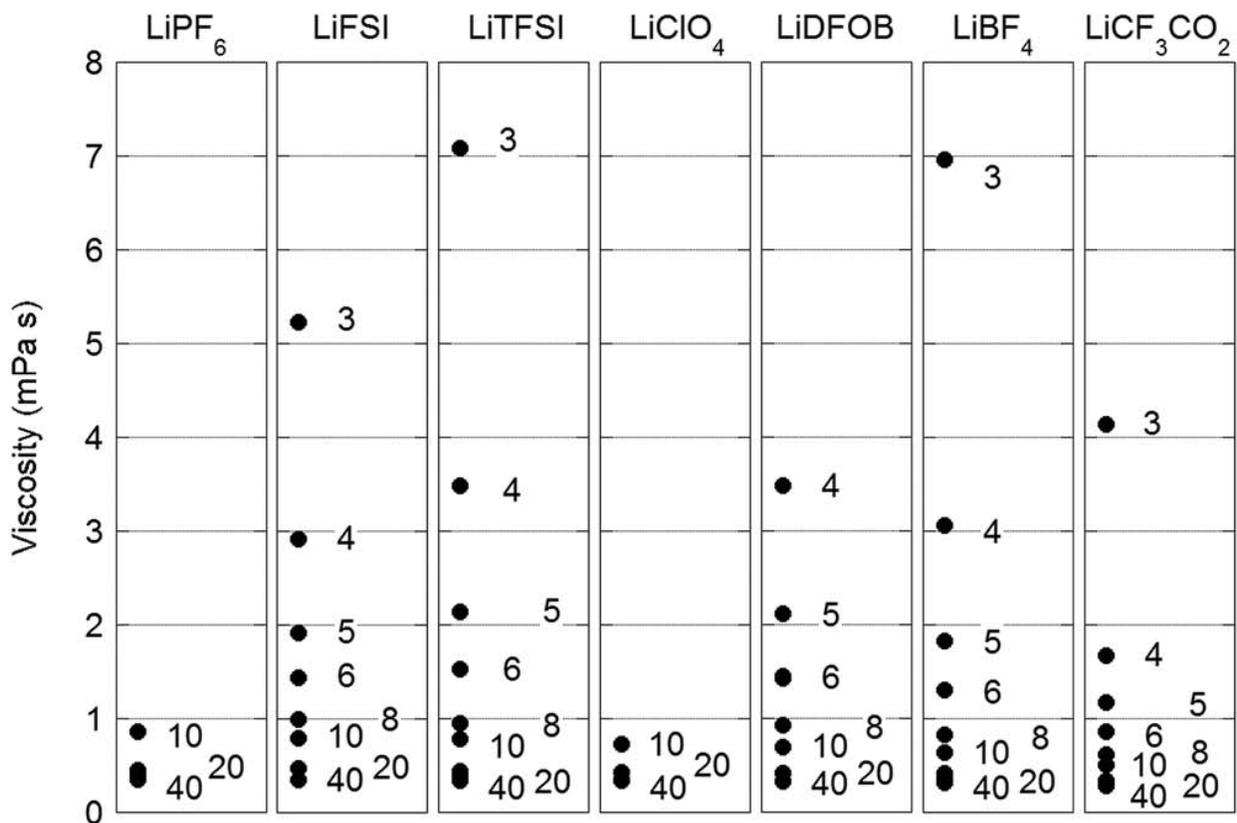


Figure 1.10 : Évolution de la viscosité de différents électrolytes à base d'acétonitrile. Les nombres représentent le ratio molaire Solvant/sel. Image tirée de la référence ⁷⁵

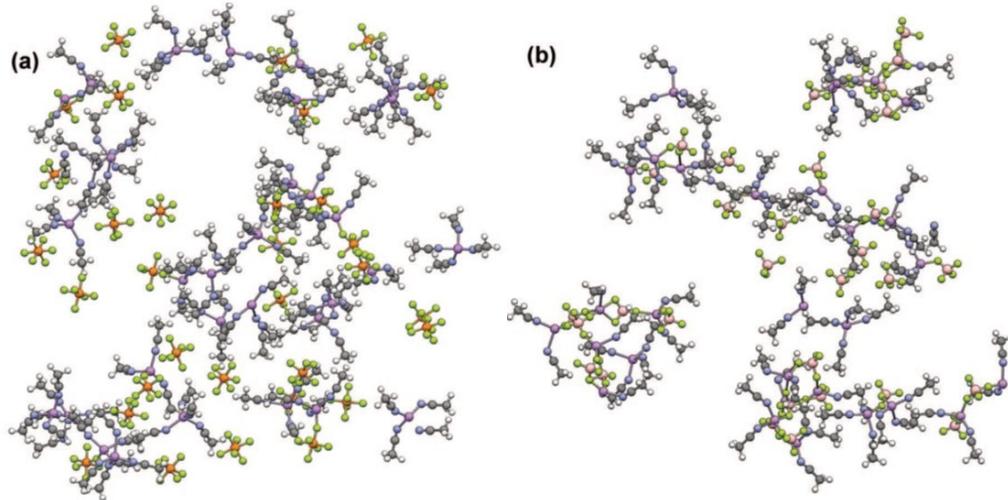


Figure 1.11 : Instantanés de simulation moléculaire de mélanges AN : LiX (20 :1) avec (a) LiPF₆ et (b) LiBF₄ (Li-violet, N-bleu, P-orange, B-brun pâle, F-vert clair). Les molécules d'AN libre ont été retirées. Image tirée de la référence ¹³

Le solvant joue aussi un rôle dans la viscosité finale de l'électrolyte. Plus la viscosité du solvant pur est élevée plus la viscosité du ÉHC sera élevée pour une même classe de solvant.²⁰ Ce phénomène peut être observé avec les carbonates dans la Figure 1.12, tiré des travaux de Wang et ses collaborateurs.²⁰ Le diméthylcarbonate (DMC) pur est le solvant ayant la plus faible viscosité et l'éthylène carbonate (EC) est celui ayant la viscosité la plus élevée. Le mélange de ces solvants donne un électrolyte ayant une viscosité intermédiaire. L'augmentation de la concentration de sel cause une augmentation de la viscosité dont l'amplitude est la même pour les trois systèmes. Dans le régime hautement concentré, l'ordre de la viscosité des solutions est le même que l'ordre des viscosités des solvants purs soit : $\eta_{\text{DMC}} < \eta_{\text{DMC:EC}} < \eta_{\text{EC}}$.²⁰

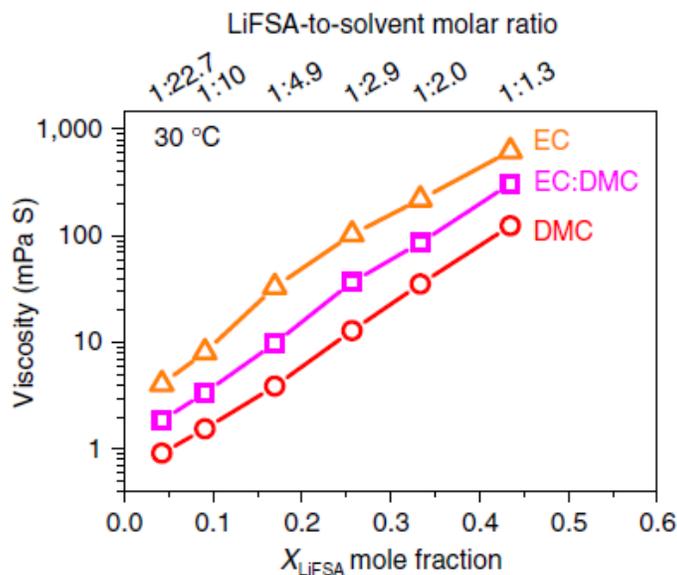


Figure 1.12 : Évolution de la viscosité d'électrolyte avec du LiFSI dans de l'EC, EC : DMC (1 :1 mol) et DMC à 30°C. Image tirée de la référence ²⁰

Cette tendance est observée pour les composés sont semblables dans l'exemple précédent les solvants partagent une fonction carbonyle. Cependant, lorsqu'on compare deux solvants avec des interactions différentes, par exemple le DMC et l'acétonitrile, la viscosité des ÉHC à base de DMC sont plus faible que ceux à base d'ACN alors que la viscosité de l'acétonitrile est plus faible que celle du DMC.^{16, 20, 23} Cette divergence avec les travaux de Wang et ses collaborateurs provient possiblement de la différence des interactions nitrile-Li⁺ et carbonyle-Li⁺. Les mesures en températures de la viscosité de ses électrolytes montrent des dépendances différentes selon les interactions (nitrile vs carbonyle). La nature du solvant tant en termes de viscosité du solvant pure et les interactions solvant-lithium sont importantes pour minimiser la viscosité des ÉHC.

La dernière propriété étudiée est la conductivité ionique et le transport. Cette propriété est une métrique du transport ionique des électrolytes. Le transport d'ions entre deux surfaces chargées est la fonction de base des électrolytes. Une grande importance est accordée à cette propriété pour les électrolytes de batteries. La concentration de sel est ajustée afin de maximiser la conductivité ionique de la solution. Il y a une distinction à faire entre la conductivité ionique

qui la mesure de l'habilité d'une solution à conduire et la conductivité molaire qui est la conductivité normalisée par la concentration d'espèces ionique en solution. La conductivité ionique dépend du nombre d'ion présent en solution. La conductivité molaire contrairement à la conductivité ionique prend en considération la constante de dissociation et l'association ionique des ions présents dans la solution. L'augmentation de la conductivité avec la concentration n'est pas toujours linéaire, par exemple les acides faibles ont des constantes de dissociation si on double la concentration en acide la conductivité ne doublera pas due à la présence d'acide non-dissocié en solution.⁷⁶ La conductivité molaire donne un meilleur portrait de la conductivité de la solution aux différentes concentrations avec la présence d'espèces non-dissociées ou associées.

La Figure 1.13 montre l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la fraction molaire de sel. À basse concentration, la conductivité est faible due à la faible concentration en porteur de charge mobile responsable de la conductivité ionique. À basse concentration, la solution est principalement composée de molécule de solvant et de porteurs de charge mobiles. La conductivité ionique maximale est atteinte lorsque le nombre de porteurs de charges est maximisé.^{13, 26} Pour la majorité des électrolytes organiques, la concentration de porteur de charge maximal est atteinte vers 1 M. Après ce maximum la conductivité chute avec l'augmentation de la concentration de sel (Figure 1.13). Après le maximum de conductivité, il n'y a plus de formation de nouveaux porteurs de charge mobiles avec l'ajout de sel. L'augmentation de la concentration en sel augmente la proportion de CIP et AGG dans la solution. L'augmentation de CIP et d'AGG dans la solution augmente la viscosité de celle-ci. La mobilité des ions diminue avec l'augmentation de la concentration de sel. La conductivité ionique est affectée par cette perte de mobilité des ions et diminue avec l'augmentation de la proportion de CIP et d'AGG.

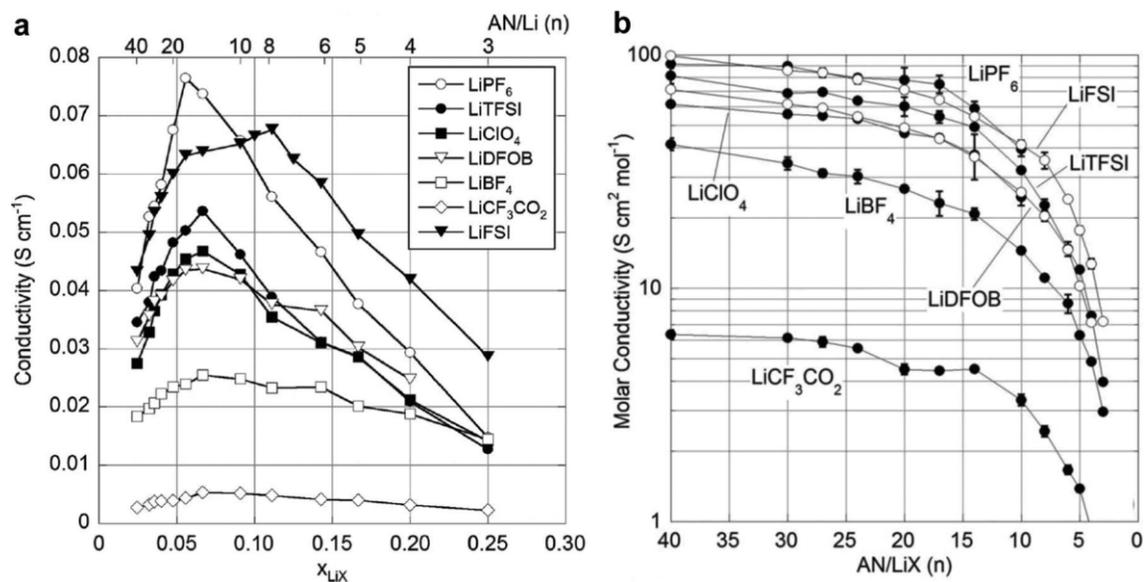


Figure 1.13 : Évolution de la conductivité a) ionique et b) molaire d'électrolyte à base d'ACN et de différent sel de Lithium. Image tirée de la référence ¹³

On retrouve deux types de mécanismes de transport selon la concentration. Les deux mécanismes sont présents en solution, mais leur proportion dépend de la concentration de sel. Le mécanisme dominant dans le régime dilué est de type véhiculaire. La Figure 1.14a schématise ce mécanisme de transport. Les cations se déplacent avec leur première sphère solvatation à une vitesse limitée par la viscosité du milieu (Stokes-Einstein). Ce mécanisme est maximisé quand la viscosité est minimale, il n'y a aucune interaction entre les cations et les anions dans la sphère de solvatation.

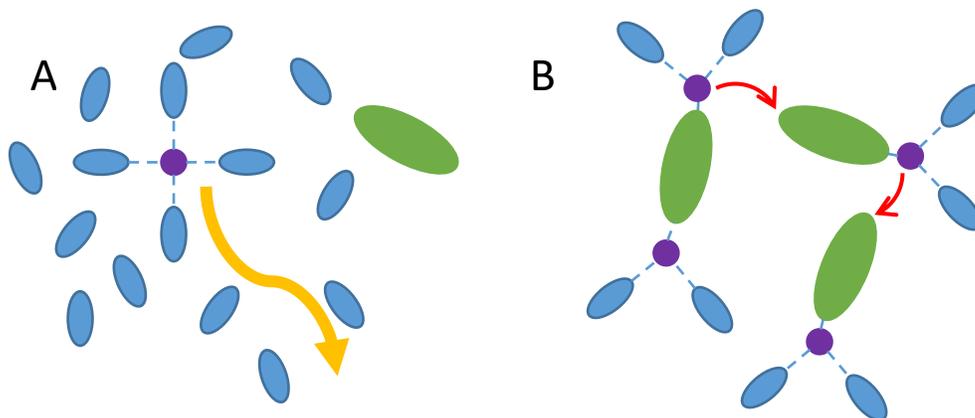


Figure 1.14 Mécanisme de transport dans le a) régime dilué et b) mécanisme suspecté pour les ÉHC. Les sphères mauves représentent le Li, les ellipses bleues l'acétonitrile et les ellipses vertes le TFSI. La flèche jaune représente le déplacement de la sphère de solvatation du Li et les flèches rouges les sauts des ions Li.

Le mécanisme exact de conduction d'ions dans les ÉHC est encore inconnu. Plusieurs études se penchent sur les phénomènes de transport dans les ÉHC, mais il n'y a aucun consensus autre que de constater que le mécanisme est complètement différent que dans les électrolytes dilués.^{67, 70, 71} Le mécanisme véhiculaire est très lent dans les ÉHC. Il est impossible que ce mécanisme soit l'unique responsable de la conduction des ions dans les ÉHC. Dans ce mécanisme, la structure de solvatation a un impact important sur la conductivité. La conductivité est directement liée à la proportion de porteurs de charges libre. Or, la conductivité d'électrolyte ayant des viscosités similaires diffère.⁶⁷ Plusieurs pistes ont été soulevées pour expliquer cette différence : l'ionicité des électrolytes, un possible mécanisme d'échange de ligands et le temps de résidence des cations dans la sphère de solvatation sont avancées.^{13, 67, 72} Dans le régime hautement concentré, le mécanisme véhiculaire est très lent dû à la présence de CIP et AGG. Les interactions ioniques présentes dans le régime hautement concentré ainsi que la sphère de solvatation ont un impact direct sur le mécanisme de conductivité. Dans le régime hautement concentré, la solution forme un réseau 3D, la mobilité des ions dans ce régime serait due à l'association et la dissociation répétée du cation à sa sphère de solvatation (Figure 1.14b).^{13, 26} Cependant, le mécanisme exact n'est pas encore connu pour expliquer le transport d'ion dans les ÉHC. Dans ce mécanisme d'association et de dissociation répétée, les cations se déplacent en « sautant » d'un site à l'autre dans le réseau 3D formé par la solution. La Figure 1.14b schématise ce mécanisme. Contrairement, au mécanisme véhiculaire, la sphère de solvatation ne se déplace pas avec le cation. Elle a donc un impact moindre sur la conductivité en milieu hautement concentré.

À partir des simulations de dynamique moléculaire ab initio, il est possible de calculer la diffusivité de chaque espèce ainsi que la contribution du transport ionique véhiculaire et non véhiculaire. Dans les ÉHC, les deux types de transport ioniques coexistent véhiculaire et non véhiculaire. Dans le transport véhiculaire les cations se déplacent avec leur première sphère

solvatation et le transport non véhiculaire est l'ensemble des autres mécanismes tels l'association et la dissociation répétée du cation à sa sphère de solvatation. La diffusivité véhiculaire du TFSI⁻ et des ions Li⁺ sont similaires. Le TFSI⁻ a une diffusivité véhiculaire plus grande que le Li⁺ dû à la présence non négligeable de TFSI⁻ libre (5%) à haute concentration. La fraction de transport non véhiculaire affecte différemment les ions Li⁺ des ions TFSI⁻. Le Li⁺ a une diffusivité et un nombre de transports plus élevé dans les ÉHC (0.63). Le transport de l'ACN se fait principalement par le type véhiculaire puisqu'il se trouve libre à l'extérieur du réseau ionique. La Figure 1.15 montre les ratios de transport de type véhiculaire et non-véhiculaire pour les trois composantes du système.⁷⁰

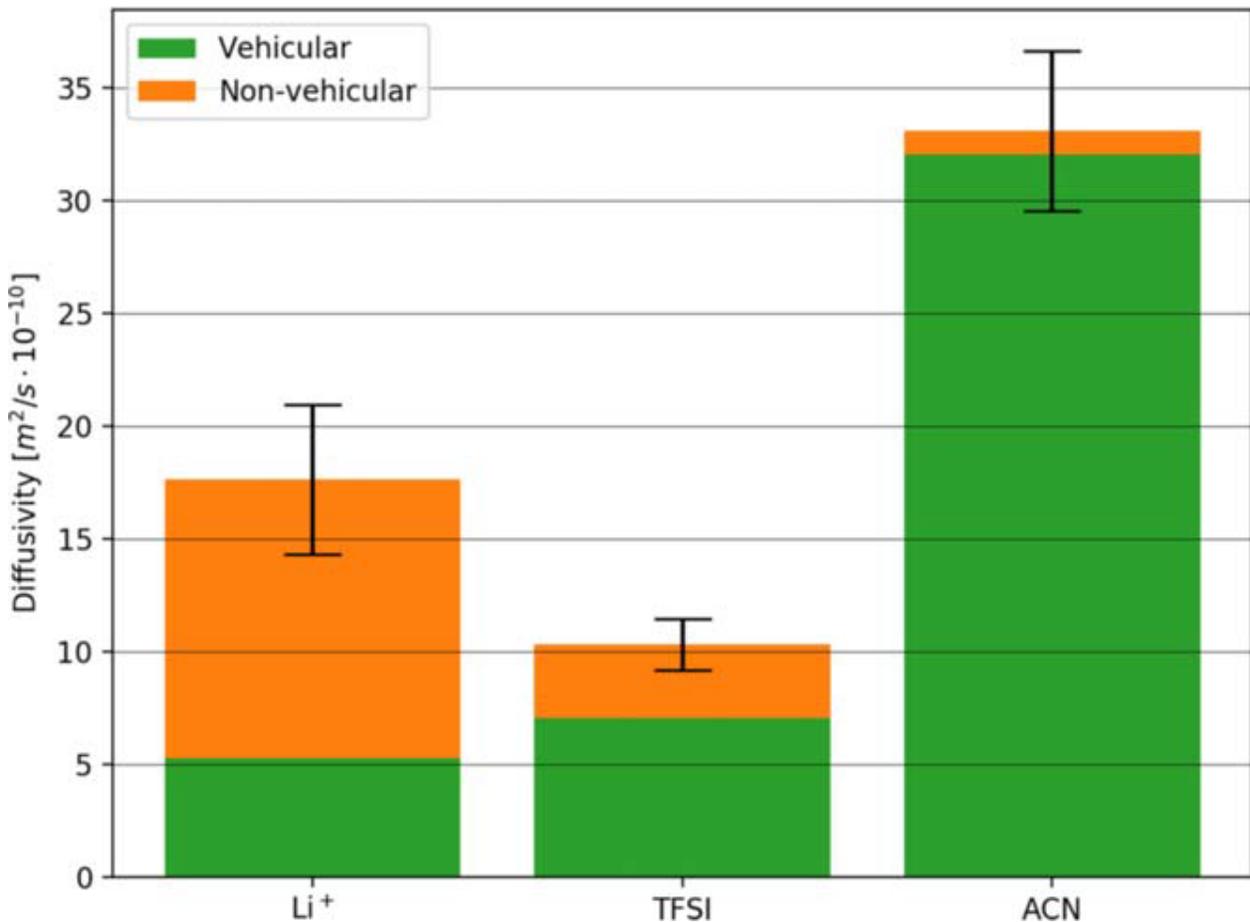


Figure 1.15 Distribution de la diffusivité des différentes composantes d'une solution 1 :2 LiTFSI: ACN selon le mécanisme de transport. Image tirée de la référence ⁷⁰

Les simulations montrent que les TFSI⁻ forment le squelette du réseau de percolation et les ions Li⁺ contribuent au réseau de percolation en formant des liens dynamiques. La portion véhiculaire du transport des ions Li⁺ et TFSI⁻ provient de la dérive du réseau de percolation. Cette dérive provient de la flexibilité du TFSI⁻ qui déforme le réseau de percolation et cause la dérive. Le Li⁺ est fortement lié aux ligands dans le réseau de percolation et vibre à l'intérieur de sa cage de solvation. La dérive du réseau déplace le TFSI⁻ et le Li⁺. Durant ces dérives, il est possible que de nouvelles liaisons se forment entre un Li⁺ qui se détache et un TFSI⁻.^{70, 71} La diffusivité non véhiculaire est moins bien comprise et les simulations indiquent un transport poussé par l'association d'ions. Actuellement, plusieurs groupes de recherche étudient les phénomènes de transport dans les ÉHC.^{7, 13, 67, 70-72, 74, 75} Ces études se basent principalement sur des données provenant de calculs et simulations théoriques. Ces données sont supportées par les évidences expérimentales : conductivité qui n'est pas limitée par Stokes-Einstein et leur structure unique. Les simulations montrent une myriade de complexes dans le régime hautement concentré. Ces complexes ont des charges, degré de solvation du Li et compositions diverses. Les complexes contribuant le plus à la diffusivité du Li⁺ sont listés dans le tableau 1.2.⁷⁰

Tableau 1.2 Topologie les plus communes autour du Li⁺ dans les ÉHC. Tableau tiré de la référence 70

<i>i</i>	Topology	Probability	$D_{Li^+,ii}^*/D_{Li^+}$	$D_{Li^+,ii}^{eff}$ [10 ⁻¹⁰ m ² /s]	Lifetime [ps]
1	[Li(TFSI) ₂ (ACN) ₂] ⁻	20.8 ± 0.6%	5.9 ± 0.4%	5.00 ± 0.16	0.82 ± 0.09
2	[Li(TFSI) ₃] ²⁻	10.9 ± 0.5%	2.2 ± 0.2%	3.56 ± 0.17	0.44 ± 0.06
3	[Li(TFSI) ₂ (ACN)] ⁻	8.3 ± 0.3%	1.7 ± 0.1%	3.53 ± 0.14	0.28 ± 0.07
4	Li(TFSI)(ACN) ₃	6.0 ± 0.4%	1.7 ± 0.2%	4.88 ± 0.34	2.18 ± 0.56
5	Li(TFSI _{OO})(ACN) ₂	5.9 ± 0.4%	3.0 ± 0.2%	8.85 ± 0.62	0.87 ± 0.23
6	Li(TFSI)(ACN) ₂	5.2 ± 0.2%	4.2 ± 0.3%	14.18 ± 0.60	0.18 ± 0.04
7	Li(TFSI _{OO})(ACN)	4.9 ± 0.4%	0.4 ± 0.1%	1.48 ± 0.14	0.49 ± 0.04
8	[Li(TFSI) ₂ (TFSI _{ON})] ²⁻	4.6 ± 0.3%	0.8 ± 0.1%	3.18 ± 0.22	0.59 ± 0.14
9	[LiTFSI ₂] ⁻	4.2 ± 0.3%	0.5 ± 0.1%	2.06 ± 0.17	0.23 ± 0.05
10	[Li(TFSI)(TFSI _{OO})(ACN)] ⁻	3.5 ± 0.3%	0.2 ± 0.04%	0.76 ± 0.08	0.34 ± 0.06
11	[Li(TFSI) ₂ (TFSI _F)(ACN)] ²⁻	2.2 ± 0.2%	1.2 ± 0.1%	9.30 ± 17.2	0.19 ± 0.03
12	[Li(TFSI) ₃ (ACN)] ²⁻	2.1 ± 0.2%	0.7 ± 0.02%	5.54 ± 0.56	0.74 ± 2e-4
13	[Li(TFSI)(TFSI _{OO})(TFSI _F)] ²⁻	2.0 ± 0.2%	0.04 ± 0.09%	0.35 ± 0.19	0.33 ± 1e-8
14	[Li(TFSI)(TFSI _{ON})(ACN)] ⁻	1.7 ± 0.2%	0.04 ± 0.07%	0.42 ± 0.18	0.23 ± 0.03
15	Li(TFSI)(ACN)	1.6 ± 0.1%	0.8 ± 0.2%	9.04 ± 0.74	0.34 ± 8e-9

À partir de ces études sur les propriétés physicochimiques, on peut conclure que la structure des ÉHC a un impact majeur sur les propriétés physicochimiques. La viscosité est

influencée par la nature du solvant et du sel. La viscosité du solvant pur dicte la viscosité du système et les sels ayant une association ionique élevée ont une viscosité plus faible. La densité augmente avec la concentration de sel, peu importe la nature du solvant et du sel. Finalement, le transport ionique dans les ÉHC est encore nébuleux, mais semble être une combinaison du transport véhiculaire que l'on retrouve dans les électrolytes dilués et d'un mécanisme d'association-dissociation des ions Li^+ . D'autres travaux sont nécessaires afin de comprendre les phénomènes de transport dans les ÉHC.

1.3.2 Propriétés Electrochimiques des ÉHC

Les propriétés électrochimiques des ÉHC ont captivé la communauté scientifique et a fait renaître leur popularité dans les dernières décennies. Leur particularité est la plus grande fenêtre de stabilité électrochimique qui suscite l'intérêt de la communauté scientifique. Dans le régime hautement concentré, les molécules de solvant sont en grande partie coordonnées aux cations ce qui stabilise les molécules de solvant. Des calculs théoriques de dynamiques moléculaires montrent que la LUMO du solvant dans les électrolytes hautement concentrés augmente en énergie la LUMO du système devient celle de l'anion ce qui n'est pas le cas dans le régime dilué. La Figure 1.16 montre le déplacement des énergies orbitales avec l'augmentation pour les deux régimes de concentration du système LiTFSI-ACN.

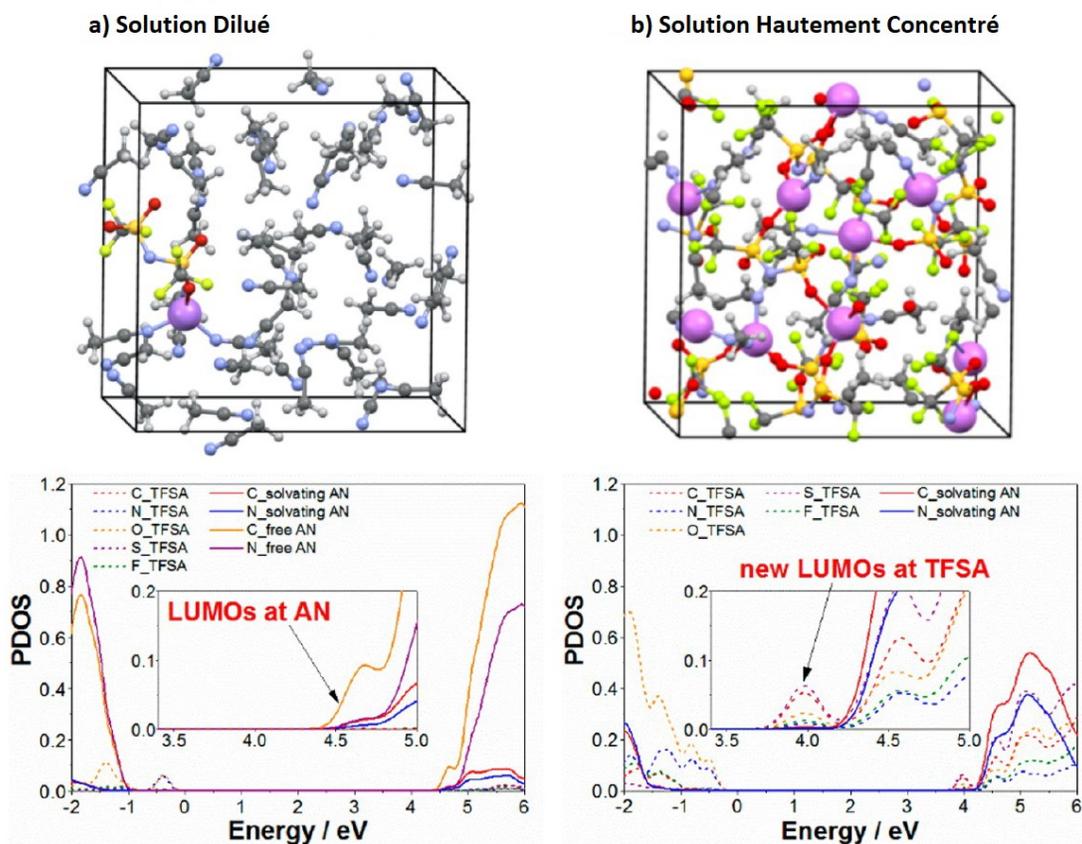


Figure 1.16 : Calcul de dynamique moléculaire des électrolytes à base de LiTFSI et d'ACN a) une solution de 0,4 M et b) une solution de 4,2 M. Couleur des atomes : Li, mauve; C, gris foncé; H, gris pâle; O, rouge; N, bleu; S, jaune; F, vert. Le Li est grossi pour le mettre en évidence. Image tirée de la référence ²³

Les calculs montrent un changement dans le système, dans les milieux dilués, l'HOMO du système correspond au solvant ce qui indique la première espèce à être oxydée est le solvant. Dans les ÉHC, l'HOMO du solvant libre est inexistante puisque tout le solvant est coordonné aux cations, l'HOMO du système est centré sur l'anion ce qui signifie que l'anion est la première espèce à s'oxyder. Ce déplacement des énergies orbitales est aussi observé pour la LUMO du système, dans les milieux dilués, le solvant est la première espèce à être réduite, mais dans les ÉHC, c'est l'anion qui est réduit en premier. Ce changement de caractère de la LUMO est observé dans la Figure 1.19 avec la solution diluée qui est réduite par le Li et la solution hautement concentrée stable face au Li. La différence d'énergie entre la LUMO et l'HOMO correspondant à la fenêtre de stabilité électrochimique thermodynamique est étendue par le déplacement des

énergies orbitales du solvant, mais il y a aussi un facteur cinétique à la plus grande stabilité des ÉHC avec la formation d'une couche de passivation provenant de la réduction des anions.²³ Cette fenêtre de potentiel étendue est très attrayante pour les dispositifs de stockage d'énergie (batterie Li-ion et supercapaciteur) puisque l'énergie accumulée dans ces systèmes est proportionnelle au carré du potentiel de cellule (Éq 1.1). En ayant une fenêtre de potentiel étendue, les ÉHC permettent d'atteindre des densités énergétiques supérieures.

$$E = \frac{1}{2} C U^2 \quad \text{Éq.1.1}$$

Où E est l'énergie déployée par le dispositif, C la capacité et U la différence de potentiel d'opération.

Cette observation est obtenue pour plusieurs solvants tels que l'eau, l'utilisation de l'eau comme solvant permet d'augmenter la sécurité des électrolytes et d'éviter de se soucier des processus sensibles à l'humidité dans la mise en forme des batteries Li-ions. L'eau ayant une fenêtre électrochimique réduite comparée aux électrolytes organiques, 1,23V vs >3V, Les ÉHC aqueux permettent l'augmentation de la fenêtre de potentiel à près de 2.5V tout en maintenant une conductivité supérieure et une facilité de manipulation.^{28, 29, 31, 34, 77}

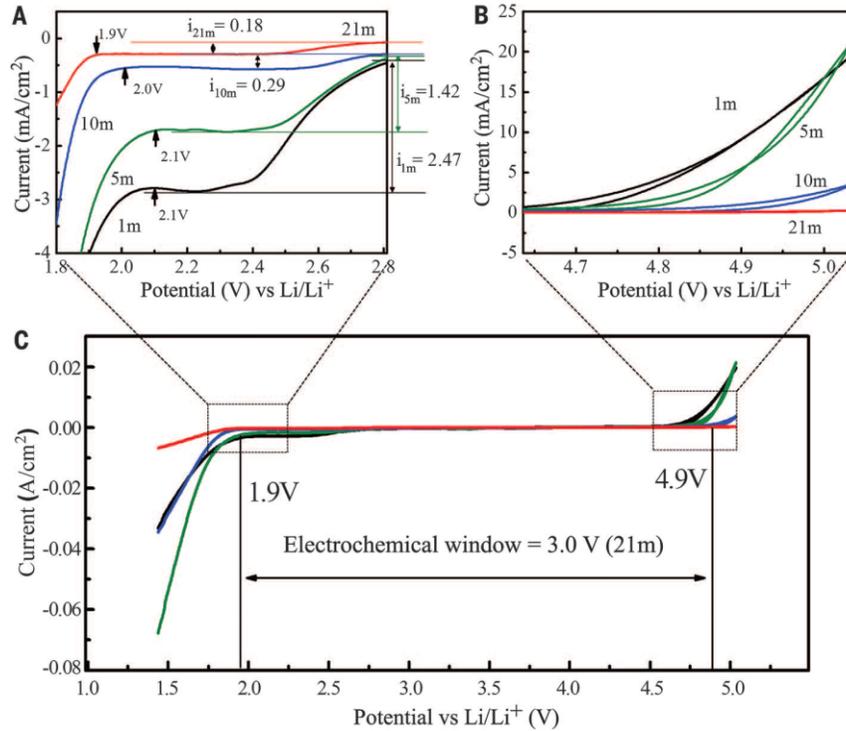


Figure 1.17 : Voltampérométrie cyclique du système LiTFSI-H₂O à différente concentration en molalité à une vitesse de balayage de 10 mV/s. Image tirée de la référence ²⁸

Cet élargissement de la fenêtre de stabilité s'applique aussi aux solvants organiques tels l'acétonitrile et le DMSO (Figure 1.18). Dans la Figure 1.18a, les pics présents dans les conditions de réduction sont dus à l'insertion et la désinsertion du lithium dans l'électrode de graphite. Le DMSO n'est pas stable au contact du lithium métallique en condition dilué, cependant, en régime hautement concentré, le DMSO est stable face au lithium métallique.

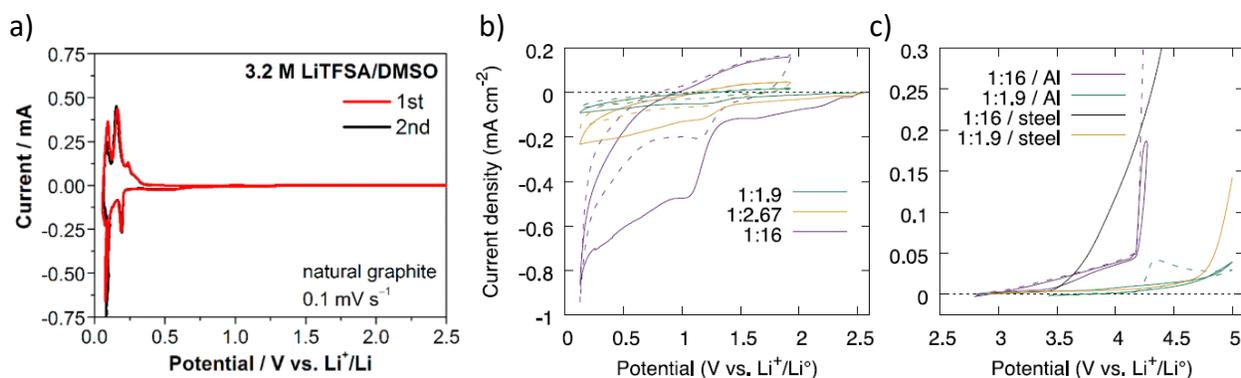


Figure 1.18 : Voltampérométrie d'électrolyte à base de LiTFSI dans différent solvant a) le DMSO²⁴, b) et c) l'acétonitrile. Image tirée de la référence ¹¹

Un autre exemple est le système LiTFSI-ACN qui a une grande stabilité en oxydation permettant l'utilisation d'électrodes positives à haut potentiel, mais la stabilité en réduction n'est pas optimale pour son utilisation en batterie en électrolyte conventionnel. En régime dilué, l'ACN est réduit par le lithium, par contre, dans les ÉHC, l'ACN est stable face au lithium. La Figure 1.19 montre cette différence de stabilité entre les deux régimes de concentration. Dans les milieux dilués, il y a la réduction de l'ACN, la dissolution du lithium et de la dégradation de l'électrolyte ce qui donne la couleur jaunâtre. Dans les ÉHC, l'ACN est stable face au lithium métallique sans réduction, dégradation ou dissolution du lithium.²³ Ce phénomène est observé pour d'autres solvants ce qui ouvre la porte au développement de nouveaux électrolytes pour les batteries Li-ions.

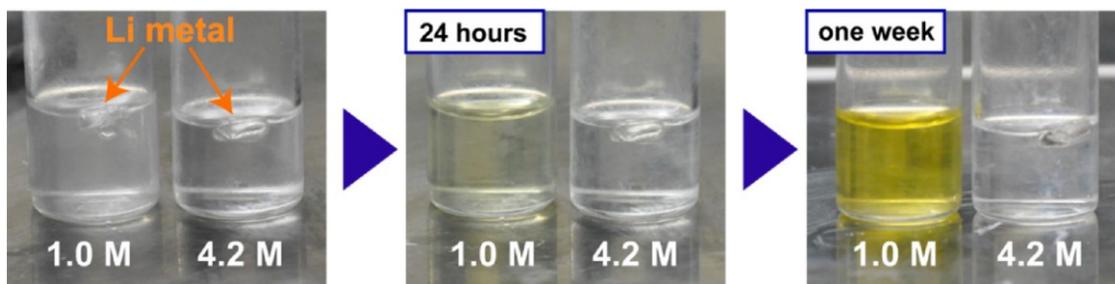


Figure 1.19 : Réactivité du Li métallique vis-à-vis l'électrolyte de LiTFSI-ACN à 1M et 4.2M. Image tirée de la référence ²³

Une seconde propriété électrochimique des ÉHC qui suscite l'intérêt la communauté pour une future application dans les dispositifs de stockage d'énergie est la tenue de la capacité en taux de charge. La tenue de la capacité principalement en batterie est reliée à la conductivité ionique de l'électrolyte. La conductivité des ÉHC telle que mentionnée précédemment est plus faible que pour les électrolytes dilués en général. Contrairement aux idées préconçues, la grande viscosité et la faible conductivité des électrolytes hautement concentrés ne gênent pas la rétention de la capacité. Les ÉHC ont une meilleure rétention de la capacité en taux de charge comparativement à l'électrolyte de l'état de l'art comme montre la Figure 1.20. Il y a deux composants des ÉHC qui expliquent cette différence : la première est le nombre de transports du Li^+ plus élevé dans les ÉHC lors des charges rapides, l'apport des ions Li^+ doit être plus important. Dans les ÉHC, le nombre de transports du Li^+ plus élevé indique un flux d'ions Li^+ mieux maintenu que dans les électrolytes dilués.

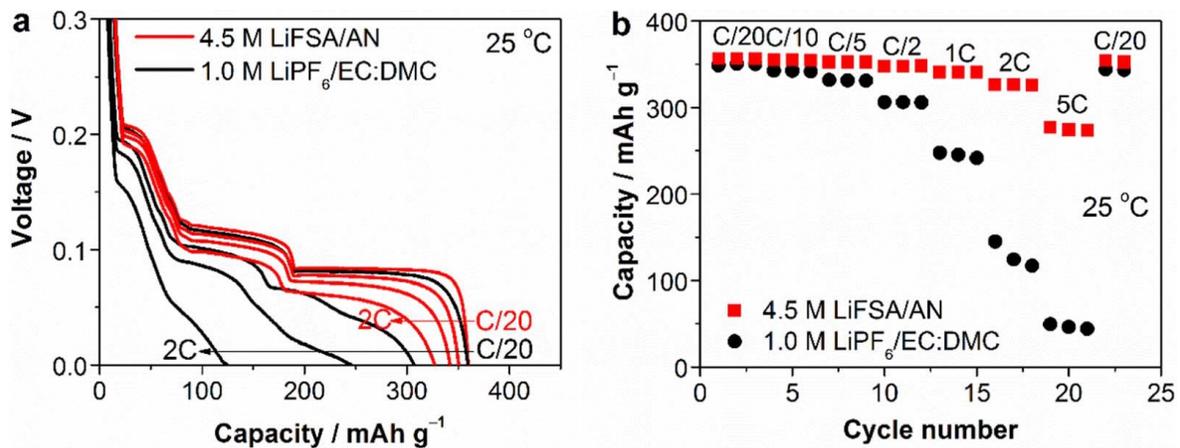


Figure 1.20 : a) courbe de décharge à différente vitesse (C/20, C/2, 1C, and 2C) d'une cellule graphite-Lithium métal dans le 1.0M LiPF₆ EC : DMC (1 :1 vol) et 4.5 M LiFSI ACN b) capacité réversible du graphite naturel dans les deux électrolytes à différente vitesse de décharge. Image tirée de la référence ²³

La seconde composante qui explique la meilleure rétention est la polarisation plus faible des ÉHC. Cette polarisation plus faible provient de la résistance interne réduite dans les ÉHC. Il y a deux principales composantes de la résistance interne dans les batteries Li-ions. La première est la résistance de la solution qui est reliée à la conductivité des solutions et la seconde est la résistance interfaciale. La conductivité dans les ÉHC peut être modifiée selon le sel et le solvant choisi tel que mentionné précédemment. Les sels ayant des associations ioniques élevées ont des viscosités plus faibles et des conductivités ioniques plus élevées. Le LiFSI est le sel ayant la plus grande association ionique et la viscosité la plus faible (Figure 1.7). Les solutions hautement concentrées de LiFSI ont des conductivités ioniques similaires aux électrolytes de l'état de l'art (≈ 10 mS/cm).^{13, 23} La résistance des ÉHC étant comparable aux électrolytes de l'état de l'art, la meilleure tenue pourrait provenir de la seconde contribution la résistance interne. La résistance interfaciale entre l'électrode et l'électrolyte a été étudiée par Dahn et ses collaborateurs par impédance électrochimique.¹² L'étude portait sur des ÉHC à base d'acétate d'éthyle et un mélange de sel LiPF₆ et LiFSI avec des électrodes positives de Li[Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}]O₂, de Li[Ni_{0.42}Mn_{0.42}Co_{0.16}]O₂ et une électrode négative de graphite. La Figure 1.21 montre les résultats obtenus dans cette étude, la figure présentée ne respecte pas les règles de présentation pour la spectroscopie d'impédance électrochimique. Normalement, les axes des graphiques d'impédance doivent être orthonormaux, c'est-à-dire être de la même échelle pour les deux axes, représenté par un trait noir sur les graphiques. Les résultats présentés demeurent valides, bien que les graphiques ne respectent pas les conventions. Les demi-cercles représentés dans la Figure 1.21 correspondent à la résistance interfaciale, plus le demi-cercle est petit plus la résistance au transfert de charge est faible. On remarque que les ÉHC (trait plein) ont des résistances au transfert de charge plus petite ce qui peut expliquer la meilleure tenue de capacité.¹² Le nombre de transports du Li⁺ plus élevé et la plus faible polarisation des ÉHC sont des pistes pour expliquer la meilleure tenue en taux de charge dans les ÉHC. De plus, le mécanisme d'insertion du lithium dans les électrodes dans les ÉHC est inconnu. L'une des hypothèses soulevées est la différence entre l'interface à l'électrolyte solide (SEI) dans les ÉHC et la SEI dans les électrolytes conventionnels. Leur composition est complètement différente, les ÉHC ont une SEI formée

principalement de produit de réduction de l'anion (LiF) contrairement aux électrolytes conventionnels où la SEI est composée de produit de décomposition des solvants carbonatés.²³

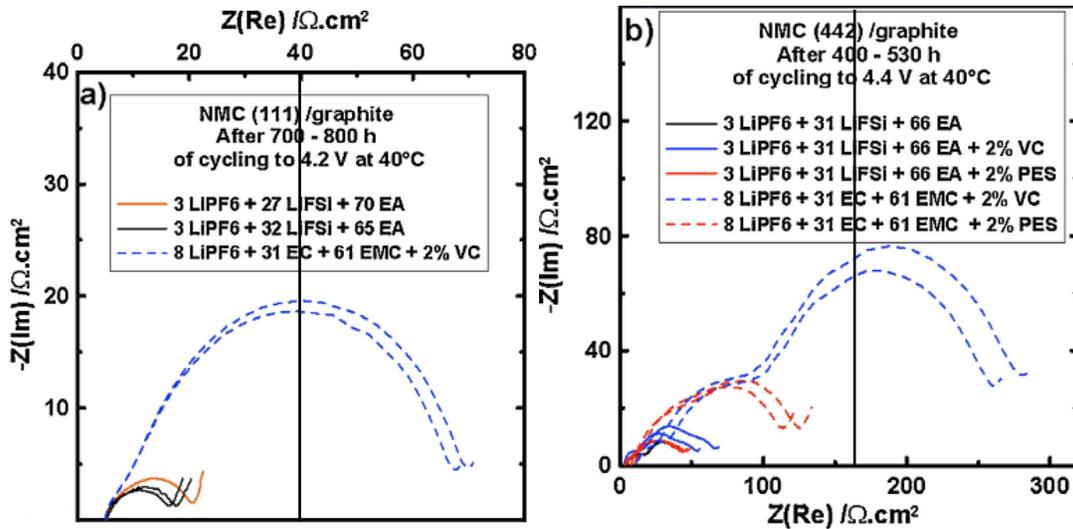


Figure 1.21: Résultats d'impédance électrochimique mesurés à 10°C et 3.80V pour a) des cellules en poches de 240 mA h $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{graphite}$ et b) 240 mA h $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2/\text{graphite}$ dans des ÉHC à base d'acétate d'éthyle trait plein et des électrolytes commerciaux trait pointillé. Image tirée de la référence¹²

1.3.3 Stabilité thermique des ÉHC

La classe de propriétés suivante est la stabilité thermique des électrolytes hautement concentrés. Les électrolytes organiques conventionnels sont reconnus pour être volatils et inflammables. La volatilité de ces électrolytes est à la plus faible énergie de vaporisation des solvants organiques ce qui augmente la quantité de vapeurs inflammables. Dans les ÉHC, en augmentant la concentration de sel, les molécules de solvant sont de plus en plus coordonnées aux cations contrairement aux électrolytes conventionnels où le solvant est libre. La volatilité plus faible du solvant dans les ÉHC s'explique par le coût énergétique supplémentaire pour désolvater le solvant du cation en plus de l'énergie de vaporisation. Cette contribution supplémentaire diminue drastiquement la volatilité des ÉHC comme le montre la Figure 1.22 tirée des travaux de McOwen et ses collaborateurs montrant l'effet de la concentration de sel sur la stabilité

thermique.⁸ Ils ont utilisé l'analyse thermogravimétrique dynamique avec une rampe de chauffe de 5°C/min pour étudier les différents électrolytes. L'électrolyte 2 :1 EC-LiTFSI montre une perte de masse négligeable à 100°C lors du balayage comparativement à l'électrolyte 10 :1 EC-LiTFSI qui perd environ 5% de sa masse à la même température. L'électrolyte de l'état de l'art, 1M LiPF₆ dans l'EC/DEC (3/7 v/v) montre une perte de masse dès 25°C partiellement due à la présence du DEC qui est un solvant très volatil. L'EC pur montre une perte de masse à une température plus élevée que 25°C, mais plus faible que la température observée pour les ÉHC.⁸

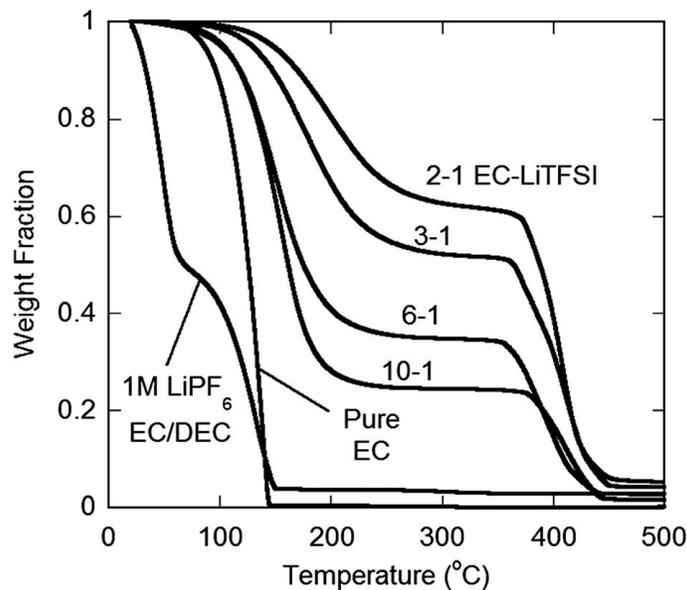


Figure 1.22 : Thermogramme (5°C /min) d'EC et de solution de EC-LiTFSI. Image tirée de la référence⁸

En plus de la stabilité thermique, des études antérieures ont montré que les ÉHC sont ignifuges ou sont en mesure de retarder l'apparition des flammes.^{14, 20} Cette propriété des ÉHC est importante pour leur application en batterie où la sécurité est un facteur important dans la commercialisation. La Figure 1.23 montre cette capacité des ÉHC, l'électrolyte conventionnel (Figure 1.23 d et e) brûle plus intensément que l'électrolyte hautement concentré. Il est possible de diminuer l'inflammabilité en changeant le solvant utilisé ce qui mène à des électrolytes plus sécuritaires pour leur utilisation en batterie. Cette propriété ignifuge provient de la plus faible volatilité des ÉHC telle que mentionnée précédemment en limitant l'évaporation du solvant avec

l'énergie supplémentaire de la désolvatation des cations l'inflammabilité de l'électrolyte est grandement diminuée.

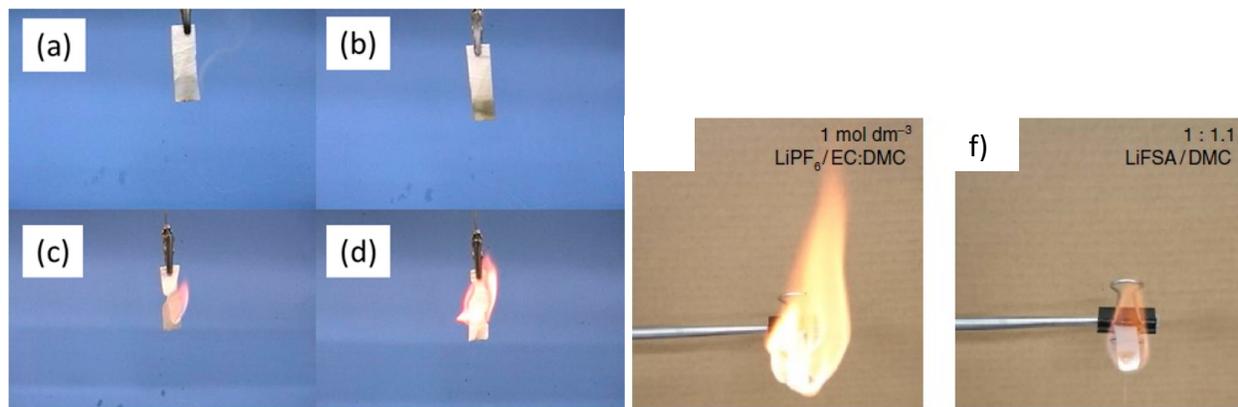


Figure 1.23 : Test de la flamme avec différents électrolytes a) diméthylamino-di(trifluoroéthyl) phosphate-LiFSI (2 : 1), b) méthylphénylamino-di(trifluoroéthyl) phosphate-LiFSI (2 : 1) c) PC-LiFSI (2 : 1), d-e) 1M LiPF₆ EC : DMC et f) DMC-LiFSI (1,1 : 1) Image tirée des références ^{14, 20}

1.4 Sonde électrochimique

Les sondes électrochimiques sont des espèces redox présentes ou ajoutées dans le milieu d'analyse dont la réponse électrochimique est étudiée pour permettre de tirer de l'information sur le milieu, une surface ou une espèce d'intérêt. Le choix des sondes dépend de l'espèce d'intérêt et des propriétés étudiées. Leurs applications les plus courantes sont : la caractérisation de surface ^{78, 79}, la cinétique aux électrodes⁸⁰, la microscopie à balayage électrochimique (SECM)⁸¹ et l'analyse de molécules biologiques.⁸² Il existe deux types de sondes, les sondes directes, celles qui se retrouvent déjà dans le milieu à analyser et indirectes, celles qui sont ajoutées à la solution. Les sondes directes pour l'étude d'un milieu tel les ÉHC sont des électrodes modifiées dont la surface est recouverte d'une espèce redox adsorbée. Les sondes électrochimiques sont choisies pour leurs propriétés électrochimiques connues dans les milieux dilués, leur réversibilité électrochimique et leur potentiel standard. Dans le cas où la sonde aurait un potentiel à l'extérieur de la fenêtre de l'électrolyte ou elle serait insoluble dans le milieu, l'analyse sera

impossible. Les propriétés d'intérêt de la sonde pour le projet sont la sphère de solvation (1.3.1) et la cinétique de transfert d'électron (1.3.2) définies dans les prochaines sections.

La sonde choisie est le couple ferrocénium/ferrocène (Fc^+/Fc) sous deux formes. La première le ferrocène (Fc) est ajouté aux solutions d'analyse ce qui en fait une sonde indirecte et la seconde est une monocouche autoassemblée (SAM) terminée d'un ferrocène. Ce couple Fc^+/Fc répond aux critères qui seront mentionnés dans les sections 1.3.1 et 1.3.2. Le ferrocène en solution a un coefficient de diffusion (D) et une constante de transfert d'électron hétérogène (k^0) sont reportés dans la littérature.^{77, 83, 84} Ces deux paramètres sont les points de départ de l'étude afin de voir l'impact de l'augmentation de la concentration sur la sphère de solvation et la cinétique de transfert d'électron. Les propriétés électrochimiques connues du ferrocène (D et k^0) en font un excellent candidat pour s'assurer de l'exactitude et la précision des mesures. De plus, le changement de charge lors de l'oxydation du ferrocène qui est neutre au ferrocénium qui est chargé 1+ pourrait résulter en un changement dans la structure de la sphère de solvation. Ce changement de structure de l'électrolyte apporterait une meilleure compréhension de la sphère de solvation selon la charge des ions/sondes. De plus, ce couple est reconnu pour ne pas s'adsorber spécifiquement aux surfaces et avoir un potentiel stable avec la concentration de sel support.^{6, 78} La stabilité du potentiel permet de calibrer la quasi-référence utilisée lors des analyses. Cette propriété donne une double fonction à la sonde. L'absence d'adsorption spécifique avec les électrodes indique que la variation du comportement électrochimique du ferrocène sera due seulement à son interaction avec l'électrolyte. La SAM terminée d'un ferrocène reprend les mêmes propriétés de stabilité du potentiel et l'interaction de SAM avec son environnement que sa contrepartie en solution. Cependant, puisqu'elle est attachée à la surface de l'électrode, on élimine la diffusion. L'étude des SAM dans les ÉHC est purement pour comparer la cinétique du Fc avec et sans diffusion.

1.4.1 Sphère de solvation

L'étude du transfert d'électron hétérogène et de la sphère de solvation d'une sonde électrochimique dans les ÉHC n'a jamais été rapportée. L'impact de la structure unique des ÉHC sur les propriétés électrochimiques des sondes est donc l'objectif principal de la thèse. La sphère

de solvation est l'interface entre le soluté et le solvant. Le nombre de molécules de solvant à l'interface dépend de l'ion et du solvant, dans le cas du lithium, dans les solvants organiques, la sphère de solvation est composée de quatre molécules de solvant.⁷⁰ La sphère de solvation exerce une influence sur plusieurs propriétés des molécules électroactives, dont son transport et le transfert d'électron. L'impact de la sphère de solvation sur le transport dans les ÉHC a été brièvement mentionné dans la section 1.3.1.

Pour étudier la sphère de solvation de la sonde, on utilise le coefficient de diffusion de la sonde dans le milieu qui est une constante proportionnelle au flux de molécule. Le mouvement de diffusion des molécules est dû aux gradients de concentration dans la solution, dans les solutions homogènes, la diffusion est due aux mouvements browniens des molécules. Le mouvement brownien est le mouvement aléatoire des molécules dans la solution ce mouvement cause des gradients de concentration locaux. La relation entre le coefficient de diffusion et la sphère de solvation est reliée par la relation de Stokes-Einstein (Éq. 1.2).⁸⁵ Cette relation relie le coefficient de diffusion au rayon solvaté de l'espèce et à la viscosité du milieu ce qui permet de déterminer le rayon de solvation à partir du coefficient de diffusion de la sonde dans le milieu.

$$D = \frac{k_b T}{c \pi \eta r_{solv}} \quad \text{Éq.1.2}$$

Où D est le coefficient de diffusion en m²/s, k_b la constante de Boltzmann en J/K, T est la température en K, c est une constante qui peut prendre la valeur de 4 si la loi de Stokes est appliquée à un « *perfect slip* » ou 6 si un modèle de « *perfect stick* » est appliqué η est la viscosité en Pa s et r le rayon est de solvation en m

Cette relation permet d'obtenir des informations indirectes sur la sphère de solvation par le rayon solvaté de l'espèce. Le rayon solvaté de l'espèce dépend du solvant utilisé et à haute concentration, dans les ÉHC par exemple des interactions sonde-ions par le biais des CIP et AGG présent en solution.⁷⁸ La viscosité du milieu a un impact sur le coefficient de diffusion, mais aucun sur le rayon de solvation de la sonde dans les solutions diluées. L'étude du coefficient de diffusion de la sonde pour étudier sa sphère de solvation permet ainsi de vérifier les interactions entre la sonde et les CIP et AGG en solution dans les ÉHC. Un coefficient de diffusion qui suit la relation de Stokes-Einstein avec l'augmentation de la concentration de sel signifie que la sonde

n'interagit pas avec les CIP et les AGG en solution. Le rayon de solvation demeure inchangé avec la concentration croissante de sel. Une déviation de la relation peut signifier une interaction entre la sonde, les CIP et les AGG en solution.⁸⁵

En plus du coefficient de diffusion, les mesures spectroscopiques (Raman) permettent d'obtenir des informations sur l'environnement et les changements dans l'environnement de la sonde avec l'augmentation de la concentration de sel. La section 1.3.1 présentée précédemment montre bien les études Raman sur les ÉHC. Ces mesures spectroscopiques permettent de voir la présence de CIP et d'AGG dans les électrolytes et le même principe peut être appliqué avec les sondes électrochimiques. L'élargissement des pics et le déplacement de ceux-ci peut correspondre à la présence de CIP et d'AGG dans la sphère de solvations.

1.4.2 Cinétique de transfert d'électron

La cinétique de transfert d'électron est intimement liée à la sphère de solvation. La sphère de solvation a un impact sur la cinétique de transfert d'électron ce qui permettra d'obtenir des informations sur la cinétique du milieu et sur les interactions sonde-milieu. La signification physique de la constante de transfert d'électron hétérogène (k^0) est simplement une mesure de la facilité cinétique d'un couple redox. Un système avec une k^0 élevée va atteindre l'équilibre rapidement, mais un système avec un k^0 plus faible va être plus lent pour atteindre l'équilibre. Les systèmes avec un k^0 élevé sont des systèmes simples. Dans ces systèmes, la réduction ou l'oxydation échange un électron et il y a une réorganisation de la sphère de solvation pour accommoder le changement d'états d'oxydation. Il n'y a pas de changement dans la structure ou conformation de la molécule. Un exemple de ces systèmes est les composés aromatiques polycycliques, le ferrocène et les procédés qui impliquent la formation d'amalgame. Pour les systèmes plus lents, il y a des altérations dans la structure de la molécule. La réduction des protons en eau, de l'oxygène en peroxyde ou en eau est quelques exemples de cinétique lente qui implique un changement dans les structures de la molécule.⁷⁷

Les processus de transfert d'électron sont complexes et requièrent plusieurs étapes avant le transfert d'électron. Il existe deux types de mécanisme de transfert d'électron : de type sphère externe et de type sphère interne. Dans le premier cas, le transfert d'électron entre l'électrode

et la molécule électroactive a lieu dans le plan séparé par au moins l'épaisseur de la double couche de l'électrode donc l'interaction entre l'électrode et l'espèce est faible. Dans le cas du mécanisme de sphère interne, un ligand de l'espèce électroactive, principalement un complexe organométallique, est lié à l'électrode et le transfert d'électron a lieu au travers du ligand lié à l'électrode. La nature de l'électrode a donc une importance sur le transfert d'électron de type sphère interne ce qui n'est pas le cas pour le mécanisme de type de sphère externe.⁸⁶

La Figure 1.24 schématise les différentes étapes pour le transfert d'électron de type mécanisme de sphère externe. Pour les transferts d'électron hétérogène, la molécule redox échange un électron à la surface de l'électrode. La première étape du transfert d'électron est la diffusion de la molécule vers la surface. Lorsque la molécule redox est près de la surface, il y a une réorganisation de la sphère de solvation le schéma pour cette étape du transfert d'électron suggère une désolvatation complète ce qui n'est pas nécessairement le cas, c'est plutôt une désolvatation partielle pour permettre à l'espèce redox d'entrer en contact avec l'électrode. L'étape suivante est le transfert d'électron en soi suivi d'une deuxième réorganisation de la sphère de solvation. Cette dernière est critique pour le transfert d'électron, les molécules de solvant doivent se réorganiser pour accommoder les nouveaux moments dipolaires et le changement d'état d'oxydation de la molécule redox. La réorganisation du solvant a une barrière énergétique que le système doit franchir pour compléter le transfert d'électron. Cette barrière énergétique se nomme énergie de réorganisation et contribue à l'énergie nécessaire pour permettre le transfert d'électron hétérogène. Une fois toutes ces étapes franchies, la molécule redox diffuse de la surface vers le cœur de la solution.

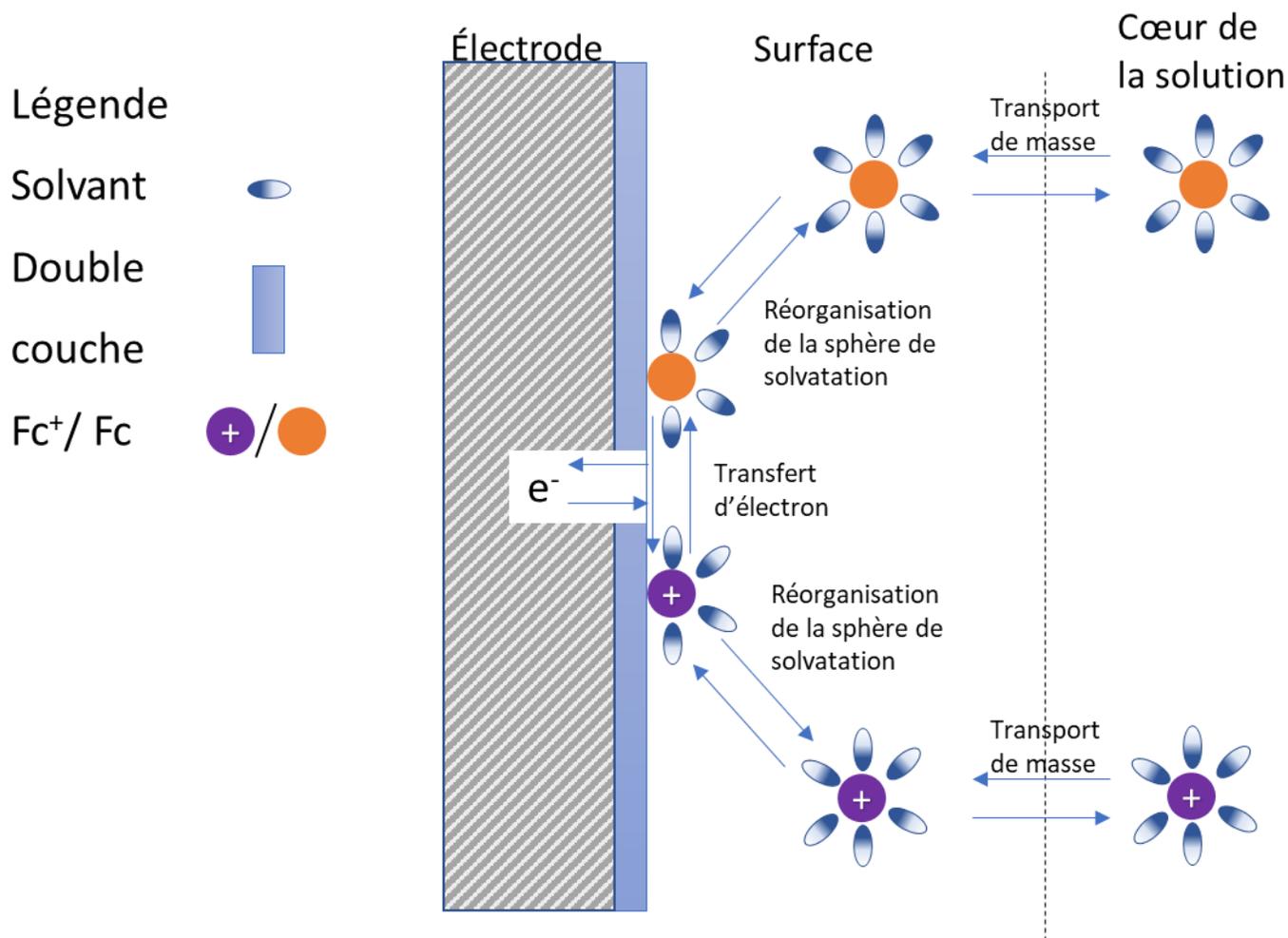


Figure 1.24 Schéma présentant les différentes étapes impliquées dans le transfert d'électron hétérogène. Figure inspirée de la réf⁷⁷

La détermination de la constante de transfert d'électrons hétérogène donnera une information indirecte sur les propriétés des électrolytes. Les informations obtenues sur la sphère de solvation avec le coefficient de diffusion permettront de déduire l'environnement et les interactions de la sonde avec la première sphère de solvation dans les ÉHC. La constante k^0 dépend de la sonde et du milieu d'analyse. Elle est propre à chaque milieu. Elle dépend du coefficient de diffusion, mais il est possible que la variation ne soit pas proportionnelle à celle prévue par les équations. Une divergence dans la tendance ou l'amplitude entre le k^0 et le D indique des interactions supplémentaires qui ne sont pas visibles avec le coefficient de diffusion seul. La combinaison des propriétés physiques du milieu et électrochimiques de la sonde permet

de dresser un portrait de la sphère de solvatation et de son impact sur le transfert d'électron dans les ÉHC.

1.5 Objectif de la thèse

Les théories présentées sur la diffusion et le transfert d'électron, dans les sections précédentes, ont été développées dans les électrolytes idéalement dilués. Cependant, l'effet de la sphère de solvatation, dans les ÉHC, sur le transfert d'électron n'est pas rapporté. Nos travaux cherchent à répondre à la question suivante : si toutes les molécules de solvant sont fortement associées aux Li^+ dans ÉHC, est-ce que le transfert d'électron sera différent de ce que prédit les théories pour les électrolytes idéalement dilués ? Autrement dit, l'objectif du projet est de déterminer si la structure des ÉHC a une importance dans le transfert d'électron et si oui quelles seront les interactions avec les différentes espèces en jeu. Dans un premier temps, on doit s'assurer de la qualité des électrolytes afin de comprendre et contrôler les propriétés ce qui diminue la variabilité d'un électrolyte à l'autre. L'utilisation de grande quantité de sel hygroscopique pour atteindre le régime hautement concentré nécessite une attention particulière à la présence d'eau dans les électrolytes. Le premier volet du projet vise à identifier les impacts de la présence d'eau sur les propriétés physicochimiques et la fenêtre de stabilité électrochimique (**Chapitre 3**). Pour ce faire, nous avons mesuré la teneur d'eau de solutions avec différents fournisseurs de sel, le taux d'adsorption d'eau du sel et l'impact de différentes teneurs d'eau dans les électrolytes sur les propriétés physicochimiques et la fenêtre de stabilité électrochimique. Une fois la qualité des électrolytes établie, nous avons étudié le transfert d'électron dans les ÉHC. Pour ce faire, nous avons mesuré la constante de transfert d'électron hétérogène (k^0) du couple Fc^+/Fc dissout en solution et adsorbé à la surface de l'électrode sous la forme d'une monocouche auto assemblée terminée d'un Fc dans une série de concentration croissante de l'électrolyte LiTFSI : ACN (**Chapitre 4**). L'étude de deux systèmes, un dissout en solution et le second adsorbé à la surface de l'électrode permet de voir l'influence de la diffusion sur le transfert d'électron dans les ÉHC. Cette approche permet de voir l'impact de la structure des ÉHC sur le transfert d'électron, mais ne donne pas d'indications sur les interactions entre la sonde électrochimique et le milieu. Nous avons complété ce volet avec des mesures de spectroscopie Raman exaltée de surface couplé avec l'électrochimie pour analyser les deux états

d'oxydation de la sonde à la surface de l'électrode. Les mesures Raman couplées sont sensibles à l'environnement chimique un changement dans la sphère de solvatation du couple Fc^+/Fc sera visible sur les spectres Raman. Ces deux volets du projet permettront de répondre à l'objectif de la thèse sur l'impact de la structure des ÉHC sur le transfert d'électron et les interactions qui sont en jeu. Le **Chapitre 1** présente l'historique et l'état de l'art des ÉHC, en plus de quelques principes sur le choix et les propriétés étudiés de la sonde électrochimique.

Les prochains chapitres recueillent l'ensemble des théories et techniques utilisées, les résultats des travaux présentés sous forme d'article scientifique et la conclusion des travaux de cette thèse. Le **Chapitre 2** présente l'ensemble de l'approche brièvement mentionnée pour atteindre notre objectif et les particularités de l'étude des ÉHC. Ce chapitre présente les étapes de préparation des électrolytes, des substrats Raman, des techniques de caractérisation employées et les détails dans l'élaboration de la méthodologie. Le **Chapitre 3** est la première publication scientifique publiée sur la validation de la qualité des ÉHC. La publication illustre les principales sources d'eau soit le fournisseur de sel et l'adsorption d'eau en plus des effets de la teneur d'eau sur les propriétés physicochimiques et la fenêtre de stabilité électrochimique des ÉHC. Le **Chapitre 4** est la seconde publication scientifique sur le transfert d'électron du couple Fc^+/Fc dans le système LiTFSI : ACN. Cette étude montre l'impact de la concentration de sel sur la cinétique de transfert d'électron du Fc^+/Fc dans les électrolytes à base de LiTFSI-ACN pour deux systèmes : le Fc dissout en solution et adsorbé à la surface de l'électrode. En plus des études électrochimiques, la spectroscopie Raman a été utilisée pour sonder les changements dans la sphère de solvatation des deux formes du couple Fc^+/Fc . Le **Chapitre 5** est divisé en deux sections la première recueille le résumé des résultats des travaux effectués et des conclusions de ceux-ci. Cette première section comporte aussi l'atteinte des objectifs de la thèse. La seconde section porte sur les perspectives que les travaux que cette thèse a soulevé.

1.6 Références

1. Armand, M.; Tarascon, J. M., Building better batteries. *Nature* **2008**, *451* (7179), 652-657.
2. Sasaki, Y., Organic Electrolytes of Secondary Lithium Batteries. *Electrochemistry* **2008**, *76* (1), 2-15.
3. Xia, L.; Lee, S.; Jiang, Y.; Xia, Y.; Chen, G. Z.; Liu, Z., Fluorinated Electrolytes for Li-Ion Batteries: The Lithium Difluoro(oxalato)borate Additive for Stabilizing the Solid Electrolyte Interphase. *ACS Omega* **2017**, *2* (12), 8741-8750.
4. Azaïs, P.; Duclaux, L.; Florian, P.; Massiot, D.; Lillo-Rodenas, M.-A.; Linares-Solano, A.; Peres, J.-P.; Jehoulet, C.; Béguin, F., Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte. *Journal of Power Sources* **2007**, *171* (2), 1046-1053.
5. Alvarado, J.; Schroeder, M. A.; Zhang, M.; Borodin, O.; Gobrogge, E.; Olguin, M.; Ding, M. S.; Gobet, M.; Greenbaum, S.; Meng, Y. S.; Xu, K., A carbonate-free, sulfone-based electrolyte for high-voltage Li-ion batteries. *Materials Today* **2018**, *21* (4), 341-353.
6. Kottam, P. K. R.; Kalkan, D.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Marinaro, M., Influence of Li-Salt Concentration on Redox Potential of Lithium Metal and Electrochemistry of Ferrocene in DMSO-Based Electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society* **2019**, *166* (8), A1574-A1579.
7. Lundgren, H.; Scheers, J.; Behm, M.; Lindbergh, G., Characterization of the Mass-Transport Phenomena in a Superconcentrated LiTFSI:Acetonitrile Electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society* **2015**, *162* (7), A1334-A1340.
8. McOwen, D. W.; Seo, D. M.; Borodin, O.; Vatamanu, J.; Boyle, P. D.; Henderson, W. A., Concentrated electrolytes: decrypting electrolyte properties and reassessing Al corrosion mechanisms. *Energy & Environmental Science* **2014**, *7* (1), 416-426.
9. Nikitina, V. A.; Zakharkin, M. V.; Vassiliev, S. Y.; Yashina, L. V.; Antipov, E. V.; Stevenson, K. J., Lithium Ion Coupled Electron-Transfer Rates in Superconcentrated Electrolytes: Exploring the Bottlenecks for Fast Charge-Transfer Rates with LiMn₂O₄ Cathode Materials. *Langmuir* **2017**, *33* (37), 9378-9389.

10. Nilsson, V.; Kotronia, A.; Lacey, M.; Edström, K.; Johansson, P., Highly Concentrated LiTFSI–EC Electrolytes for Lithium Metal Batteries. *ACS Applied Energy Materials* **2020**, *3* (1), 200-207.
11. Nilsson, V.; Younesi, R.; Brandell, D.; Edström, K.; Johansson, P., Critical evaluation of the stability of highly concentrated LiTFSI - Acetonitrile electrolytes vs. graphite, lithium metal and LiFePO₄ electrodes. *Journal of Power Sources* **2018**, *384*, 334-341.
12. Petibon, R.; Aiken, C. P.; Ma, L.; Xiong, D.; Dahn, J. R., The use of ethyl acetate as a sole solvent in highly concentrated electrolyte for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* **2015**, *154*, 287-293.
13. Seo, D. M.; Borodin, O.; Balogh, D.; O'Connell, M.; Ly, Q.; Han, S.-D.; Passerini, S.; Henderson, W. A., Electrolyte Solvation and Ionic Association III. Acetonitrile-Lithium Salt Mixtures–Transport Properties. *Journal of the Electrochemical Society* **2013**, *160* (8), A1061-A1070.
14. Shiga, T.; Okuda, C.-a.; Kato, Y.; Kondo, H., Highly Concentrated Electrolytes Containing a Phosphoric Acid Ester Amide with Self-Extinguishing Properties for Use in Lithium Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (18), 9738-9745.
15. Sodeyama, K.; Yamada, Y.; Aikawa, K.; Yamada, A.; Tateyama, Y., Sacrificial Anion Reduction Mechanism for Electrochemical Stability Improvement in Highly Concentrated Li-Salt Electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (26), 14091-14097.
16. Suo, L.; Hu, Y.-S.; Li, H.; Armand, M.; Chen, L., A new class of Solvent-in-Salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nature Communications* **2013**, *4*, 1481.
17. Takada, K.; Yamada, Y.; Watanabe, E.; Wang, J.; Sodeyama, K.; Tateyama, Y.; Hirata, K.; Kawase, T.; Yamada, A., Unusual Passivation Ability of Superconcentrated Electrolytes toward Hard Carbon Negative Electrodes in Sodium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9* (39), 33802-33809.
18. Takenaka, N.; Fujie, T.; Bouibes, A.; Yamada, Y.; Yamada, A.; Nagaoka, M., Microscopic Formation Mechanism of Solid Electrolyte Interphase Film in Lithium-Ion Batteries with Highly Concentrated Electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (5), 2564-2571.

19. Tatara, R.; Kwabi, D. G.; Batcho, T. P.; Tulodziecki, M.; Watanabe, K.; Kwon, H.-M.; Thomas, M. L.; Ueno, K.; Thompson, C. V.; Dokko, K.; Shao-Horn, Y.; Watanabe, M., Oxygen Reduction Reaction in Highly Concentrated Electrolyte Solutions of Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide/Dimethyl Sulfoxide. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (17), 9162-9172.
20. Wang, J.; Yamada, Y.; Sodeyama, K.; Chiang, C. H.; Tateyama, Y.; Yamada, A., Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery. *Nature Communications* **2016**, *7*, 12032.
21. Wang, L.; Luo, Z.; Xu, H.; Piao, N.; Chen, Z. H.; Tian, G. Y.; He, X. M., Anion effects on the solvation structure and properties of imide lithium salt-based electrolytes. *Rsc Advances* **2019**, *9* (71), 41837-41846.
22. Wang, L.; Uosaki, K.; Noguchi, H., Effect of Electrolyte Concentration on the Solvation Structure of Gold/LITFSI–DMSO Solution Interface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124* (23), 12381-12389.
23. Yamada, Y.; Furukawa, K.; Sodeyama, K.; Kikuchi, K.; Yaegashi, M.; Tateyama, Y.; Yamada, A., Unusual Stability of Acetonitrile-Based Superconcentrated Electrolytes for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (13), 5039-5046.
24. Yamada, Y.; Usui, K.; Chiang, C. H.; Kikuchi, K.; Furukawa, K.; Yamada, A., General Observation of Lithium Intercalation into Graphite in Ethylene-Carbonate-Free Superconcentrated Electrolytes. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6* (14), 10892-10899.
25. Yamada, Y.; Yaegashi, M.; Abe, T.; Yamada, A., A superconcentrated ether electrolyte for fast-charging Li-ion batteries. *Chemical Communications* **2013**, *49* (95), 11194-11196.
26. Yamada, Y.; Yamada, A., Review—Superconcentrated Electrolytes for Lithium Batteries. *Journal of the Electrochemical Society* **2015**, *162* (14), A2406-A2423.
27. Bu, X.; Su, L.; Dou, Q.; Lei, S.; Yan, X., A low-cost “water-in-salt” electrolyte for a 2.3 V high-rate carbon-based supercapacitor. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7* (13), 7541-7547.

28. Suo, L.; Borodin, O.; Gao, T.; Olguin, M.; Ho, J.; Fan, X.; Luo, C.; Wang, C.; Xu, K., "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science* **2015**, *350* (6263), 938-943.
29. Tian, Z.; Deng, W.; Wang, X.; Liu, C.; Li, C.; Chen, J.; Xue, M.; Li, R.; Pan, F., Superconcentrated aqueous electrolyte to enhance energy density for advanced supercapacitors. *Functional Materials Letters* **2017**, *10* (06), 1750081.
30. Dubouis, N.; Lemaire, P.; Mirvaux, B.; Salager, E.; Deschamps, M.; Grimaud, A., The role of the hydrogen evolution reaction in the solid–electrolyte interphase formation mechanism for "Water-in-Salt" electrolytes. *Energy & Environmental Science* **2018**, *11* (12), 3491-3499.
31. Coustan, L.; Shul, G.; Belanger, D., Electrochemical behavior of platinum, gold and glassy carbon electrodes in water-in-salt electrolyte. *Electrochemistry Communications* **2017**, *77*, 89-92.
32. Lim, J.; Park, K.; Lee, H.; Kim, J.; Kwak, K.; Cho, M., Nanometric Water Channels in Water-in-Salt Lithium Ion Battery Electrolyte. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (46), 15661-15667.
33. Wang, F.; Borodin, O.; Ding, M. S.; Gobet, M.; Vatamanu, J.; Fan, X.; Gao, T.; Edison, N.; Liang, Y.; Sun, W.; Greenbaum, S.; Xu, K.; Wang, C., Hybrid Aqueous/Non-aqueous Electrolyte for Safe and High-Energy Li-Ion Batteries. *Joule* **2018**, *2* (5), 927-937.
34. Yang, C.; Suo, L.; Borodin, O.; Wang, F.; Sun, W.; Gao, T.; Fan, X.; Hou, S.; Ma, Z.; Amine, K.; Xu, K.; Wang, C., Unique aqueous Li-ion/sulfur chemistry with high energy density and reversibility. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2017**, *114* (24), 6197-6202.
35. Stokes, R. H.; Robinson, R. A., Solvation Equilibria in Very Concentrated Electrolyte Solutions. *Journal of Solution Chemistry* **1973**, *2* (2-3), 173-184.
36. Taro, D.; Toshi-Aki, N.; Eiji, N., Ion Transport in Concentrated Electrolyte Solutions. *Japanese Journal of Applied Physics* **1993**, *32* (3R), 1236.
37. Bentley, C. L.; Li, J.; Bond, A. M.; Zhang, J., Mass-Transport and Heterogeneous Electron-Transfer Kinetics Associated with the Ferrocene/Ferrocenium Process in Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (30), 16516-16525.

38. Stettner, T.; Gehrke, S.; Ray, P.; Kirchner, B.; Balducci, A., Water in Protic Ionic Liquids: Properties and Use of a New Class of Electrolytes for Energy-Storage Devices. *ChemSusChem* **2019**, *12* (16), 3827-3836.
39. Andanson, J. M.; Meng, X.; Traïkia, M.; Husson, P., Quantification of the impact of water as an impurity on standard physico-chemical properties of ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2016**, *94*, 169-176.
40. Galiński, M.; Lewandowski, A.; Stępnia, I., Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (26), 5567-5580.
41. Oliveira, F. S.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Coutinho, J. A. P.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N.; Marrucho, I. M., Structural and Positional Isomerism Influence in the Physical Properties of Pyridinium NTf₂-Based Ionic Liquids: Pure and Water-Saturated Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55* (10), 4514-4520.
42. Rilo, E.; Vila, J.; Pico, J.; García-Garabal, S.; Segade, L.; Varela, L. M.; Cabeza, O., Electrical Conductivity and Viscosity of Aqueous Binary Mixtures of 1-Alkyl-3-methyl Imidazolium Tetrafluoroborate at Four Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55* (2), 639-644.
43. Wang, S.; Jacquemin, J.; Husson, P.; Hardacre, C.; Costa Gomes, M. F., Liquid-liquid miscibility and volumetric properties of aqueous solutions of ionic liquids as a function of temperature. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2009**, *41* (11), 1206-1214.
44. Henderson, W. A.; McKenna, F.; Khan, M. A.; Brooks, N. R.; Young, V. G.; Frech, R., Glyme-Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and Glyme-Lithium Bis(perfluoroethanesulfonyl)imide Phase Behavior and Solvate Structures. *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (9), 2284-2289.
45. Ueno, K.; Yoshida, K.; Tsuchiya, M.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M., Glyme-Lithium Salt Equimolar Molten Mixtures: Concentrated Solutions or Solvate Ionic Liquids? *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116* (36), 11323-11331.
46. Yoshida, K.; Tsuchiya, M.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M., Change from Glyme Solutions to Quasi-ionic Liquids for Binary Mixtures Consisting of Lithium

Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide and Glymes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (37), 18384-18394.

47. Zhang, C.; Ueno, K.; Yamazaki, A.; Yoshida, K.; Moon, H.; Mandai, T.; Umebayashi, Y.; Dokko, K.; Watanabe, M., Chelate Effects in Glyme/Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Solvate Ionic Liquids. I. Stability of Solvate Cations and Correlation with Electrolyte Properties. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118* (19), 5144-5153.

48. Arya, A.; Sharma, A. L., Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study. *Ionics* **2017**, *23* (3), 497-540.

49. Fauteux, D.; Massucco, A.; McLin, M.; Van Buren, M.; Shi, J., Lithium polymer electrolyte rechargeable battery. *Electrochimica Acta* **1995**, *40* (13), 2185-2190.

50. Murata, K., An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries. *Electrochimica Acta* **1995**, *40* (13), 2177-2184.

51. Braga, M. H.; Ferreira, J. A.; Stockhausen, V.; Oliveira, J. E.; El-Azab, A., Novel Li₃ClO based glasses with superionic properties for lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (15), 5470-5480.

52. Braga, M. H.; Grundish, N. S.; Murchison, A. J.; Goodenough, J. B., Alternative strategy for a safe rechargeable battery. *Energy & Environmental Science* **2017**, *10* (1), 331-336.

53. Fergus, J. W., Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2010**, *195* (15), 4554-4569.

54. Zheng, F.; Kotobuki, M.; Song, S.; Lai, M. O.; Lu, L., Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2018**, *389*, 198-213.

55. Schotten, C.; Nicholls, T. P.; Bourne, R. A.; Kapur, N.; Nguyen, B. N.; Willans, C. E., Making electrochemistry easily accessible to the synthetic chemist. *Green Chemistry* **2020**, *22* (11), 3358-3375.

56. Thangadurai, V.; Narayanan, S.; Pinzaru, D., Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (13), 4714-4727.

57. Bolloré *Blue Solutions Battery Technologies*. <https://www.blue-solutions.com/en/battery-technology/> (accessed 03-10).

58. Karabelli, D.; Birke, K. P., Feasible Energy Density Pushes of Li-Metal vs. Li-Ion Cells. *Applied Sciences* **2021**, *11* (16), 7592.
59. Earle, M. J.; Esperança, J. M. S. S.; Gilea, M. A.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, J. A., The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature* **2006**, *439* (7078), 831-834.
60. Cao, Y.; Mu, T., Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53* (20), 8651-8664.
61. Zhao, J.; Wang, L.; He, X.; Wan, C.; Jiang, C., Determination of Lithium-Ion Transference Numbers in LiPF₆-PC Solutions Based on Electrochemical Polarization and NMR Measurements. *Journal of the Electrochemical Society* **2008**, *155* (4), A292.
62. Smirous, F.; Čeleda, J., Chemistry of Highly Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions. XVIII. Paper Ionophoretic the Movement of Co²⁺, Ni²⁺, Pd²⁺, Pt⁴⁺ and UO₂²⁺ Ions in Highly Concentrated LiCl Solutions. **1969**.
63. Čeleda, J.; Škramovský, S.; Žilková, J., The metachors of polyvalent and associated electrolytes in aqueous solutions. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1984**, *49* (5), 1079-1089.
64. Čeleda, J.; Žilková, J., Additivity of molar metachors of chlorides in aqueous solutions. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1989**, *54* (10), 2657-2666.
65. McKinnon, W. R.; Dahn, J. R., How to Reduce the Cointercalation of Propylene Carbonate in Li x ZrS₂ and Other Layered Compounds. *Journal of the Electrochemical Society* **1985**, *132* (2), 364-366.
66. Ko, S.; Yamada, Y.; Yamada, A., A 4.8 V Reversible Li₂CoPO₄F/Graphite Battery Enabled by Concentrated Electrolytes and Optimized Cell Design. *Batteries & Supercaps* **2020**, *3* (9), 910-916.
67. Nilsson, V.; Bernin, D.; Brandell, D.; Edström, K.; Johansson, P., Interactions and Transport in Highly Concentrated LiTFSI-based Electrolytes. *ChemPhysChem* **2020**, *21* (11), 1166-1176.
68. Haynes, W. M., CRC handbook of chemistry and physics. *Handbook of chemistry and physics* **2013**.

69. Cho, Y.-G.; Kim, Y.-S.; Sung, D.-G.; Seo, M.-S.; Song, H.-K., Nitrile-assistant eutectic electrolytes for cryogenic operation of lithium ion batteries at fast charges and discharges. *Energy & Environmental Science* **2014**, 7 (5), 1737-1743.
70. Andersson, R.; Årén, F.; Franco, A. A.; Johansson, P., Ion Transport Mechanisms via Time-Dependent Local Structure and Dynamics in Highly Concentrated Electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society* **2020**, 167 (14), 140537.
71. Åvall, G.; Johansson, P., A novel approach to ligand-exchange rates applied to lithium-ion battery and sodium-ion battery electrolytes. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, 152 (23), 234104.
72. Okoshi, M.; Chou, C.-P.; Nakai, H., Theoretical Analysis of Carrier Ion Diffusion in Superconcentrated Electrolyte Solutions for Sodium-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry B* **2018**, 122 (9), 2600-2609.
73. Yan, C.; Xu, R.; Xiao, Y.; Ding, J.-F.; Xu, L.; Li, B.-Q.; Huang, J.-Q., Toward Critical Electrode/Electrolyte Interfaces in Rechargeable Batteries. *Advanced Functional Materials* **2020**, 30 (23), 1909887.
74. Seo, D. M.; Borodin, O.; Han, S.-D.; Boyle, P. D.; Henderson, W. A., Electrolyte Solvation and Ionic Association II. Acetonitrile-Lithium Salt Mixtures: Highly Dissociated Salts. *Journal of the Electrochemical Society* **2012**, 159 (9), A1489-A1500.
75. Han, S.-D.; Borodin, O.; Seo, D. M.; Zhou, Z.-B.; Henderson, W. A., Electrolyte Solvation and Ionic Association. *Journal of the Electrochemical Society* **2014**, 161 (14), A2042-A2053.
76. Atkins, P. W.; De Paula, J.; Keeler, J.; Toullec, J., *Chimie physique*. 5e édition. ed.; De Boeck Supérieur: Louvain-la-Neuve, 2021.
77. Bard, A. J., *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. 2nd ed.. ed.; New York ; Toronto : Wiley: New York ; Toronto, 2001.
78. Sieben, J. M.; Ansón-Casaos, A.; Montilla, F.; Martínez, M. T.; Morallón, E., Electrochemical behaviour of different redox probes on single wall carbon nanotube buckypaper-modified electrodes. *Electrochimica Acta* **2014**, 135, 404-411.

79. Bishop, G. W.; Ahiadu, B. K.; Smith, J. L.; Patterson, J. D., Use of Redox Probes for Characterization of Layer-by-Layer Gold Nanoparticle-Modified Screen-Printed Carbon Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* **2017**, *164* (2), B23-B28.
80. Richard, W.; Evrard, D.; Gros, P., Kinetic Study of Redox Probes on Glassy Carbon Electrode Functionalized by 4-nitrobenzene Diazonium. *International Journal of Electrochemical Science* **2019**, *14* (1), 453-469.
81. Polcari, D.; Dauphin-Ducharme, P.; Mauzeroll, J., Scanning Electrochemical Microscopy: A Comprehensive Review of Experimental Parameters from 1989 to 2015. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (22), 13234-13278.
82. Mellander, L.; Cans, A. S.; Ewing, A. G., Electrochemical Probes for Detection and Analysis of Exocytosis and Vesicles. *Chemphyschem* **2010**, *11* (13), 2756-2763.
83. Fietkau, N.; Clegg, A. D.; Evans, R. G.; Villagrán, C.; Hardacre, C.; Compton, R. G., Electrochemical Rate Constants in Room Temperature Ionic Liquids: The Oxidation of a Series of Ferrocene Derivatives. *ChemPhysChem* **2006**, *7* (5), 1041-1045.
84. Clegg, A.; Rees, N.; Klymenko, O.; Coles, B.; Compton, R., Marcus theory of outer-sphere heterogeneous electron transfer reactions: High precision steady-state measurements of the standard electrochemical rate constant for ferrocene derivatives in alkyl cyanide solvents. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *580* (1), 78-86.
85. Mourad, E.; Coustan, L.; Freunberger, S. A.; Mehdi, A.; Vioux, A.; Favier, F.; Fontaine, O., Biredox ionic liquids: electrochemical investigation and impact of ion size on electron transfer. *Electrochimica Acta* **2016**, *206*, 513-523.
86. Tanimoto, S.; Ichimura, A., Discrimination of Inner- and Outer-Sphere Electrode Reactions by Cyclic Voltammetry Experiments. *Journal of Chemical Education* **2013**, *90* (6), 778-781.

Chapitre 2 – Théorie et techniques expérimentales

2.1 Avant-propos et mise en contexte

Ce chapitre a pour but la présentation des principes et méthodes utilisés tout au long de la thèse. Ce chapitre a aussi pour but d'assurer au lecteur une base nécessaire pour une bonne compréhension des prochains chapitres. Les méthodes de préparation, d'analyse physicochimique, électrochimique et spectroscopique des ÉHC seront approfondies dans les prochaines sections avec une emphase sur les techniques et principes de caractérisation électrochimiques.

2.2 Préparation des solutions

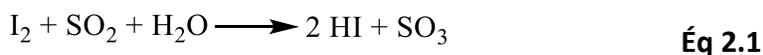
La préparation des électrolytes est cruciale puisqu'il s'agit du point de départ des analyses. Une mauvaise préparation des électrolytes a des impacts négatifs (teneur d'eau élevée ou une mauvaise concentration) sur toutes les analyses subséquentes. Deux éléments d'une mauvaise préparation sont illustrés dans cette thèse. Le premier est la présence d'eau dans contenu dans les différentes composantes de la solution (solvant et sel). Le chapitre 3 se penche davantage sur impact de la présence d'eau dans les ÉHC sur les propriétés physicochimiques et électrochimiques. La présence d'eau est un facteur important dans les ÉHC dû à l'utilisation de grande quantité de sel hygroscopique (3.5g de sel par gramme de solvant), la préparation des électrolytes doit donc se faire en boîte à gant sous atmosphère contrôlée afin de maintenir une quantité minimale d'eau dans l'électrolyte. Le second élément est la méthode utilisée pour préparer les électrolytes. Contrairement aux électrolytes dilués où le volume total de la solution est approximé comme étant le volume du solvant, dans les ÉHC, le sel occupe un volume non négligeable dû à sa grande quantité. Il faut prendre en considération cette variation lors de la préparation de la solution afin d'éviter des erreurs de concentration due à l'approximation du volume. Pour éviter ces erreurs tous les électrolytes sont préparés à partir du ratio molaire sel: solvant. On évite ainsi les approximations de volume et les erreurs possibles à haute

concentration. La concentration molaire des ÉHC est calculée à partir de la masse totale de la solution et de sa masse volumique.

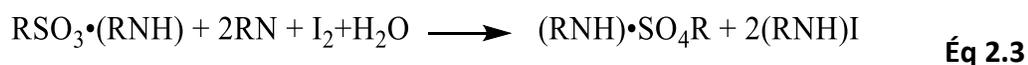
2.2.1 Présence d'eau par titrage coulométrique de Karl-Fisher

La présence d'eau est un contaminant important des ÉHC. Il est difficile de s'affranchir complètement des traces d'eau possible avec les grandes quantités de sel hygroscopique utilisées qui est la principale source d'eau dans les ÉHC. Afin de minimiser la présence d'eau dans les échantillons, le titrage coulométrique de Karl-Fisher est un outil vital pour doser l'eau à l'échelle de la partie par million (ppm).

Le titrage Karl-Fisher se base sur la réaction entre l'iode et le dioxyde de soufre en présence d'eau (Éq 2.1) ce qui produit un acide (HI) et consomme l'eau.



Les réactifs utilisés ont une base pour neutraliser l'acide généré par la réaction et pousser l'équilibre en consommant l'acide produit. L'équation 2.1 est la réaction générale dans les conditions réelles l'iode est un solide et le SO₂ est gazeux à température ambiante. Dans les produits commerciaux, les réactifs sont dissouts dans un solvant polaire généralement du méthanol. Auparavant, la base utilisée était la pyridine, mais maintenant les bases typiquement utilisées sont l'imidazole et la diéthanolamine. Le titrage se fait en deux étapes la première est la formation d'un hydrogénosulfite avec le SO₂ dissout, le solvant et la base (Éq 2.2). La seconde étape est la réaction entre l'hydrogénosulfite et l'iode en présence d'eau. (Éq 2.3)



Le titrage coulométrique se base sur le couple redox I⁻/I₂ pour doser l'eau dans les échantillons. Un courant de quelque μA est appliqué entre les électrodes et le potentiel est mesuré. Les instruments pour le titrage coulométrique Karl-Fisher sont composés de deux électrodes : la première électrode régénère l'I₂ nécessaire à la réaction à partir du I⁻ consommé

et la seconde électrode mesure la différence de potentiel dans la cellule. Le potentiel de la cellule sans eau est la référence du système (≈ 100 mV) lors de l'injection de l'échantillon, la présence d'eau augmente le potentiel de quelque centaine de mV et le système génère du I_2 à partir de l'I⁻ générer par la réaction pour titrer l'eau ajoutée dans le système. La variation du potentiel permet la mesure du point d'équivalence entre le I_2 et l'eau. La détection du point final, consommation totale de l'eau, se fait par d'une façon biampérométrique et statique. Le point final est atteint lorsque le potentiel est de retour au niveau initial, la quantité d'eau titrée est calculée à partir du courant utilisé pour générer l' I_2 dans la réaction et le courant est converti en quantité d'eau à partir de la charge un milligramme d'eau correspond à 10.71 coulombs.

2.3 Analyses physicochimiques

2.3.1 Masse volumique et viscosité dynamique

Il est important de ne pas confondre la masse volumique est une propriété intrinsèque à chaque solution qui représente la masse d'une substance par unité de volume et la densité qui est le rapport de la masse volumique d'un solide ou liquide sur la masse volumique de l'eau à 4°C. La densité est une propriété physique sans unité et correspond à la masse volumique pour les solides et les liquides. Dans le cadre de la thèse, la masse volumique est mesurée pour chaque solution et elle joue deux rôles. Le premier est un contrôle qualité des triplicatas puisque les triplicatas sont composés de trois solutions distinctes dont les concentrations sont les mêmes. La masse volumique des trois échantillons devra être identique dans le cas parfait où les trois solutions sont identiques. Dans la réalité, l'écart entre la masse volumique des trois échantillons devra être minimisé. Le second rôle est pour déterminer la concentration molaire des électrolytes telle que mentionnée précédemment. Pour mesure la masse volumique, un densitomètre à tube oscillant est utilisé pour mesurer la densité avec une précision de 0.00005. Ce densitomètre mesure la masse volumique dans un tube de quartz qui agit comme une microbalance à quartz de volume prédéfini ce qui permet de déterminer la masse volumique avec une grande précision.¹ La densité ont été mesuré avec un Anton-Paar DMA 5000M.

La seconde propriété étudiée des ÉHC est la viscosité dynamique d'un fluide qui est une propriété rhéologique définie par la force nécessaire à un fluide pour surmonter sa propre friction moléculaire interne afin que le fluide s'écoule. Les unités du système international pour la viscosité dynamique sont le Pascal seconde (Pa s), cependant, les centipoises (cP) sont aussi utilisées pour exprimer la viscosité dynamique. Les appareils qui mesurent la viscosité se basent sur la contrainte de cisaillement (résistance de frottement entre les plans de cisaillement) selon le gradient de vitesse d'écoulement. La viscosité des électrolytes a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre à bille tombante qui ne permet que de mesurer seulement les fluides newtoniens. Les fluides newtoniens ont une viscosité dynamique indépendante du gradient de vitesse et par conséquent, le fluide s'écoule indépendamment des forces extérieures outre que de la température et de la pression. La viscosité a été mesurée avec un Anton-Paar Lovis 2000ME.

Le principe de fonctionnement du viscosimètre à bille repose sur le roulement d'une bille, habituellement en acier inoxydable ou en or, à travers le fluide d'intérêt. Le tube contenant la bille et le fluide s'incline à plusieurs angles et l'appareil mesure le temps requis à la bille pour franchir la distance du tube. La viscosité est calculée à partir de la vitesse requise par la bille pour parcourir le tube rempli de l'échantillon selon l'équation 2.4.

$$V_s = \frac{2r^2 g(\rho_b - \rho_f)}{9\eta_d} \quad \text{Éq 2.4}$$

V_s est la vitesse terminale de la bille (m/s), r est le rayon du tube (m), g est l'accélération gravitationnelle (m^2/s), ρ_b est la masse volumique b de la bille et f du fluide (kg/m^3) et η_d est la viscosité dynamique (Pa s)

La viscosité des ÉHC est supérieure à leur contrepartie diluée en s'approchant du régime hautement concentré, la viscosité augmente très rapidement comme montré dans le chapitre précédent. La viscosité de l'acétonitrile pure, le solvant utilisé dans les électrolytes est de 0.38 mPa s, un électrolyte dilué (1 :62 LiTFSI : ACN) a une viscosité de 0.44 mPa s et un ÉHC typique (1 :1.9 LiTFSI: ACN) a une viscosité de 123 mPa s. La viscosité est non seulement utilisée pour caractériser les électrolytes, mais elle est utilisée dans la relation de Stokes-Einstein (Éq 1.2).

La valeur de la constante c du dénominateur de la relation de Stokes-Einstein provient du coefficient de friction (F_d) (éq 2.5). Le coefficient de friction a deux contributions le premier terme représente la force due à la pression accumulée devant le soluté diffusant et le second terme est la force de frottement parallèle à sa surface. Dans le modèle « *perfect slip* » (Figure 2.1a), le soluté a un rayon plus petit que les molécules de solvant, la force de friction provient de la pression accumulée devant le soluté. Le second terme de l'équation 2.6 est donc négligeable puisque les molécules de solvant sont en mesure de « glisser » sur la surface du soluté.

$$F_d = 4\pi\eta_d r_{solv} + 2\pi\eta_d r_{solv} = 6\pi\eta_d r_{solv} \quad \text{Éq 2.5}$$

Dans le modèle « *perfect stick* » (Figure 2.1b), le rayon du soluté est plus grand que le rayon du solvant ($r_{soluté}/r_{solvant} > 5$). Dans ce cas, les deux contributions du coefficient de friction s'appliquent les molécules de solvant doivent « contourner » les molécules de soluté ce qui ajoute à la traînée lors de la diffusion des molécules de soluté. Il s'agit des deux extrêmes du modèle, mais il peut y avoir des contributions intermédiaires pour la constante c entre 4 et 6 selon le rayon du soluté et du solvant.²

Dans le cadre de la thèse, le modèle « *perfect stick* » devrait s'appliquer aux électrolytes étudiés puisque le rayon du Fc est supérieur au rayon de l'acétonitrile. La relation de Stokes-Einstein permet de déterminer le rayon de solvation de la sonde électrochimique aux différentes concentrations. La viscosité dynamique a une double utilité d'en un premier temps caractériser l'électrolyte et le second vérifier les interactions entre la sonde électrochimique et les ÉHC sous la forme du rayon de solvation de l'espèce aux différentes concentrations avec la relation de Stokes-Einstein.

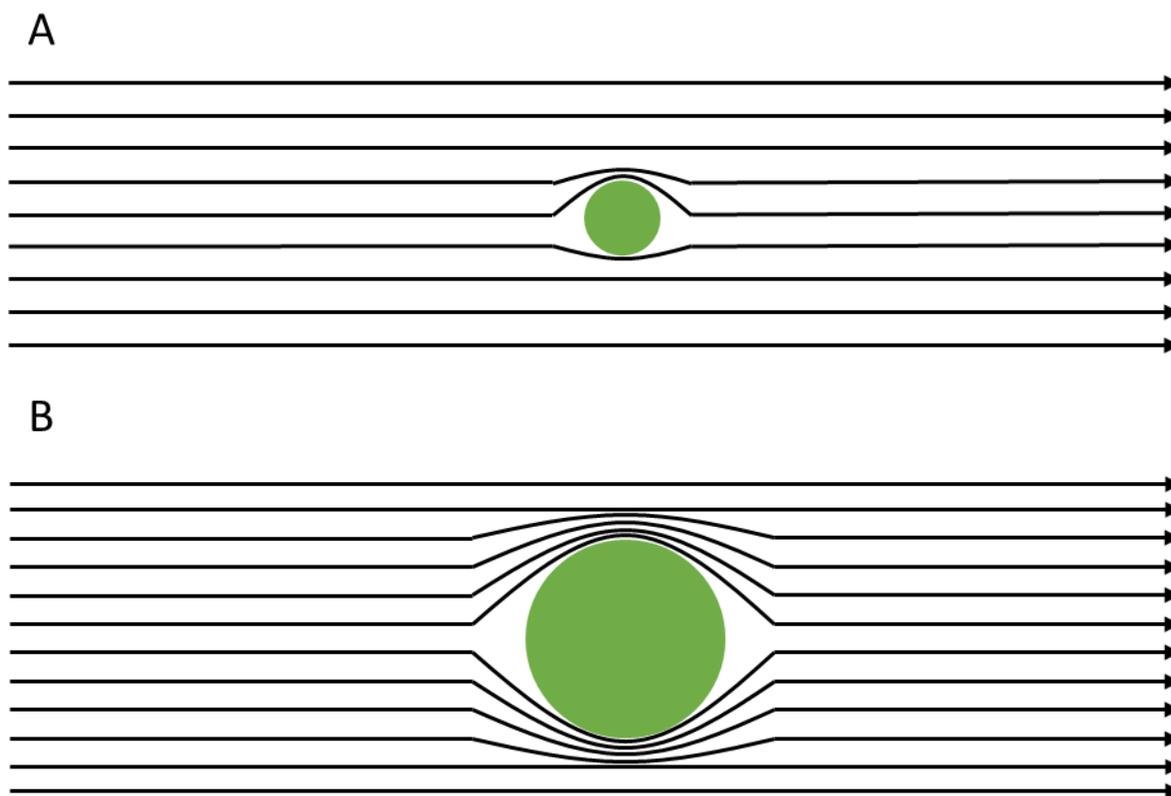


Figure 2.1 Schéma des modèles utilisés a) « slip model » et b) « stick model » pour la relation de Stokes-Einstein. Les lignes représentent le la friction du solvant sur le soluté qui est représenté par la sphère verte.

2.3.2 Conductivité ionique

La dernière propriété physicochimique étudiée des ÉHC est la conductivité ionique, pour les batteries Li-ions, principale application des ÉHC, la conductivité est une métrique des électrolytes. Pour les ÉHC, la conductivité ionique est affectée par la viscosité et la structure de la solution. Généralement, la prise de mesure de conductivité ionique pour un électrolyte liquide est faite à l'aide d'une cellule thermostatée munie de deux électrodes de platine avec une aire connue séparées par une distance connue. Le principe de la conductimétrie est de mesurer la résistance ou conductance du système Pt|électrolyte|Pt. Pour obtenir la conductivité ionique, il faut connaître la constante (k) de la sonde qui dépend de l'aire et de la distance entre les électrodes de platine. Pour déterminer la constante, il suffit de mesurer la conductivité d'une solution standard, généralement une solution de 1M KCl dont la conductivité ionique est connue.

Ensuite, il suffit de calculer la conductivité ionique à partir de la résistance ou conductance (Éq 2.6)

$$\sigma = \frac{k}{R_e} = kG \quad \text{Éq 2.6}$$

σ est la conductivité ionique en S/cm², k est la constante de cellule, R_e est la résistivité en ohm et G est la conductance en Siemen

2.4 Analyses électrochimiques

Les analyses électrochimiques sont au cœur du projet de thèse pour l'étude de la cinétique de transfert d'électron, l'électrochimie de molécules dans les ÉHC n'a jamais été étudiée. Les méthodes présentées dans les prochaines sections ont été développées à partir des expériences acquises au fil des essais. Le développement d'une méthode d'analyse électrochimique robuste pour l'étude du transfert d'électron dans les ÉHC n'est pas une mince tâche. Les transferts d'électron hétérogène comportent plusieurs étapes avant et après le transfert d'électron lui-même. La Figure 1.24 est un schéma représentant les principales étapes lors du transfert d'électron tel que mentionné dans la section 1.4.2 avant même d'avoir un transfert d'électron, la molécule redox doit se trouver à la surface de l'électrode. Les étapes précédant le transfert d'électron ont toutes une incidence sur le transfert d'électron et il est impossible de récolter des informations sur l'impact de chacune d'elle avec une technique unique. Il faut segmenter l'analyse du transfert d'électron en deux la première est l'étude du coefficient de diffusion et la seconde l'étude du transfert d'électron hétérogène en lui-même avec la réorganisation de la sphère de solvation.^{3, 4} Dans le cas de l'impact de la diffusion sur le transfert d'électron, deux sondes sont utilisées : une sonde immobilisée qui est adsorbée à la surface de l'électrode et une sonde diffusante qui est dissoute dans la solution. La comparaison entre les deux types de sondes va permettre de voir l'impact de la diffusion de l'espèce sur la cinétique de transfert d'électron. Pour l'étude avec la sonde diffusante une microélectrode est utilisée, les caractéristiques des microélectrodes conviennent pour les études dans des milieux visqueux tels les ÉHC. La chute

ohmique avec ces électrodes est faible dû aux faibles courants mesurés ($U=R_e I$). La seconde caractéristique des microélectrodes est le flux d'espèce plus rapide que les macroélectrodes.

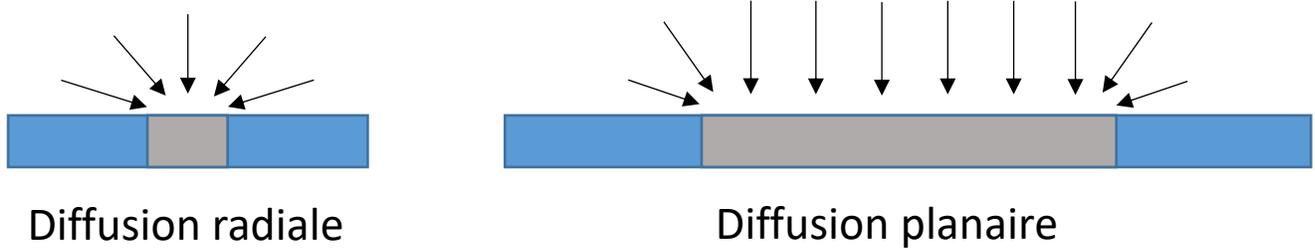


Figure 2.3 Schéma de la diffusion radiale et planaire.

Il existe deux types de diffusion : la diffusion planaire et la diffusion radiale. Les deux types de diffusion sont présents, peu importe l'électrode choisie, cependant, la diffusion radiale est négligeable avec une macroélectrode et la diffusion planaire est négligeable avec les microélectrodes. La Figure 2.3 illustre bien le phénomène la diffusion radiale est présente aux extrémités des macroélectrodes, mais la diffusion planaire est dominante. Le flux d'espèces avec la diffusion radiale est plus rapide que le flux avec la diffusion planaire. L'équation 2.7 représente le flux d'espèces à une électrode.⁵

$$-J = C^* \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} + \frac{DC^*}{r_0} \quad \text{Éq 2.7}$$

J est le flux, C^* est la concentration de l'analyte en M, D est le coefficient de diffusion en cm^2/s , t est le temps en s et r_0 est le rayon de l'électrode en cm

Le premier terme de l'équation 2.7 représente la diffusion planaire et le second terme la diffusion radiale. La diffusion planaire ne dépend pas de la taille de l'électrode, mais seulement du temps. La diffusion radiale dépend du rayon de l'électrode, donc une électrode plus petite à une contribution plus importante de la diffusion radiale. De plus, le flux dépend du coefficient de diffusion et non de la racine du coefficient de diffusion. Le flux plus rapide aux microélectrodes convient aux ÉHC dus à leur viscosité élevée un apport plus important d'espèce à l'électrode contrebalance la plus grande viscosité de l'électrolyte. La combinaison du flux plus rapide à la surface et la plus faible chute ohmique permettent des mesures électrochimiques plus précises

ce qui fait des microélectrodes les candidats parfaits pour l'étude de la cinétique de transfert d'électron dans les ÉHC de la sonde diffusante.

À l'opposé, la sonde immobilisée est une électrode modifiée où la sonde est adsorbée à la surface de l'électrode. Contrairement à la sonde diffusante qui doit diffuser à la surface de l'électrode. La sonde immobilisée est une alkanethiolate terminé d'un ferrocène. Ces monocouches autoassemblées (SAM) s'attachent à la surface de l'électrode. Cette différence entre les SAM et le ferrocène en solution permet de comparer la contribution de la diffusion lors du transfert d'électron en retirant les étapes de diffusion de l'espèce.⁶ L'étape limitante du transfert d'électron avec les électrodes modifiées est le pairage d'ion lors de l'oxydation de la sonde. La comparaison entre la sonde diffusante et la sonde immobilisée permettra d'illustrer l'importance de la diffusion sur la cinétique de transfert d'électron dans les ÉHC.

2.4.1 Analyses ampérométriques

La diffusion est un type de transport de masse dont la force motrice est un gradient de concentration. La diffusion est présente même dans les solutions homogènes, le mouvement brownien des molécules cause des gradients de concentration locaux à l'échelle microscopique. Dans notre cas, lors d'analyses électrochimiques, l'oxydation ou la réduction de l'espèce à l'électrode produit un gradient de concentration à l'interface électrode solution. Ce gradient est la force motrice de la diffusion des espèces qui n'ont pas réagi vers l'électrode. Cette diffusion est quantifiée par le coefficient de diffusion de l'espèce qui correspond au nombre de molécules qui diffusent dans une aire donnée par seconde les unités du coefficient de sont généralement des cm^2/s .

La première analyse électrochimique porte sur la détermination du coefficient de diffusion tel que mentionnée dans la section 1.4.2 la diffusion des espèces redox à la surface de l'électrode est une étape du transfert d'électron. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer le coefficient de diffusion, la plupart d'entre-elles sont dérivées de la résolution des lois de Fick. Les techniques ampérométriques sont souvent employées pour déterminer le coefficient de diffusion. Ces techniques sont divisées selon les échelles de temps (court, intermédiaire et long) afin de les séparer le paramètre τ est utilisé (Éq 2.9). Ce paramètre sans unité est le rapport de la taille de

l'épaisseur de la couche de diffusion par rapport à la taille de l'électrode. Lorsque ce paramètre est de 1, la couche de diffusion est équivalente au rayon de l'électrode. Les trois échelles de temps sont déterminées par la taille de la couche de diffusion par rapport au rayon de l'électrode pour les microélectrodes. Dans les temps courts, la couche de diffusion est plus petite que le rayon de l'électrode. Il n'y a donc pas de diffusion radiale importante, la diffusion est planaire. Dans les temps intermédiaires, l'épaisseur de la couche de diffusion est comparable au rayon de l'électrode. Dans ce régime de temps, la diffusion radiale est importante. Dans les temps longs, la couche de diffusion est plus importante que le rayon de l'électrode et le courant atteint le régime stationnaire c'est-à-dire que le courant est limité par la diffusion des espèces à la surface de l'électrode. Ces trois régimes de temps sont représentés dans la Figure 2.4 où les trois panneaux représentent les temps courts, intermédiaires et longs respectivement de haut en bas. Expérimentalement, le courant mesuré forme une décroissance exponentielle et atteint plateau lorsqu'on atteint le régime quasi stationnaire.

Le premier terme de l'équation 2.7 présenté plus tôt est un exemple de la résolution des lois de Fick. L'équation de Cottrell (Éq. 2.7) est une première méthode pour déterminer le coefficient de diffusion. Cette méthode a des limitations, la première est que l'équation n'est valide que pour la diffusion planaire ce qui n'est pas le cas avec les microélectrodes et pour les temps courts. L'équation de Cottrell prédit un courant très élevé à de courts temps ($\tau < 1$) après l'application du potentiel. La relation dévie aux temps moyens et longs ($\tau > 1$) (Figure 2.4 b et c). La limitation de l'équation est atteinte dans le régime intermédiaire et s'accroît dans les temps longs. Le courant généré est plus important que le courant prédit par l'équation de Cottrell pour les temps intermédiaires et longs. Expérimentalement, pour obtenir le coefficient de diffusion, il faut modéliser la courbe chronoampérométrique avec l'équation de Cottrell sur les premiers points de la courbe afin d'éviter l'incertitude causée par la divergence aux temps moyens et longs.

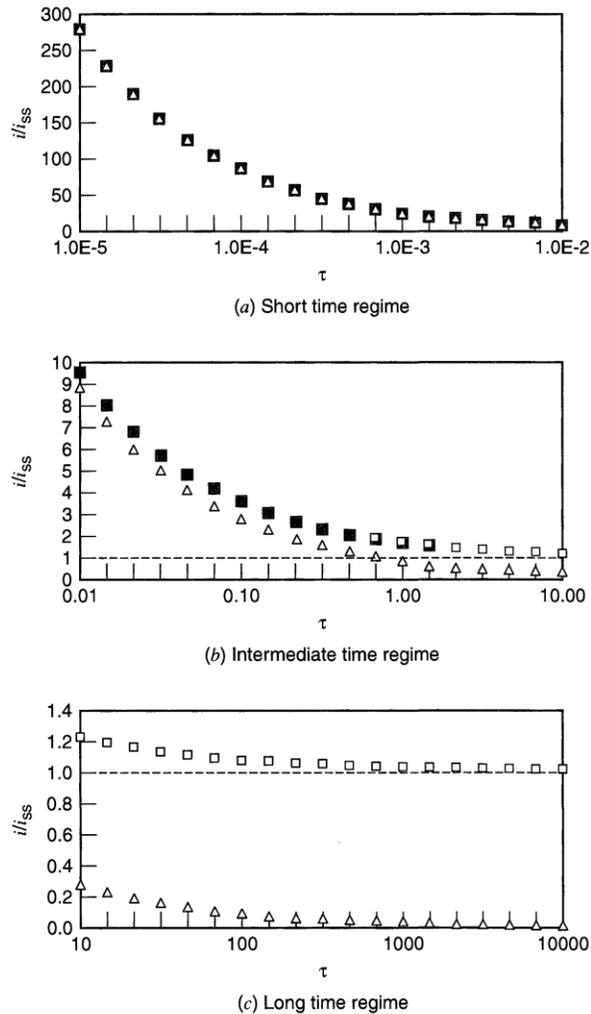


Figure 2.4 : Modélisation d'une courbe de chronoampérométrie où les triangles sont l'équation de Cottrell et les carrés : la relation généralisée⁵. Les trois panneaux représentent les temps a) court, b) intermédiaire et c) long.

Une seconde méthode est la relation de Shoup-Szabo. Cette relation se base elle aussi sur la résolution des lois de Fick. Contrairement à l'équation de Cottrell, la relation de Shoup-Szabo est valable pour les microélectrodes et valide pour tout le temps. C'est une relation empirique provenant de la résolution des lois de Fick pour la diffusion radiale, la résolution est plus complète, car elle prend en considération la densité de courant non uniforme aux microélectrodes. La densité de courant est plus importante sur les pourtours de l'électrode dus à la diffusion radiale, le flux d'espèce est plus important sur les extrémités de l'électrode. La relation de Shoup-Szabo est composée de trois équations : la première est le paramètre τ (Éq 2.8), la

seconde équation est la relation entre le courant et le temps (Éq 2.9) et la troisième équation est la fonction $f(\tau)$ qui est une série représentant les différents domaines de τ court, intermédiaire et long (Éq 2.10). La relation de Shoup-Szabo donne une relation empirique valable pour tous les domaines de temps avec une précision de 0.6%.^{7,8}

$$\tau = \frac{4Dt}{r_0^2} \quad \text{Éq 2.8}$$

$$i = 4nFDr_0C^*f(\tau) \quad \text{Éq. 2.9}$$

$$f(\tau) = 0.7854 + 0.8862\tau^{-1/2} + 0.2146e^{-0.7828\tau^{-1/2}} \quad \text{Éq. 2.10}$$

I est le courant en A, D est le coefficient de diffusion, C^* est la concentration de l'espèce électroactive en mol/m³, r_0 est le rayon de l'électrode en m, t est le temps en s, n est le nombre d'électrons échangés et F est la constante de Faraday

Cette relation permet de déterminer le coefficient de diffusion avec précision et en éliminant les facteurs externes tel le choix des points pour l'équation de Cottrell. La relation de Shoup-Szabo est la relation qui a été utilisée pour la détermination des coefficients de diffusion de la sonde diffusante. Expérimentalement, on détermine le coefficient de diffusion en modélisant les courbes de DPSC avec la relation de Shoup-Szabo ce qui permet de déterminer le coefficient de diffusion à l'aide de la concentration en espèce et le rayon de l'électrode.

2.4.2 Analyses voltampérométriques

Notre objectif est l'étude de la cinétique du couple Fc^+/Fc dans différents milieux. L'étude du k^0 afin de comparer les cinétiques des différents milieux est primordiale. Le k^0 est intéressant pour 1) la cinétique aux différentes concentrations et 2) la tendance du k^0 avec l'augmentation de la concentration de sel support. Les prochains paragraphes décrivent les approches utilisées pour déterminer le k^0 des différents systèmes avec la sonde diffusante et la sonde immobilisée.

La signification physique de la constante de transfert d'électron hétérogène (k^0) est simplement une mesure de la facilité cinétique d'un couple redox. Un système avec un k^0 élevé va atteindre l'équilibre rapidement, mais un système avec un k^0 plus faible va être plus lent pour atteindre l'équilibre. Les systèmes avec un k^0 élevé sont des systèmes simples dans lesquelles la

réduction ou l'oxydation échange un électron et il y a un changement de la sphère de solvation pour accommoder le changement d'états d'oxydation. Il n'y a pas de changement dans la structure ou conformation de la molécule. Un exemple de ces systèmes est les composés aromatiques polycycliques, le ferrocène et les procédés qui impliquent la formation d'amalgame. Pour les systèmes plus lents, il y a des altérations dans la structure de la molécule. La réduction des protons en eau, de l'oxygène en peroxyde ou l'eau est quelque exemple de cinétique lente qui implique un changement dans les structures de la molécule.⁵

L'approche utilisée pour déterminer le k^0 pour la sonde diffusante s'agit de la méthode de Nicholson-Shain. Cette approche permet de déterminer le k^0 avec des mesures de voltampérométrie cyclique à différente vitesse de balayage (Figure 2.5). Cette méthode semi-empirique provenant de la résolution des lois de Fick et de l'équation de Butler-Volmer⁹ met en relation la différence de potentiel entre les pics d'oxydation et réduction (ΔE_p) et la vitesse de balayage. Le ΔE_p est tabulé (table 2.1) en fonction du paramètre cinétique (Ψ) qui est utilisé dans l'équation 2.11. La table 2.1 doit être modélisée pour extraire une fonction de travail qui permet de trouver le Ψ pour tous les ΔE_p . Cette modélisation est une source d'erreur pour la détermination du k^0 , la fonction de travail peut dévier des valeurs de Ψ tabulé ce qui peut causer une déviation sur les valeurs de Ψ , il faut donc une fonction de travail la plus représentative pour éviter tout impact sur la détermination du k^0

$$\Psi = \left(\frac{D_O}{D_R}\right)^\alpha k^0 \left(\frac{RT}{\pi n F v D_O}\right)^{1/2} \quad \text{Éq 2.11}$$

Ψ est le paramètre cinétique tabulé en fonction du ΔE_p (table 2.1), D_x est le coefficient de l'espèce oxydée et réduite en cm^2/s , α est le coefficient de transfert, k^0 est la constante de transfert d'électron hétérogène en cm/s , n est le nombre d'électrons échangé, v la vitesse de balayage en V/s , R , T et F ont leurs significations habituelles

Tableau 2.1 variations du ΔE_p avec le paramètre cinétique (Ψ)

Ψ	$\Delta E_p \times n / mV$
20	61
7	63
5	65
4	66
3	68
2	72
1	84
0.77	90
0.75	92
0.5	105
0.35	121
0.269	135
0.25	141

Cette approche permet de déterminer le k^0 lorsque le système devient quasi réversible ($\Delta E_p > 70mV$) et lorsque le ΔE_p est inférieur à 200mV. La limitation de la méthode est pour les systèmes très lents le ΔE_p est très élevée à basse vitesse, l'approche n'est pas appropriée pour déterminer le k^0 du système. Pour ces systèmes, Klingler et Kochi ont reporté une approche pour les ΔE_p plus élevés.¹⁰ Les deux approches, Nicholson-Shain pour les ΔE_p plus faible et Klingler-Koshi pour les ΔE_p plus élevé permettent de déterminer le k^0 des systèmes. Expérimentalement, on détermine le k^0 en traçant le paramètre cinétique en fonction de l'inverse de la racine carrée de

la vitesse de balayage. La pente obtenue contient la constante de transfert d'électron hétérogène recherchée.

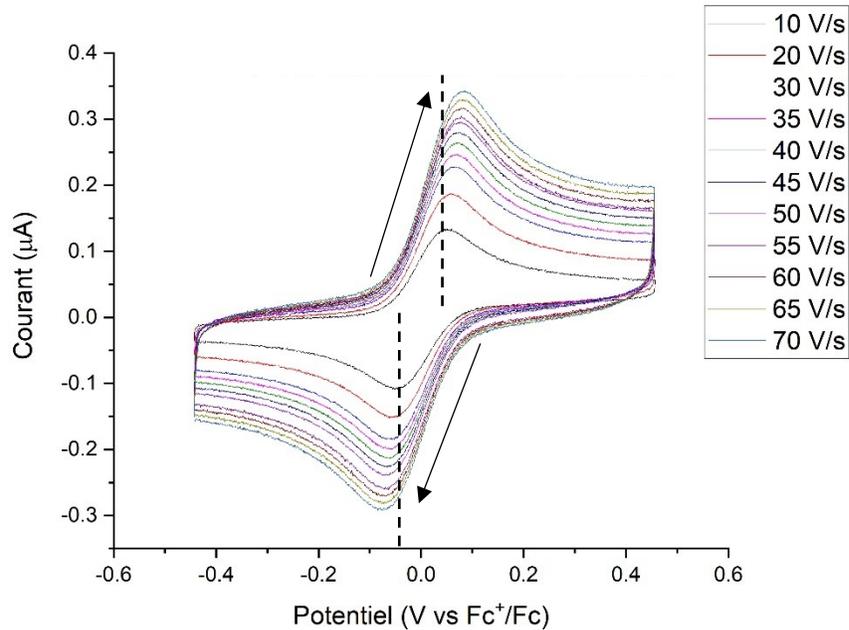


Figure 2.5. VC d'une solution de LiTFSI-ACN hautement concentré à différente vitesse de balayage avec 5mM de Fc sur une microélectrode de Pt

L'approche de Nicholson-Shain a été développée dans les années 60, depuis les développements technologiques ont fait des progrès énormes. Il existe présentement des logiciels de simulations électrochimiques très pratiques et précis qui permettent de déterminer le D , le k^0 et le α à partir de la modélisation de VC sans les limitations de l'approche de Nicholson-Shain. En revanche, les ÉHC sont des systèmes particuliers, la diffusion du couple Fc^+/Fc dans ses milieux n'est pas la même pour les deux états d'oxydation. Les logiciels de simulations de base fournis avec les logiciels de prise de mesure des potentiostats ne sont pas capables de simuler les VC correctement. Il faut un contrôle fin des différents paramètres de simulation afin d'obtenir un modèle correspondant au VC expérimentaux. Le logiciel Polarographica permet un contrôle fin des différents paramètres pour la modélisation tel que le coefficient de diffusion des deux états d'oxydation, le coefficient de transfert et la constante de transfert d'électron hétérogène. ¹¹, ¹²l'utilisation de ce logiciel de modélisation est la deuxième approche utilisée pour déterminer le

k^0 à l'aide des VC et le coefficient de diffusion avec les DSPC de la sonde diffusante. Il permet de confirmer les valeurs de k^0 et de déterminer les coefficients de diffusion des deux espèces du couple Fc^+/Fc . La première étape est de fixer les coefficients de diffusion avec la DSPC. Dans les DSPC, le k^0 a peu d'impact sur la simulation alors que dans les VC le k^0 , le α et le coefficient de diffusion des deux espèces ont un impact sur la forme. La simulation des DSPC permet de fixer les deux coefficients de diffusion et de réduire le nombre de variables que le logiciel doit déterminer. À la suite de la détermination des D par DSPC, les VC sont simulés avec les D fixés pour déterminer le α et le k^0 pour chaque concentration.

La dernière approche est la méthode de Laviron pour la sonde immobilisée. Dans le cas de la sonde immobilisée, les VC diffèrent des VC de la sonde diffusante. Lorsqu'une espèce est adsorbée fortement à la surface de l'électrode, la séparation entre les pics d'oxydation et de réduction est nulle à basse vitesse de balayage puisqu'il n'y a aucune diffusion de l'espèce de la surface (Figure 2.6).

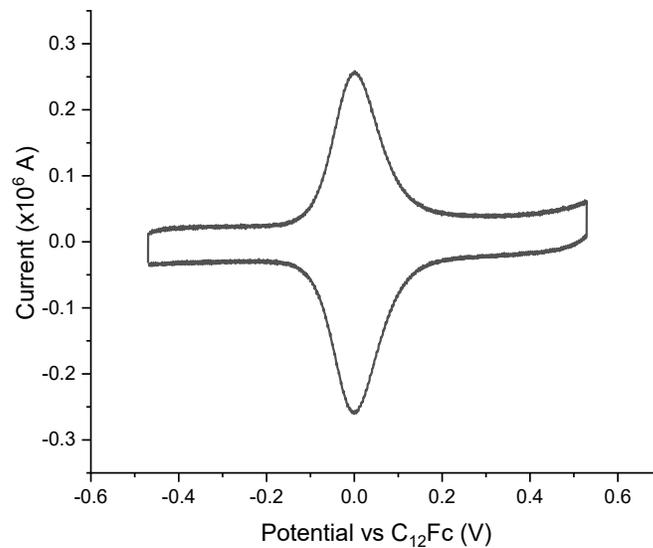


Figure 2.6. VC d'une Fc-SAM diluée adsorbée sur une bille d'or à 50 mV/s dans un électrolyte 1 : 62 LiTFSI : ACN

La méthode de Laviron n'est valable que pour les isothermes de Langmuir. L'isotherme de Langmuir est un modèle d'adsorption d'espèce sur un substrat métallique selon le modèle l'adsorption et la désorption des espèces sur le substrat sont réversibles, l'adsorption sur le substrat se fait sur des sites bien définie et les interactions entre les adsorbats sont négligés ce qui est faux pour les SAMs.¹³ Dans le cas des SAMs, les interactions entre les chaines sont bénéfiques pour stabiliser les monocouches et leur conformations.^{14, 15} La méthode de Laviron permet de déterminer le k^0 d'une espèce adsorbée avec la différence de potentiel du pic d'oxydation ou réduction au potentiel formel (E^0) du couple. Laviron a développé une méthode pour extraire les paramètres cinétiques à partir des VC basés sur l'augmentation de la différence de potentiel des pics avec l'augmentation de la vitesse de balayage.^{16, 17} Le potentiel de pic (E_p) est relié à la vitesse de balayage (v) par les équations 2.12 et 2.13.

$$E_{p,Ox} = E^o + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \left[\frac{(1-\alpha)nFv}{RTk^0} \right] \quad \text{Éq 2.12}$$

$$E_{p,Red} = E^o - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left[\frac{\alpha nFv}{RTk^0} \right] \quad \text{Éq 2.13}$$

$E_{p,x}$ est le potentiel de pic en V, E^0 est le potentiel standard du couple en V, α et le coefficient de transfert, k^0 est la constante de transfert d'électron hétérogène en cm/s, v est la vitesse de balayage en V/s, n est le nombre d'électrons échangés, R , T et F ont leurs significations habituelles

Il est possible d'extraire les paramètres cinétiques α et k^0 à partir des équations précédentes en traçant la différence de potentiel en fonction du logarithme naturel de la vitesse de balayage. La pente de l'équation (Éq 2.14 et 2.15) permet de déterminer le coefficient de transfert (α). Le coefficient de transfert correspond à la fraction de l'énergie potentiel électrostatique affectant la réaction de réduction dans une réaction à l'électrode. La fraction restant ($1-\alpha$) affecte la réaction d'oxydation de la même espèce.¹⁸ Le coefficient de transfert est aussi associé à la mesure de la symétrie de la barrière d'activation du transfert d'électron en considérant α en termes de géométrie de la région d'intersection entre les cordonnées de réaction des réactions d'oxydation et de réductions. Les valeurs typiques pour α se trouvent être entre 0.3 et 0.7 pour une intersection symétrique α prend une valeur de 0.5.⁵

$$Pente_{anodique} = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad \text{Éq 2.14}$$

$$Pente_{cathodique} = -\frac{RT}{\alpha nF} \quad \text{Éq 2.15}$$

Afin d'extraire le k^0 , il faut déterminer la vitesse de balayage critique (v_c et v_a) qui correspond à l'ordonnée à l'origine (Figure 2.7). Le k^0 est extrait des VC à l'aide de l'équation 2.16 et du α et des vitesses critiques déterminées précédemment.

$$k^0 = \frac{\alpha nF}{RT} v_c = \frac{(1-\alpha)nF}{RT} v_a \quad \text{Éq 2.16}$$

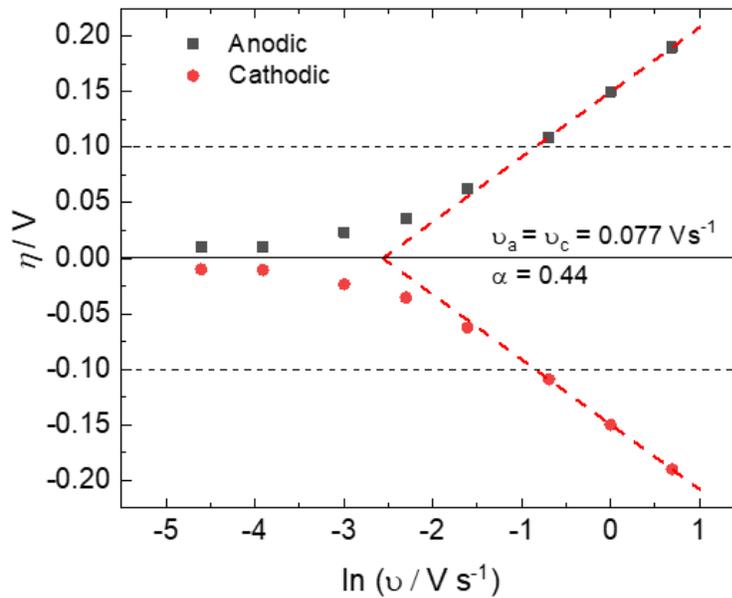


Figure 2.7 Analyse de Laviron d'une SAM pour déterminer les vitesses critiques et le coefficient de transfert (α). Figure tirée de la référence¹⁷

2.5 Analyses spectroscopiques

Un des objectifs de la thèse est l'étude de la sphère de solvatation du Fc dans les ÉHC. Les études électrochimiques principalement le coefficient de diffusion donnent des indications sur le rayon solvaté du Fc sans plus. Les analyses spectroscopiques, principalement les mesures Raman pour les ÉHC permettent d'approfondir la compréhension de la sphère de solvatation. Les prochaines sous-sections présentent les approches Raman utilisées pour récolter des informations sur les vibrations du Fc dans le cœur de la solution (2.5.1), à la surface de l'électrode (2.5.2).

2.5.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une spectroscopie vibrationnelle qui provient de la collision inélastique entre la lumière et la molécule, la probabilité de cette collision inélastique est de 1 pour 10^7 . La spectroscopie Raman se base sur un phénomène très rare, dans la majorité des collisions, on observe la diffusion de Rayleigh, collision élastique la longueur d'onde de la lumière incidente et après la collision est inchangé. Dans le cas des collisions inélastiques, deux phénomènes peuvent se produire, le déplacement de Stokes, la longueur d'onde de la lumière après la collision est plus élevée, perte d'énergie, ou un déplacement anti-Stokes où la longueur d'onde de la lumière après la collision est plus faible, gain d'énergie.¹⁹ Les spectres Raman étudiés se basent sur le déplacement de Stokes, l'énergie diffusé par la collision inélastique correspond à l'énergie de la vibration de la molécule si elle respecte le critère de sélection Raman soit lors de la vibration il y a un changement de polarisabilité. La spectroscopie Raman permet d'étudier les vibrations d'un liquide et d'étudier séparément les vibrations qui composent ce liquide.

Dans le cas des ÉHC, les études Raman sont déjà étendues dans la littérature le chapitre 1 montre quelques exemples de l'utilisation de la spectroscopie Raman dans les ÉHC. Elle permet d'observer le déplacement du nombre d'onde lors de la solvatation du Li^+ par l'ACN et les complexes formés par le TFSI⁻ à haute concentration. Cependant, la différence avec le système étudié dans cette thèse et les précédentes études est l'ajout du couple Fc^+/Fc dans le milieu en faible concentration quelque mM. Les études déjà présentées se sont concentrées sur le solvant et l'anion qui sont présents en grande quantité comparativement au Fc dans notre cas. Le signal

Raman est noyé au travers des bandes Raman du solvant et de l'anion. En plus, dans la littérature seulement quelques pics sont étudiés, mais les spectres Raman sont beaucoup plus complexes que présentés. La Figure 2.8 est un exemple qui illustre bien la complexité des spectres Raman parmi les panoplies de pics présents seulement trois sont étudiés plus en profondeur : 1) l'étirement symétrique S-N-S du TFSI⁻ à 745 cm⁻¹, 2) « ring breathing » du cyclopentadiényl du couple Fc⁺/Fc à 1100-1110 cm⁻¹ et 3) l'étirement de la fonction nitrile de l'acétonitrile à 2250 cm⁻¹.

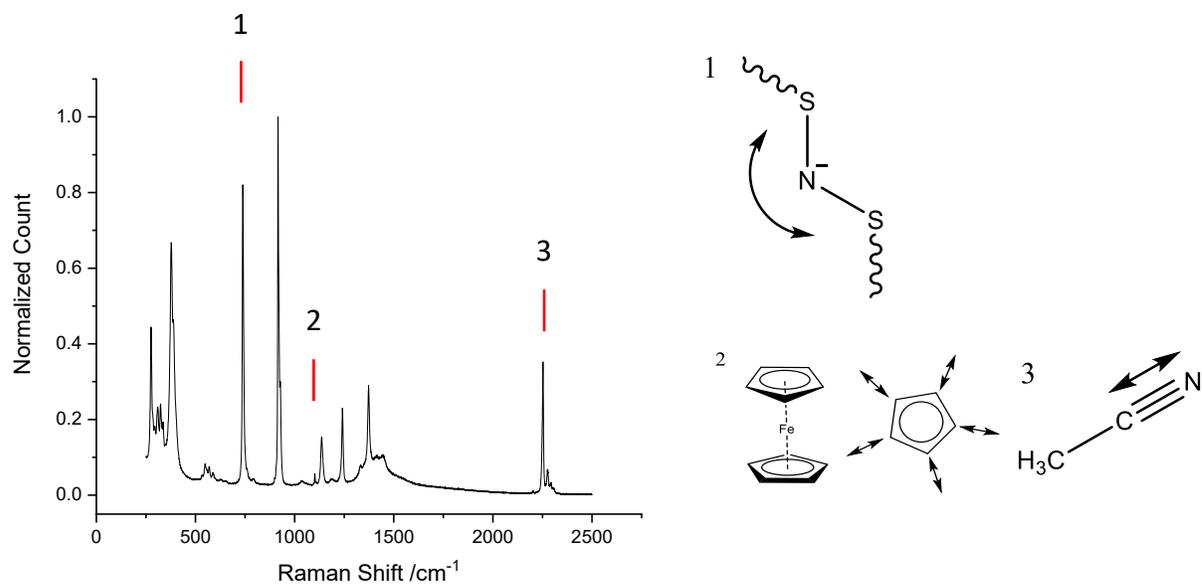


Figure 2.8 Spectre Raman d'une solution de LiTFSI : ACN dilué avec 10mM de Fc. Les numéros près des traits rouges correspondent aux pics étudiés et les vibrations sont numérotées.

Comme mentionné précédemment, les intensités des pics de l'anion (1) et du solvant (3) sont beaucoup plus intenses que le pic du Fc (2). Cette différence d'intensité a un effet pour l'étude du Fc lors des simulations, les pics plus intenses près du Fc principalement l'étirement du SO₂ du TFSI⁻ à 1130 cm⁻¹ traîne sur le pic du Fc. Il faut donc corriger la ligne de base dans les ÉHC, lors des simulations pour retirer la contribution de l'étirement SO₂ du TFSI⁻, cette étape n'est pas nécessaire dans les électrolytes dilués où l'intensité des pics du TFSI⁻ sont moins intenses. L'effet de la concentration sur les pics du solvant et de l'anion est rapporté dans la littérature pour

différents solvants les simulations sont donc principalement pour le Fc.²⁰⁻²² L'effet de la concentration sur les vibrations du Fc dans les ÉHC n'a jamais été rapporté, les simulations des pics aux différentes concentrations permettent d'obtenir des informations sur le déplacement du pic ou l'élargissement du pic pour chacune des concentrations. Dans le cas où le pic du Fc ou Fc⁺ est composé de plusieurs contributions, il est possible de les déconvoluer pour obtenir ces informations pour chacune des contributions. Les simulations et les déconvolutions sont effectuées avec la même fonction Gaussien-Lorentzien (pseudo-Voigt).²¹ Cette fonction est une combinaison linéaire des courbes gaussiennes et Lorentzien pour simuler le pic. Ces simulations sont effectuées sur le pic d'intérêt après la correction de la ligne de base pour tous les spectres Raman.

2.5.2 Spectroscopie Raman exalté de surface (SERS)

Les transferts d'électron se produisent à la surface de l'électrode, les mesures Raman conventionnelles d'un liquide permettent de sonder le cœur de la solution, mais pas la surface de l'électrode ce qui nous intéresse. Les méthodes Raman permettant de sonder la surface sont légèrement différentes que les mesures conventionnelles puisque la concentration en surface est plus faibles que la concentration au cœur de la solution. Il faut une technique qui amplifie le signal de surface, le Raman exalté de surface (SERS) est une technique d'analyse de surface qui amplifie le signal Raman en surface. Cette amplification provient de deux facteurs : une amplification chimique mineur correspondant à une amplification de l'ordre de 10^2 - 10^4 et une amplification électromagnétique de l'ordre de 10^8 - 10^{10} .²³ L'amplification électromagnétique provient de la formation de plasmon de surface.²⁴ Les substrats SERS sont responsable des deux types d'amplifications, la préparation du substrat est crucial pour de bonnes mesures SERS. Le substrat doit répondre à certains critères, il doit être reproductible, uniformes et permet la formation de plasmon de surface pour l'amplification. Les substrats communément utilisés pour les mesures SERS sont caractérisés par une surface nanostructurée à base de métaux plasmoniques soit l'Au ou l'Ag pour permettre la formation de plasmon. Pour le choix de métaux pour le substrat le Fc⁺ est un facteur à prendre en compte, il oxyde facilement l'Ag d'où l'utilisation de l'Au pour nos substrats. Pour obtenir un substrat plasmonique, il faut le nanostructurer, les méthodes les plus courantes utilisent le dépôt de nanoparticule sur la surface²⁴⁻²⁶, ou les cycles d'oxydation et de

réduction de la surface d'or pour obtenir une rugosité.²¹ Le dépôt de nanoparticules permet d'obtenir la meilleure amplification cependant les substrats sont fragile, peu uniforme et difficilement reproductible. Les cycles d'oxydation et de réduction sont plus simples que la synthèse de nanoparticules et permettent d'obtenir un substrat plus robuste, facilement reproductible et uniforme. Cependant, l'amplification n'est pas aussi importante qu'avec les nanoparticules. L'approche choisie est une gravure chimique d'un substrat de Ti avec un dépôt d'environ 100 nm d'or. Cette approche est très similaire aux cycles d'oxydation et réduction d'un substrat d'or pure et donne les mêmes propriétés.

Le couplage du SERS et de l'électrochimie permet de sonder les changements sur les bandes Raman des espèces à la surface du substrat-électrode en mesure potentiostatique. Le potentiel appliqué est constant lors de la mesure Raman, contrairement aux mesures électrochimies présentées dans les sections précédentes qui sont de nature potentiodynamique. Plusieurs sauts de potentiel sont appliqués pour imiter les mesures potentiodynamiques et progressivement augmenter le potentiel pour oxyder le Fc en Fc⁺. Cette approche permet de sonder les changements sur les bandes Raman d'intérêt, mais principalement la bande des deux espèces du couple Fc⁺/Fc lors de l'oxydation du Fc en Fc⁺. Le Fc⁺ en solution est très sensible à l'air, il se dégrade rapidement en contact avec l'air, l'utilisation de la technique SERS coupler permet d'électrogénérer le Fc⁺ à la surface de l'électrode et de sonder la bande d'intérêt aux différentes concentrations de sel. Les mesures sont effectuées dans une cellule spécialisée étanche pour éviter la présence d'humidité qui pourrait affecter les résultats. Dans la cellule, le substrat SERS joue le rôle d'électrode de travail, les électrodes de référence et contre-électrode sont immergées dans l'électrolyte à l'extérieur du champ optique pour éviter de bloquer le faisceau laser.

2.6 Conclusion de section

Ce chapitre avait pour but de présenter des concepts et techniques utilisés lors des travaux de la thèse et de fournir aux lecteurs une base nécessaire pour une bonne compréhension des prochains chapitres. Ce chapitre a aussi présenté les défis que représentent l'étude des transferts d'électron dans les ÉHC qui sont souvent oubliés dans la présentation des résultats. Les Chapitres 3 et 4 présentent les résultats des travaux de la thèse sous-forme d'articles scientifiques publiés.

2.6 Références

1. Wagner, W.; Kleinrahm, R., Densimeters for very accurate density measurements of fluids over large ranges of temperature, pressure, and density. *Metrologia* **2004**, *41* (2), S24.
2. Bentley, C. L.; Li, J.; Bond, A. M.; Zhang, J., Mass-Transport and Heterogeneous Electron-Transfer Kinetics Associated with the Ferrocene/Ferrocenium Process in Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (30), 16516-16525.
3. Marcus, R. A., On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. *The Journal of Chemical Physics* **1956**, *24* (5), 966-978.
4. Marcus, R. A., On the Theory of Electron-Transfer Reactions. VI. Unified Treatment for Homogeneous and Electrode Reactions. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *43* (2), 679-701.
5. Bard, A. J., *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. 2nd ed.. ed.; New York ; Toronto : Wiley: New York ; Toronto, 2001.
6. Kumakli, H.; Hoque, A.; White, R. J., Observing Real-Time Formation of Self-Assembled Monolayers on Polycrystalline Gold Surfaces with Scanning Electrochemical Cell Microscopy. *Langmuir* **2022**, *38* (30), 9148-9156.
7. Shoup, D.; Szabo, A., Chronoamperometric current at finite disk electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1982**, *140* (2), 237-245.
8. Rogers, E. I.; Silvester, D. S.; Poole, D. L.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G., Voltammetric Characterization of the Ferrocene|Ferrocenium and Cobaltocenium|Cobaltocene Redox Couples in RTILs. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (7), 2729-2735.
9. Nicholson, R. S., Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Analytical Chemistry* **1965**, *37* (11), 1351-1355.
10. Klingler, R. J.; Kochi, J. K., Electron-transfer kinetics from cyclic voltammetry. Quantitative description of electrochemical reversibility. *The Journal of Physical Chemistry* **1981**, *85* (12), 1731-1741.
11. Tichter, T.; Schneider, J. *Polarographica/Polarographica_program*. https://github.com/Polarographica/Polarographica_program (accessed June 27).

12. Tichter, T.; Schneider, J.; Andrae, D.; Gebhard, M.; Roth, C., Universal Algorithm for Simulating and Evaluating Cyclic Voltammetry at Macroporous Electrodes by Considering Random Arrays of Microelectrodes. *ChemPhysChem* **2020**, *21* (5), 428-441.
13. Swenson, H.; Stadie, N. P., Langmuir's Theory of Adsorption: A Centennial Review. *Langmuir* **2019**, *35* (16), 5409-5426.
14. Ben Amara, F.; Dionne, E. R.; Kassir, S.; Pellerin, C.; Badia, A., Molecular Origin of the Odd–Even Effect of Macroscopic Properties of n-Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers: Bulk or Interface? *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142* (30), 13051-13061.
15. Feng, Y.; Dionne, E. R.; Toader, V.; Beaudoin, G.; Badia, A., Odd–Even Effects in Electroactive Self-Assembled Monolayers Investigated by Electrochemical Surface Plasmon Resonance and Impedance Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (44), 24626-24640.
16. Laviron, E., General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1979**, *101* (1), 19-28.
17. Unni, B.; Burgess, I. J., Electrochemical and surface enhanced infrared absorption spectroscopy studies of TEMPO self-assembled monolayers. *Electrochimica Acta* **2021**, *381*, 138263.
18. Guidelli, R.; Compton, R. G.; Feliu, J. M.; Gileadi, E.; Lipkowski, J.; Schmickler, W.; Trasatti, S., Defining the transfer coefficient in electrochemistry: An assessment (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2014**, *86* (2), 245-258.
19. Atkins, P. W.; De Paula, J.; Keeler, J.; Toullec, J., *Chimie physique*. 5e édition. ed.; De Boeck Supérieur: Louvain-la-Neuve, 2021.
20. Yamada, Y.; Furukawa, K.; Sodeyama, K.; Kikuchi, K.; Yaegashi, M.; Tateyama, Y.; Yamada, A., Unusual Stability of Acetonitrile-Based Superconcentrated Electrolytes for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (13), 5039-5046.

21. Wang, L.; Uosaki, K.; Noguchi, H., Effect of Electrolyte Concentration on the Solvation Structure of Gold/LiTFSI–DMSO Solution Interface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124* (23), 12381-12389.
22. Nilsson, V.; Bernin, D.; Brandell, D.; Edström, K.; Johansson, P., Interactions and Transport in Highly Concentrated LiTFSI-based Electrolytes. *ChemPhysChem* **2020**, *21* (11), 1166-1176.
23. Pilot, R.; Signorini, R.; Durante, C.; Orian, L.; Bhamidipati, M.; Fabris, L., A Review on Surface-Enhanced Raman Scattering. *Biosensors (Basel)* **2019**, *9* (2).
24. Pilot, R.; Signorini, R.; Fabris, L., Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Principles, Substrates, and Applications. In *Metal Nanoparticles and Clusters: Advances in Synthesis, Properties and Applications*, Deepak, F. L., Ed. Springer International Publishing: Cham, 2018; pp 89-164.
25. Chiang, H.-C.; Wang, Y.; Zhang, Q.; Levon, K., Optimization of the Electrodeposition of Gold Nanoparticles for the Application of Highly Sensitive, Label-Free Biosensor. *Biosensors* **2019**, *9* (2), 50.
26. Nguyen, V.-Q.; Schaming, D.; Martin, P.; Lacroix, J.-C., Comparing plasmonic electrodes prepared by electron-beam lithography and electrochemical reduction of an Au (iii) salt: application in active plasmonic devices. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **2016**, *7* (1), 015005.

Chapitre 3 – On the Relevance of Reporting Water Content in Electrolytes: The LiTFSI-Acetonitrile Case

3.1 Avant-propos et mise en contexte

Ce chapitre a été rédigé sous forme d'article publié dans le Journal of the Electrochemical Society. Au moment de la publication de cet article, les ÉHC étaient principalement étudiés dans les dispositifs de stockage d'énergie. Plusieurs combinaisons de sels et solvants étaient reportées avec des méthodes de préparation variées et les propriétés reportées pour un même système variaient entre les études. Les grandes quantités de sels hygroscopiques utilisées pour atteindre le régime hautement concentré sont la principale source d'humidité dans les ÉHC. La contribution de cet article est de soulever l'impact de la présence de trace d'eau sur les propriétés physicochimiques et la fenêtre de stabilité électrochimique des ÉHC. Les résultats ont montré que plusieurs facteurs influencent la teneur d'eau des électrolytes dont : le choix du fournisseur et l'adsorption de l'eau par l'électrolyte. La teneur d'eau a un impact négligeable sur les propriétés physicochimiques, mais un impact important sur la fenêtre de stabilité électrochimique au niveau de trace (200 ppm). Ces résultats ont montré l'importance de l'eau dans la préparation des ÉHC et des effets néfastes qu'elle peut avoir sur la stabilité électrochimique des ÉHC. Cette étude était essentielle pour s'assurer de la validité des résultats pour la suite des travaux puisqu'au départ les résultats variaient d'un test à l'autre. Cette étude a montré que la présence d'eau dans les électrolytes est néfaste, cependant, en contrôlant l'atmosphère dans laquelle les électrolytes sont préparés, tout comme les électrolytes conventionnels pour les batteries Li-ions, il est possible d'avoir des ÉHC secs. Valérie Gariépy était ma stagiaire qui a débuté ce projet lors de son stage d'été, ses travaux préliminaires ont montré qu'une grande quantité d'eau diminue drastiquement les propriétés physicochimiques et que le taux d'adsorption d'eau du sel est considérable. À la suite de ses travaux, nous avons approfondi la recherche sur l'impact de l'eau sur les propriétés des ÉHC dans le but de mieux contrôler les conditions lors de la préparation des électrolytes et obtenir des résultats reproductibles.

3.2 Article: On the Relevance of Reporting Water Content in Electrolytes: The LiTFSI-Acetonitrile Case

Simon Généreux, Valérie Gariépy and Dominic Rochefort*

Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada

Journal of the Electrochemical Society, 167, 120536 (2020).

3.2.1 Abstract

Highly concentrated electrolytes (HCE) are intensively studied as electrolytes in energy storage devices, with a focus on lithium-metal batteries. Despite the numerous combinations of solvent and salt reported, the relationships between the HCE composition and their properties are not fully understood, which hinders the use of more systematic approaches to their development. In order to address this need, we present here a study of the impact of water on the properties of HCE composed of LiTFSI salt and acetonitrile solvent. The physicochemical properties (density, viscosity and ionic conductivity) and on the electrochemical windows were determined for three electrolytes of different concentrations (1, 3 and 4.1 M) of LiTFSI in acetonitrile with different water contents (20, 200 and 1000 ppm). While the physicochemical properties are only dependent on the salt concentration and not the water content, the latter has a significant effect on the electrochemistry of the electrolyte as the electrochemical windows decreased by up to 1.25V for the 4.1 M HCE with 1000 ppm of water. These results highlight the fact that physicochemical properties cannot be used to assess the water levels and that even 200 ppm decreases the electrochemical windows of the electrolyte.

3.2.2 Introduction

Currently, highly-concentrated electrolytes (HCEs) are intensively studied for applications in energy storage devices. These electrolytes are obtained using a specific combination of salts and solvents that allow the molar quantity of salt to achieve that of the solvent. The properties of electrolytes in such conditions differ from those in conventional diluted ones. The purported

enhanced properties include better electrochemical stability,¹ faster charge transfer kinetics,² and a higher transport number^{3,4} for Li ions.

Many systems with different combinations of salt and solvent have been explored. The most frequently-studied salts are lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) and lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI). Both show a high ionic association, which mean lower viscosity and thus better conductivity. The more associated mixture will contain more free solvent, which may act as a lubricant for the solvates and thus reduce the solution's viscosity. The LiFSI salt shows the highest ionic association and therefore usually results in solutions with lower viscosity.^{5,6} The most commonly-used solvents in HCEs are acetonitrile (AN), carbonate (ethylene carbonate (EC)), dimethyl carbonate (DMC), propylene carbonate (PC) and water.^{1, 7-9} These solvents are chosen because their high dielectric constant can easily dissolve electrolyte salts, allowing to reach high salt concentrations and exhibit higher ionic conductivity.^{1, 7, 9, 10}

Water is also a solvent of choice since it helps bypass issues related to moisture uptake, solvent toxicity and flammability.⁸ Water-in-salt (WiS) systems are therefore gaining considerable attention for energy storage applications in devices.^{8, 11-13} Despite this high interest, they will not be discussed further here, since the current research focuses on the impact of water content on acetonitrile-based HCE properties.

The multiple combinations of solvents and salts listed above are widely reported in the literature, and are of particular interest for energy storage devices. This interest lies mainly in the possible use of solvents that are unstable under normal electrolyte conditions, which become more resistant towards electrochemical decomposition in highly-concentrated solutions. For instance, acetonitrile decomposes spontaneously on lithium metal, but has been applied as a HCE in a lithium metal battery.¹ Early studies on HCEs were reported in the 1970s,¹⁴ but the application of such systems as electrolytes in energy storage devices was proposed by Yamada and collaborators in the early 2010s.^{1, 5, 9} Since then, HCEs have been studied for their potential use in Li-ion^{5, 9, 15-18} and Na-ion batteries,¹⁹ supercapacitors²⁰, Li-air¹⁰ and Li-S batteries³ among others.

Despite numerous reports on the behavior and benefits of HCEs in electrochemical systems, their properties are not yet fully assessed nor understood. The fact that different research groups

report on different solvents, salts and salt concentrations further increases the difficulty of establishing structure-properties relationships.

The HCE preparation method varies from group to group. Several factors such as the time required to prepare the solution, its storage time and conditions, the product grade, and any salt pre-treatments^{6, 7, 21} are often disregarded or unspecified in reports. As will be shown here, such differences can cause significant variations in results, which could be attributed in part to different quantities of water. Although studies noting the HCE water content before and after testing in systems are available,^{6, 7, 15} to the best of our knowledge no systematic studies of the origin and impact of water content on HCE have been reported.

In order to tackle this issue, we present a study on the impact of water content on the physicochemical properties and electrochemical potential window of HCE for varying amounts of water and different concentrations of LiTFSI in acetonitrile. The LiTFSI concentrations selected are 1, 3 and 4.1 M, providing salt-to-solvent molar ratios of 1:16, 1:3.5 and 1:1.9, respectively. Those values were selected to represent a conventional electrolyte (1 M), the most often-used HCE ratio for LiTFSI-acetonitrile system (4.1 M) and an intermediate value.^{1, 6, 15, 21} For each of these solutions, the water content was varied from 20 ppm to 1000 ppm. The density, viscosity, conductivity, and electrochemical windows of stability were determined for each solution. We demonstrate the most significant impact of water content is on electrochemistry at a platinum electrode. This work highlights the importance of using a standardized procedure to prepare and characterize HCEs.

3.2.3 Experimental section

Material

Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) was purchased from Sigma-Aldrich (99.95%) and from Solvionic (99.9%, extra-dry <20 ppm water). The acetonitrile (ACN) was provided by Fischer-Scientific (99.8%+, anhydrous). All salts and solvents were transferred to an Ar-filled glovebox when received, except for the LiTFSI from Sigma, which was dried overnight in a vacuum oven at 80° C. All solutions were prepared by dissolving the required amount of LiTFSI in AN under mild heating (60° C) and stirring until complete dissolution of the salt. The deliberate contamination of HCE by water was achieved by adding the required amount of MilliQ water to reach the desired content in ppm ($\mu\text{g/g}$). KF titration was used to confirm the exact water content.

Physicochemical properties

Density and viscosity measurements were conducted simultaneously with an Anton-Paar DMA 5000M and Lovis 2000ME, which use an oscillating U-tube principle for density and a rolling ball (falling sphere method) viscometer. The water content was determined using a Mettler-Toledo Q20 coulometric Karl-Fischer titration verified against a standard prior to each experimental run. The ionic conductivity was measured with a Jenway microvolume 120mm reach glass conductivity probe (model 027815), made of two platinized platinum plates. The density, viscosity and ionic conductivity measurements were done at $30.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$.

Electrochemical stability

To evaluate the electrochemical window, linear sweep voltammetry experiments were carried out using a SP300 potentiostat (BioLogic) in a three-electrode cell configuration. A platinum (Pt) microelectrode (65 μm radius) was used as the working electrode and two Pt wires as counter and quasi-reference electrodes (CE and QRE). The potential of the platinum QRE was calibrated for each solution (different salt and water concentrations) with the ferrocene/ferrocenium redox couple. Freshly-prepared electrolyte solutions were used for each measurement to avoid passivation of the working electrode. All three electrodes were cleaned before each experiment either using a flame (Pt wire) or by polishing with 0.05 μm alumina

suspension (Pt microelectrode). All electrochemical measurements were carried out in an Ar-filled glovebox.

3.2.4 Results and discussion

The objective of this work is to determine the impact of water content in LiTFSI-acetonitrile HCEs on their physicochemical and electrochemical properties. We began by examining the main source of water contamination, and the impact of preparation steps and storage on water content.

Water in starting materials

Table 3.1 Water content in HCE of 1:1.9 LiTFSI-acetonitrile (4.1 M in salt) prepared using salts from three different suppliers. HCE were prepared in a glovebox using the salt as received and after drying the salt under vacuum.

Supplier	Salt as received (ppm)	Dried* salt (ppm)
Acros Organics (99%)	4098	63
Millipore Sigma (99.95% trace metal basis)	931	72
Solvionic (99.9% Extra Dry, packed under Ar)	20	n/a**

* Drying under vacuum at 80° C for 24 hours

** No further reduction in water content was obtained

The primary factor that influences the water content of the HCE is the presence of water in the salt, due to the large weight used in their preparation, which often exceeds that of the solvent. For instance, the preparation of the 1:1.9 HCE requires 3.6 g of LiTFSI per g of acetonitrile. Table 3.1 presents the water content of HCEs at 1:1.9 LiTFSI-acetonitrile ratio, prepared with salt from three different suppliers. Only the Solvionic salt had a specified water content (< 20 ppm). Using the Sigma salt as received resulted in an electrolyte with over 900 ppm of water, a

significant amount (77 mM). As it will be shown later, 1000 ppm of water does not affect the properties of the electrolyte, except for a significant reduction in the electrochemical potential window of stability. The salt received from Acros provided an HCE with 4098 ppm of water, corresponding to 0.34 M of water in the electrolyte. This amount is sufficient to impact the physicochemical properties. Drying the same salt overnight at 80° C before preparing the electrolyte decreased the water content enough to achieve solutions with 63 and 72 ppm (for the Acros and Sigma salts, respectively), illustrating the importance of the salt’s moisture content on the final solution. Neither of these salts could result in HCE as dry as the one using an extra dry salt (Solvionic, 20 ppm). Note that the acetonitrile used to make the solution (99.8%+ anhydrous under inert atmosphere) was titrated to 14 ppm of water.

Water uptake by HCE

Table 3.2 Water uptake (in ppm) of diluted and concentrated solutions of LiTFSI-acetonitrile during storage in an Ar-filled glovebox.

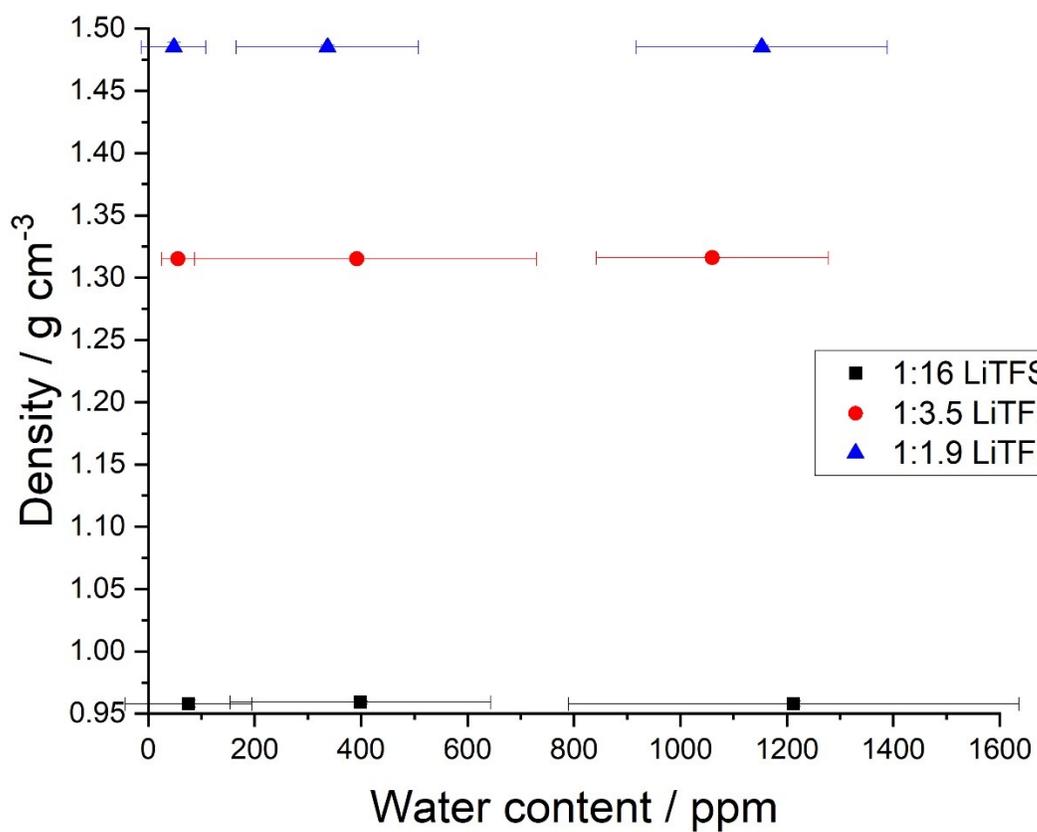
Ratio (LiTFSI:AN)	24 h	48 h	9 days
1:16	76	84	185
1:1.9	99	96	267

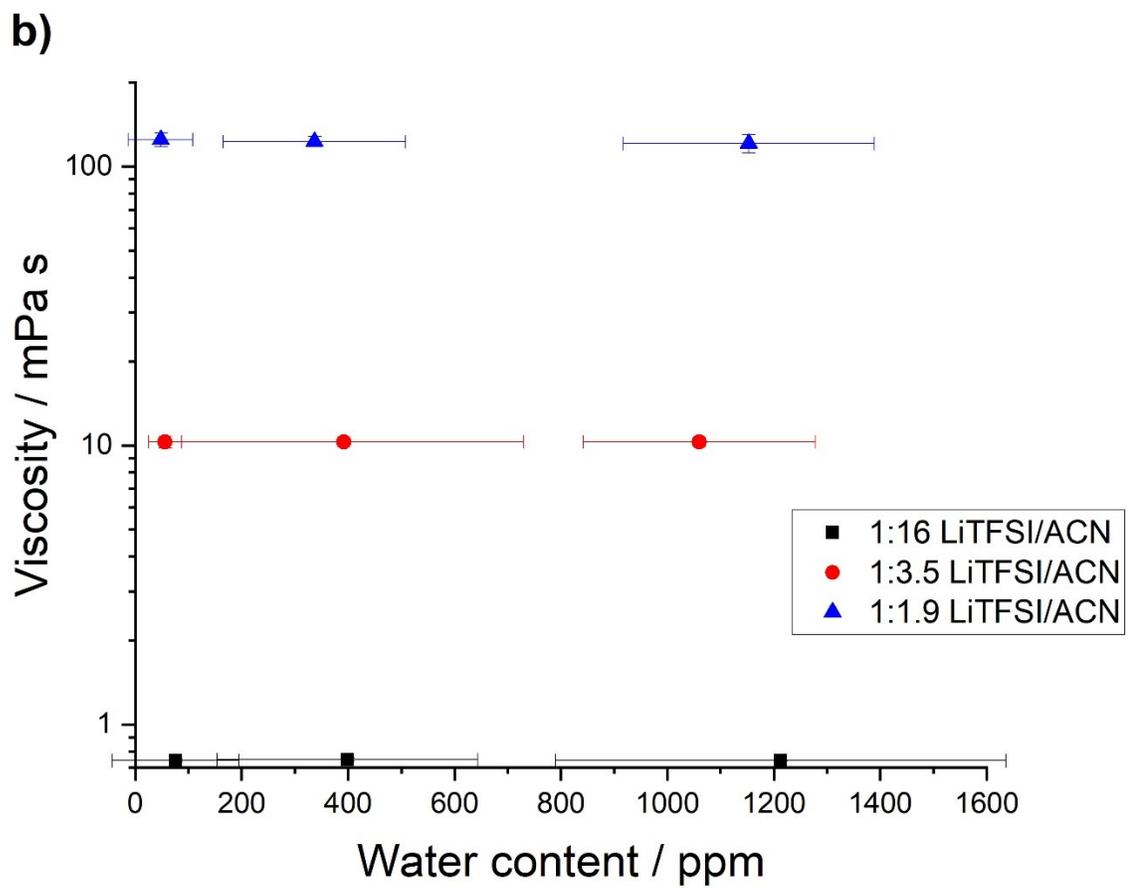
The main external factor likely to impact water content is atmospheric uptake. Obviously, any exposure to ambient atmosphere will result in a significant increase in moisture content. Dry salt in a sealed container exposed to air for a few days can uptake 8% in water weight. After one week, the salt is now a solution of LiTFSI and water. However, it was not evident whether trace amounts of H₂O from a glovebox atmosphere might contaminate the solution and if so, how long this process might take. Such information is important in determining the maximum storage time. HCE preparation usually requires a few hours of stirring to reach dissolution. Table 3.2 shows the water content increasing from 76 ppm to 185 ppm for the 1:16 electrolytes and from 99 to 267 ppm for the 1:1.9 electrolytes over a nine-day period. Regardless of the salt concentration, water uptake is possible after prolonged storage in a glovebox. The water content remains unchanged

within the first 48 hours of storage. Later, this work will show that 200 ppm of water has a significant effect on the electrochemical potential window of stability. Therefore, the delay between HCE preparation and analysis should be minimized, even when stored in a glovebox.

Physicochemical properties

a)





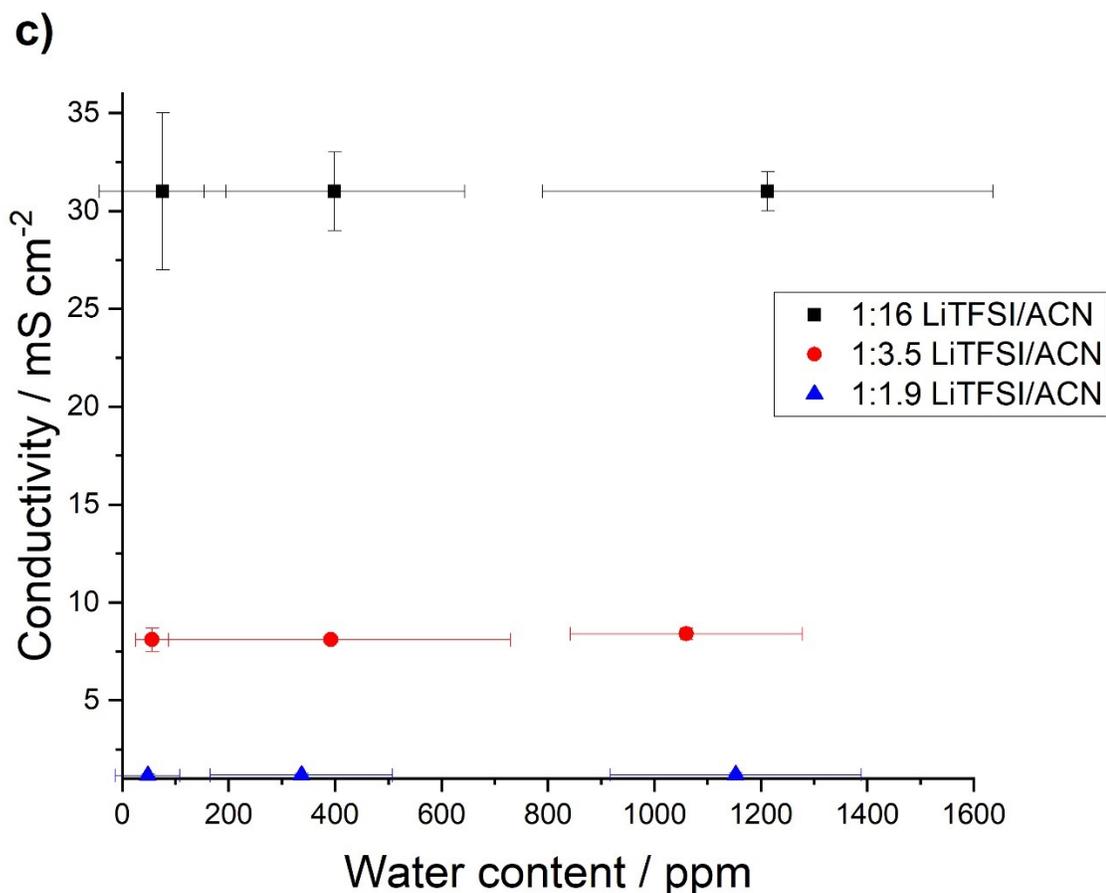


Figure 3.1 Impact of water content on a) density, b) viscosity, and c) ionic conductivity of electrolytes in 1:16 (≈ 1.0 M), 1:3.5 (≈ 3.0 M) and 1:1.9 (≈ 4.1 M) LiTFSI-acetonitrile of varying molar ratios. The error bars represent the standard deviation of three measurements (both on the water content and the property value). The detailed values are presented in Table S3.1 of the Supporting Information.

Solutions with different concentrations of water were prepared to study its impact on the physicochemical properties of HCEs. The concentrations were selected to reflect the possible conditions: one made with a very dry salt (20 ppm), a salt used “as is” (1000 ppm) and a solution stored in a glovebox for a week (200-400 ppm). A gas-tight syringe was used to transfer the sample between the glovebox and the measurement apparatus.

Figure 3.1 shows the viscosity, density, and conductivity of the three different LiTFSI-acetonitrile mixtures (1:16, 1:3.5 and 1:1.9 molar ratio) each at three different water contents.

Figure 3.1 shows that for a given salt concentration, all measured properties remained identical from 50 ppm to 1200 ppm of water. This water content range represents a molar concentration of 2.5 mM up to 0.1 M of water, which is a significant value. Such results might have been expected for the diluted systems where the acetonitrile solvent is the dominant species and is mostly free in the solution. However, for the highly-concentrated solutions, the acetonitrile was mostly coordinated to the lithium ions, forming contact ion pairs (CIP) and aggregate (AGG) with the TFSI anion.¹ It appears that water does not impact the formation of these assemblies, which are largely responsible for the properties of HCEs. A different behavior was noted for the HCE containing 4098 ppm of water (see Table 3.1). With a calculated concentration of 0.34 M of water, this solution had a measurable yet small difference in density ($1.48012 \text{ g cm}^{-3}$ vs. $1.48546 \text{ g cm}^{-3}$ for the dryest, 20 ppm HCE). The viscosity however is significantly lower at 4098 ppm (94.341 mPa s vs. 121.77 mPa s for the 20 ppm HCE).

Apart from this last extreme case, Figure 3.1 shows that salt concentration is the major factor determining HCE properties. The water does not influence the dependency of viscosity and conductivity with temperature (Figure S3.1-2) for the dilute regime (1:16) and for the HCE (1:1.9). The conductivity for the dilute electrolyte follows Arrhenius for both the viscosity and conductivity, as expected, but the conductivity results are irreproducible, because of the solvent evaporation at higher temperature. The HCE displays a curved trend following the Vogel–Tammann–Fulcher (VTF) model for both the viscosity and conductivity indicative of a complex structure (contact ion pairs and aggregates) which is affected by temperature. The difference in conductivity between the low and high water content of the HCE came from the uncertainty of the measurement.

These results differ from the observations made on water's impact on the properties of ionic liquids (ILs), another medium with high ion concentrations. For ILs, studies have shown a significant decrease in viscosity depending on water content.²²⁻²⁵ Viscosity decreased up to 13% between dry ILs and those containing 2000 ppm of water, an effect noted with several types of anions and cations.^{13, 25} However, the impact on density was much less significant, with variation of roughly 1%, likely due to the large free volume in ILs.

Electrochemical window

The previous section's results suggest that water in LiTFSI-acetonitrile HCEs would be found as "free" water. When strongly associated to ions - such as in WiS systems - water reactivity decreases,²⁶ and thus, the presence of "free" water will likely impact the HCE's electrochemical stability. Usually, either cyclic voltammetry or linear sweep voltammetry (LSV) is used to evaluate the potential window of electrochemical stability. The potential is swept until an abrupt current (or a given current density) associated with electrolyte oxidation or reduction is attained, providing a curve similar to Figures 3.2a and 3.2c. The important aspects to consider are the effect of the working electrode material, the potential scan rate's impact on determination of the potential limit, the fact that some reactions yielding lower current densities may occur before the solvent reaction, and whether the reactions result in a deposit that affects determination of subsequent cycles. The cut-off current is often arbitrary and the potential windows may vary by several hundred mV.²⁷ For the HCE, the difference between two studies is as high as 0.9 V for the LiTFSI-ACN systems.^{1, 15} This discrepancy is attributed to differences in experimental setup, potential sweep rate, and electrode material.^{1, 15, 21}

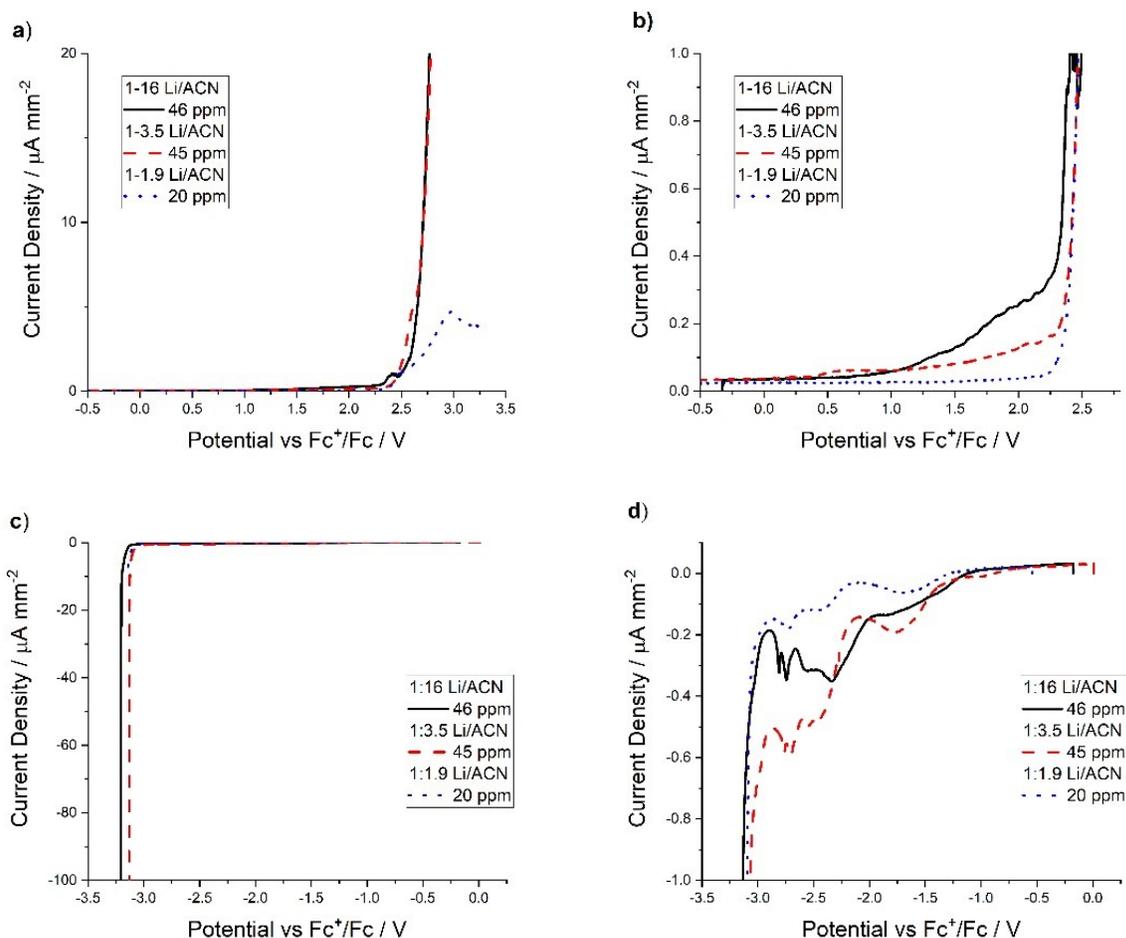
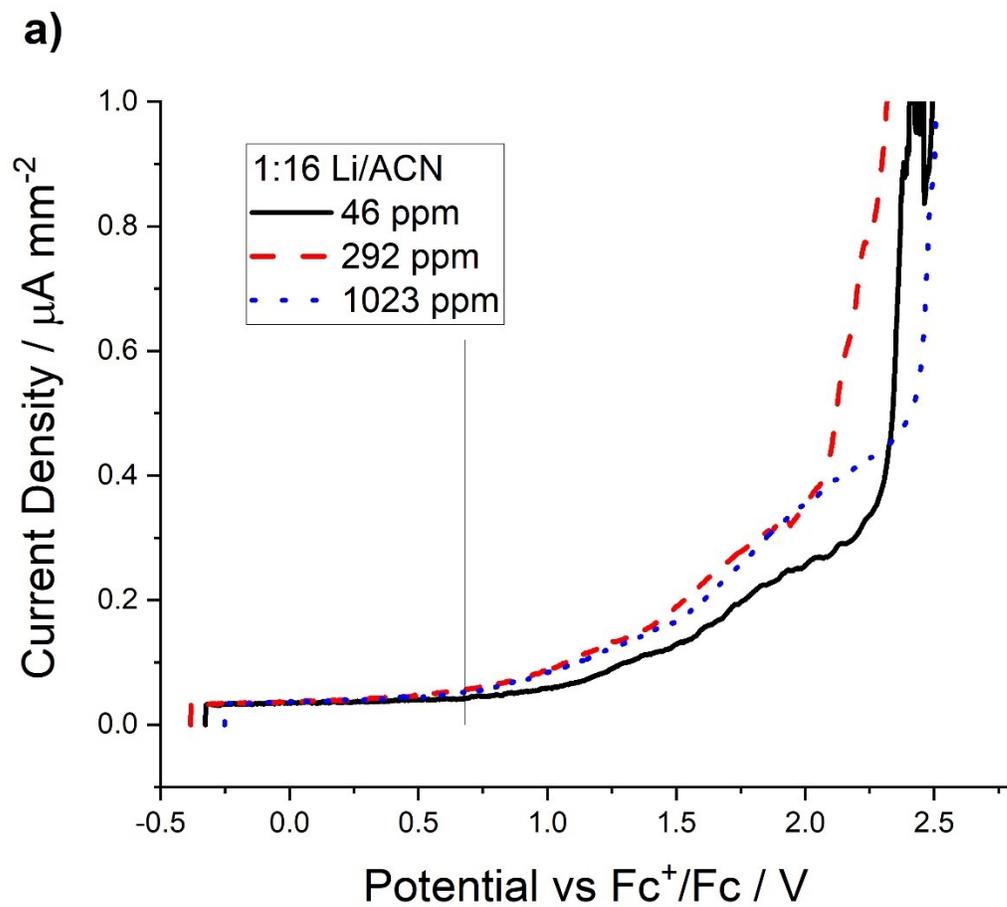


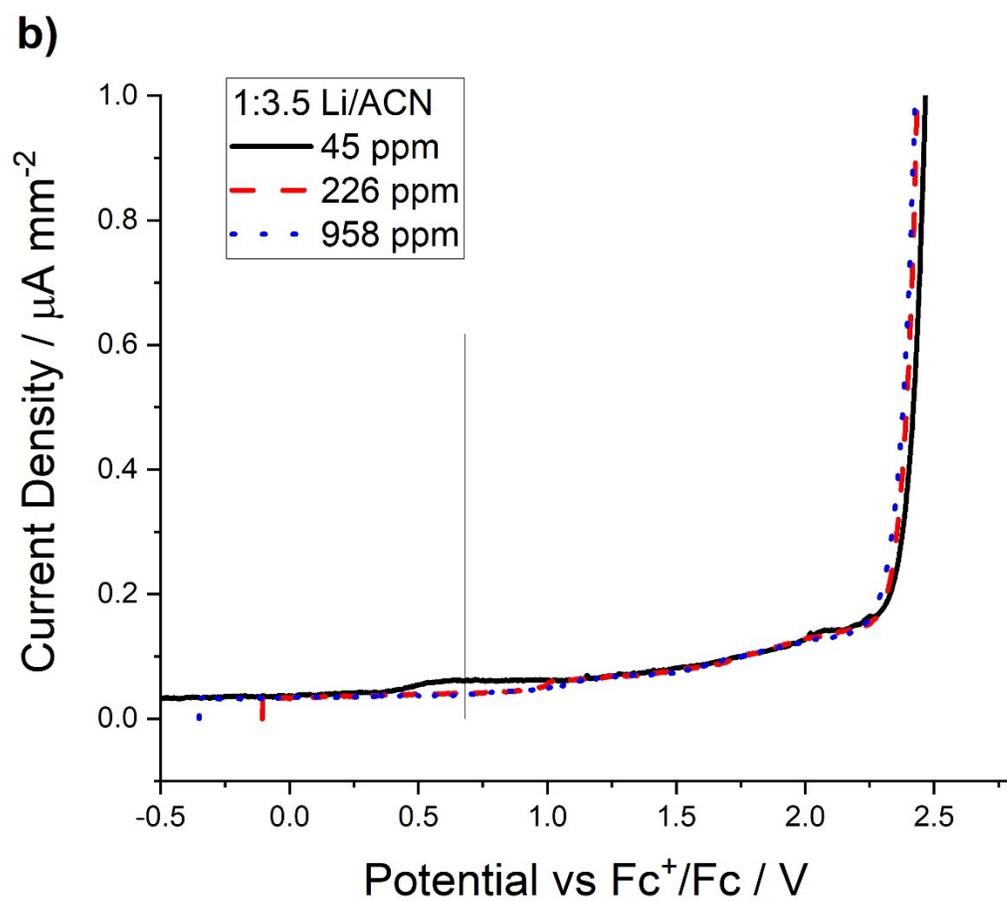
Figure 3.2 LSV curves at 1 mV s^{-1} presented at different scales (left- vs. right-hand side) for each LiTFSI:acetonitrile molar ratio studied, showing the high and low potential regions. The figure compares the electrolytes with very low amounts of water (20 to 46 ppm). Each curve was obtained with cleaned electrodes and freshly-prepared electrolyte.

With this in mind, we studied the impact of water on the electrochemical stability of the LiTFSI-ACN electrolytes using LSV with a Pt microelectrode. For each measurement, the scan was started at OCP and slowly swept in either the positive or the negative direction until a significant current increase was observed. The setup was reset after each LSV to ensure the freshly-prepared electrolyte and freshly-polished electrode were used only once. All curves are also presented with an enlarged scale to detect the presence of oxidation or reduction events prior to solvent decomposition.

Figures 3.2a and 3.2c show the large current increase associated with electrolyte oxidation and reduction, respectively. At the positive potentials, a steady increase in current was observed from about 1 V vs. Fc^+/Fc for the most dilute solution (1 M LiTFSI in ACN) as seen in Figure 3.2b. The two other concentrations show the same abrupt increase in current at 2.3 V vs. Fc^+/Fc . The oxidation potential of the ACN corresponds to 2.35 V vs. SHE.²⁸ However, the 1:3.5 solution showed a small increase in current density at lower potentials. The oxidation of the 1:1.9 HCE was significantly different from the other molar ratios at higher potentials. The oxidation curve above 2.75 V shows a much lower rate and presents a peak. This behavior is attributed to the absence of free ACN molecules and the lower reactivity of the ACN bound in CIP and AGG.

Under reductive conditions (Figures 3.2c and 3.2d), the three salts concentration show more complex curves (enlarged CVs) with similar peaks, with slightly higher currents for the 1:16 and 1:3.5 molar ratios. All three solutions show an abrupt increase in current between -3.15 and -3.25 V (vs. Fc^+/Fc) corresponding to the reduction of ACN (Figure 3.2c). The first observation is the much lower current densities observed at the highest salt concentration (HCE) which suggests greater stability. This phenomenon has already been reported for several systems on multiple occasions,^{1, 7, 15} and represents the primary rationale for using HCE in electrochemical systems. Based on a comparison of peak position from all three curves in Figure 3.2d, it is noted that reactions are occurring at the electrode with the HCE (1:1.9 LiTFSI-acetonitrile), and these reactions may be the same observed with the more diluted solutions. However, the rate for these reactions is much lower in HCE, yielding smaller current density and likely impacting the system less.





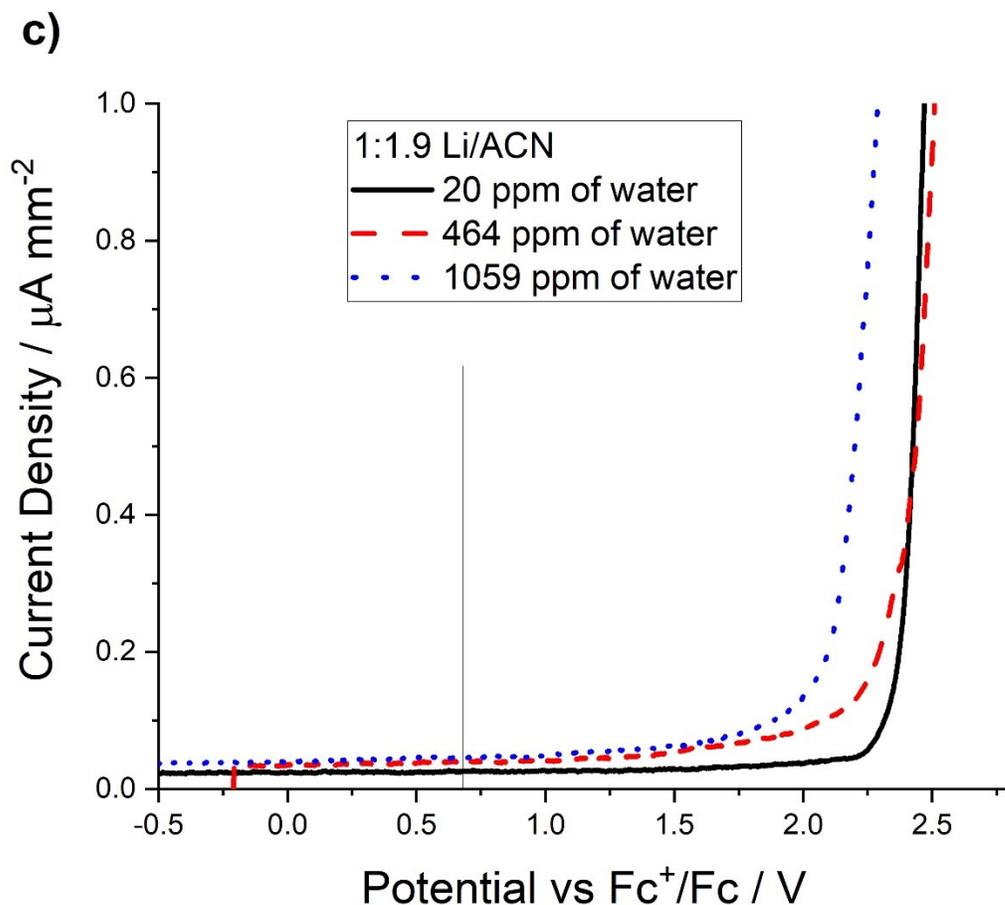


Figure 3.3 LSV of oxidative condition of the electrolyte a) 1:16 (1.0 M), b) 1:3.5 (3.0 M), and c) 1:1.9 (4.1 M) at 1 mVs^{-1} on a platinum microelectrode. The dashed line represents the equilibrium potential for the oxidation potential of water.

To study the impact of water on these reactions and on the electrochemical stability window (ESW), each electrolyte composition was spiked with water to reach 200-400 ppm and 1000 ppm. Figure 3.3 shows the LSV towards the positive potentials for these nine samples. The curves obtained with the HCE are more affected by an increase in the amount of water than the diluted solutions (i.e. 1:16 and 1:3.5 ratios) and already show a significant current increase at 2.0 V vs. Fc^+/Fc with 1059 ppm of water (see blue curve on Figure 3.3c). As expected, the 20 ppm provides a negligible current density up to 2.25 V vs. Fc^+/Fc , corresponding to 5.75 V vs. Li^+/Li .

This result is higher than the potential reported in the works of Yamada and collaborators.¹ They reported that the oxidative stability is retained over 5 V (about 5.4 V) vs. Li⁺/Li, corresponding to the oxidation potential of free ACN. For their part, Nilsson and collaborators reported an oxidation potential of 4.6 V vs. Li⁺/Li.¹⁵ These differences in potential may come from the setup use or the presence of water in the electrolytes. Nilsson and collaborators used an aluminium electrode, and the study made no mention of the scan rate. The utilisation of an aluminum electrode may be the limiting factor in the determination of the oxidative stability of HCE. The oxidation potential of the aluminium is around 4.0V vs Li⁺/Li.¹⁵ While Yamada and collaborators used the same scan rate and electrodes materials for the working electrodes as we did, but used a platinum plate instead of the microelectrode. The difference may come from the presence of water in the latter's electrolyte. The electrolyte with 1059 ppm of water shows an increase in current around 5.4 V vs. Li⁺/Li, which is the potential Yamada and collaborators obtained. All those differences between our work and the results of Yamada and Nilsson may explain the difference in the report oxidation potential of the 1:1.9 electrolytes. It's difficult to compare potential limit result when various scan rates are used, because of the overpotential. A microelectrode allows to decrease the importance of the overpotential as the current is a magnitude lower. The fast diffusion rate of products away from the surface of microelectrode decreases the possible deposition or changes of the surface chemistry of the electrode. While determination of the products formed at the various potentials will be required to clarify the reactions, the potential of oxidation of the TFSI anion is around 2.1 V vs. Fc⁺/Fc as determined through theoretical calculation.²⁹ This is likely to be the reaction associated with a current increase between 1.5 and 2.25 V.

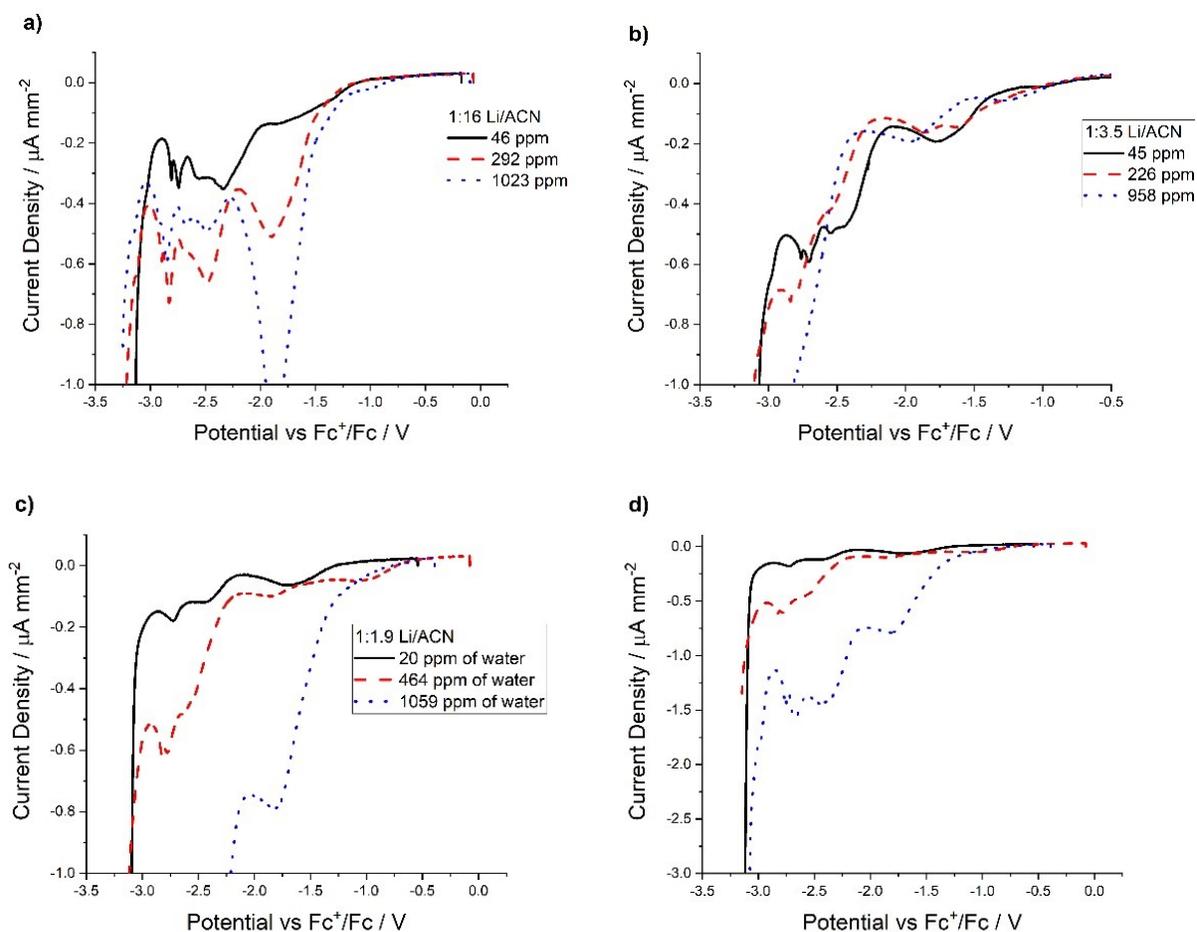


Figure 3.4 LSV in reductive condition of the electrolyte a) 1:16 (1.0 M), b) 1:3.5 (3.0 M), c) and d) 1:1.9 (4.1 M) at 1 mVs^{-1} on a platinum microelectrode measurement done inside a glove box with less than 1 ppm of oxygen.

The LSV curves at negative potentials are far more complex, and show multiple peaks. The reactions most likely to occur at negative potentials are the reductions of water, of the TFSI anion, and of acetonitrile. The potential values for the reduction of these molecules in highly-concentrated media are not well-documented, which complicates assignment of the peaks. In addition, the potential for these reactions may very well shift from the standard potential measured in dilute solutions. The reduction of acetonitrile should occur around $-3.0 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$, as previously reported.^{1, 15, 21} Theoretical calculations place the reduction of the TFSI anion at about $-2.5 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$.^{1, 30} Finally, the potential for the reduction of water is $-1.4 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$; however, this potential is for the reduction of bulk water. In addition to these, many other

reactions may take place, including the reduction of products involved in the formation of a solid electrolyte interface (SEI), as noted in the studies found on the formation of SEI in HCE with LiTFSI salt.^{1, 3, 8, 9, 31, 32} These studies show the main component of the SEI is LiF from reduction of the TFSI anion. However, many more decomposition products - which can also be electroactive - may be initiated by reduction of the TFSI anion, rendering identification of the multiple peaks in Figure 3.4 difficult. The works of Dubouis and collaborators shows an effect of the water reduction on the reduction of the TFSI anion in Water in salt electrolytes a similar phenomena may happen in the HCE with 1000 ppm of water.³²

Figure 3.4 shows a decrease in the number of peaks with the increase in LiTFSI concentration, and an increase of the current density with the water content for a given concentration. The more diluted system (1.0 M) presented more side reactions than in the highly-concentrated systems (4.1M), suggesting that clusters of Li^+ , ACN and TFSI^- are less reactive than the species in the diluted solution. This observation aligns with the current understanding of HCE structure, thought to consist of 3D organization in CIP and AGG. In most cases, the current density increases with water concentration by a two to three-fold factor, from 50 to 1000 ppm.

As mentioned earlier, three possible reductions can be assigned. The first is the reduction of water, visible at each concentration of LiTFSI, with a peak around -1.75 V vs. Fc^+/Fc . This peak is likely assigned to the reduction of water because the current increases with water content. The second reduction peak can be assigned to the reduction of the TFSI anion. With the theoretical calculation in the highly-concentrated LiTFSI-ACN systems, this reduction should happen at about -2.5 V vs. Fc^+/Fc . In this region, there is a series of peaks for each concentration of salts and water, and it is therefore difficult to precisely assign one peak to reduction of the TFSI anion. Finally, the last peak at about -3 V vs. Fc^+/Fc is assigned to reduction of ACN solvent molecules, which corresponds to theoretical calculations and observations in other studies.^{1, 15} This finding shows that the presence of water increases the intensity of the side reactions, thus decreasing the electrochemical window of HCE.

The most obvious impact is seen with the HCE (4.1 M, Figure 3.4d). While the potential limit is similar for each water content, a significant reduction in current density occurs as early as -1.75 V for the 1059 ppm sample. While these reactions are often overlooked to the benefit of the -3.0 V limit, they may explain the limited cycling observed with HCE.

Even in HCE, the presence of small amounts of water (around 300 – 400 ppm) had a significant impact on the electrolytes' electrochemical stability. This level of water can be found in HCE when proper care is not taken to dry the components. Yet, even with 20 ppm of water, the reduction of water is visible and could lead to limited cycle life. The decrease in the stability window has an impact in the study of HCE in Li-ions batteries, as water and its decomposition products can react with the graphite or Li-metal anode. However, this could prove beneficial if the decomposition product forms a passivation layer. Further studies are required to understand and identify the interfacial product generated by the reduction of HCE on these materials.

3.2.5 Conclusion

This study sought to evaluate the impact of water on the various properties of an HCE based on LiTFSI and acetonitrile. Water is mostly incorporated in the HCE via LiTFSI salts, which are highly hygroscopic. We observed that for solutions with 1000 ppm and below, water content has no significant impact on the HCEs' physicochemical properties, measurements of viscosity, conductivity and density. In one case, an HCE with 4098 ppm was obtained and this water content was sufficient to observe a significant decrease in density and viscosity. Using "as is" salt is not recommended; rather, the salt should be dried in a vacuum oven for at least 24 hours at a maximum temperature of 80° C, unless the supplier guarantees a maximum moisture content at very low levels. Decomposition is possible at higher temperatures. The LSV measurement highlights the impact of water content on the HCE's electrochemical windows. Water content has a slight impact on oxidative stability but significantly affects reduction stability. The reduction potentials of the 1:1.9 electrolyte shift from -3.0 V to -2.0 V vs. Fc^+/Fc . Under the conditions used in this study, the driest electrolyte of LiTFSI and acetonitrile has an ESW of 5.25V starting at 0.45V vs Li^+/Li . The stability of such electrolyte may be lower when composite electrodes are used such as in batteries and supercapacitors, due to the reactivity of the active materials and electrode

porosity. Obtaining a better understanding will require identification of the decomposition products associated with the various peaks present on the LSV. Our research group is currently focused on this question, in order to better understand the electrochemical stability and formation of the SEI.

3.2.6 References

1. Yamada, Y.; Furukawa, K.; Sodeyama, K.; Kikuchi, K.; Yaegashi, M.; Tateyama, Y.; Yamada, A., Unusual Stability of Acetonitrile-Based Superconcentrated Electrolytes for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (13), 5039-5046.
2. Nikitina, V. A.; Zakharkin, M. V.; Vassiliev, S. Y.; Yashina, L. V.; Antipov, E. V.; Stevenson, K. J., Lithium Ion Coupled Electron-Transfer Rates in Superconcentrated Electrolytes: Exploring the Bottlenecks for Fast Charge-Transfer Rates with LiMn₂O₄ Cathode Materials. *Langmuir* **2017**, *33* (37), 9378-9389.
3. Suo, L.; Hu, Y.-S.; Li, H.; Armand, M.; Chen, L., A new class of Solvent-in-Salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nature Communications* **2013**, *4*, 1481.
4. Galle Kankanamge, S. R.; Kuroda, D. G., Molecular Structure, Chemical Exchange, and Conductivity Mechanism of High Concentration LiTFSI Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2020**, *124* (10), 1965-1977.
5. Yamada, Y.; Yaegashi, M.; Abe, T.; Yamada, A., A superconcentrated ether electrolyte for fast-charging Li-ion batteries. *Chemical Communications* **2013**, *49* (95), 11194-11196.
6. Seo, D. M.; Borodin, O.; Balogh, D.; O'Connell, M.; Ly, Q.; Han, S.-D.; Passerini, S.; Henderson, W. A., Electrolyte Solvation and Ionic Association III. Acetonitrile-Lithium Salt Mixtures—Transport Properties. *Journal of the Electrochemical Society* **2013**, *160* (8), A1061-A1070.
7. Wang, J.; Yamada, Y.; Sodeyama, K.; Chiang, C. H.; Tateyama, Y.; Yamada, A., Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery. *Nature Communications* **2016**, *7*, 12032.

8. Suo, L.; Borodin, O.; Gao, T.; Olguin, M.; Ho, J.; Fan, X.; Luo, C.; Wang, C.; Xu, K., "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science* **2015**, *350* (6263), 938-943.
9. Yamada, Y.; Usui, K.; Chiang, C. H.; Kikuchi, K.; Furukawa, K.; Yamada, A., General Observation of Lithium Intercalation into Graphite in Ethylene-Carbonate-Free Superconcentrated Electrolytes. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6* (14), 10892-10899.
10. Tatara, R.; Kwabi, D. G.; Batcho, T. P.; Tulodziecki, M.; Watanabe, K.; Kwon, H.-M.; Thomas, M. L.; Ueno, K.; Thompson, C. V.; Dokko, K.; Shao-Horn, Y.; Watanabe, M., Oxygen Reduction Reaction in Highly Concentrated Electrolyte Solutions of Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide/Dimethyl Sulfoxide. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (17), 9162-9172.
11. Gambou-Bosca, A.; Belanger, D., Electrochemical characterization of MnO₂-based composite in the presence of salt-in-water and water-in-salt electrolytes as electrode for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources* **2016**, *326*, 595-603.
12. Lannelongue, P.; Bouchal, R.; Mourad, E.; Bodin, C.; Olarte, M.; le Vot, S.; Favier, F.; Fontaine, O., "Water-in-Salt" for Supercapacitors: A Compromise between Voltage, Power Density, Energy Density and Stability. *Journal of the Electrochemical Society* **2018**, *165* (3), A657-A663.
13. Stettner, T.; Gehrke, S.; Ray, P.; Kirchner, B.; Balducci, A., Water in Protic Ionic Liquids: Properties and Use of a New Class of Electrolytes for Energy-Storage Devices. *ChemSuschem* **2019**, *12* (16), 3827-3836.
14. Stokes, R. H.; Robinson, R. A., Solvation Equilibria in Very Concentrated Electrolyte Solutions. *Journal of Solution Chemistry* **1973**, *2* (2-3), 173-184.
15. Nilsson, V.; Younesi, R.; Brandell, D.; Edström, K.; Johansson, P., Critical evaluation of the stability of highly concentrated LiTFSI - Acetonitrile electrolytes vs. graphite, lithium metal and LiFePO₄ electrodes. *Journal of Power Sources* **2018**, *384*, 334-341.
16. Alvarado, J.; Schroeder, M. A.; Zhang, M.; Borodin, O.; Gobrogge, E.; Olguin, M.; Ding, M. S.; Gobet, M.; Greenbaum, S.; Meng, Y. S.; Xu, K., A carbonate-free, sulfone-based electrolyte for high-voltage Li-ion batteries. *Materials Today* **2018**, *21* (4), 341-353.

17. Shiga, T.; Okuda, C.-a.; Kato, Y.; Kondo, H., Highly Concentrated Electrolytes Containing a Phosphoric Acid Ester Amide with Self-Extinguishing Properties for Use in Lithium Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (18), 9738-9745.
18. Nilsson, V.; Kotronia, A.; Lacey, M.; Edström, K.; Johansson, P., Highly Concentrated LiTFSI–EC Electrolytes for Lithium Metal Batteries. *ACS Applied Energy Materials* **2020**, *3* (1), 200-207.
19. Takada, K.; Yamada, Y.; Watanabe, E.; Wang, J.; Sodeyama, K.; Tateyama, Y.; Hirata, K.; Kawase, T.; Yamada, A., Unusual Passivation Ability of Superconcentrated Electrolytes toward Hard Carbon Negative Electrodes in Sodium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9* (39), 33802-33809.
20. Bu, X.; Su, L.; Dou, Q.; Lei, S.; Yan, X., A low-cost “water-in-salt” electrolyte for a 2.3 V high-rate carbon-based supercapacitor. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7* (13), 7541-7547.
21. Lundgren, H.; Scheers, J.; Behm, M.; Lindbergh, G., Characterization of the Mass-Transport Phenomena in a Superconcentrated LiTFSI:Acetonitrile Electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society* **2015**, *162* (7), A1334-A1340.
22. Wang, S.; Jacquemin, J.; Husson, P.; Hardacre, C.; Costa Gomes, M. F., Liquid–liquid miscibility and volumetric properties of aqueous solutions of ionic liquids as a function of temperature. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2009**, *41* (11), 1206-1214.
23. Rilo, E.; Vila, J.; Pico, J.; García-Garabal, S.; Segade, L.; Varela, L. M.; Cabeza, O., Electrical Conductivity and Viscosity of Aqueous Binary Mixtures of 1-Alkyl-3-methyl Imidazolium Tetrafluoroborate at Four Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55* (2), 639-644.
24. Oliveira, F. S.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Coutinho, J. A. P.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N.; Marrucho, I. M., Structural and Positional Isomerism Influence in the Physical Properties of Pyridinium NTf₂-Based Ionic Liquids: Pure and Water-Saturated Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55* (10), 4514-4520.
25. Andanson, J. M.; Meng, X.; Traïkia, M.; Husson, P., Quantification of the impact of water as an impurity on standard physico-chemical properties of ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2016**, *94*, 169-176.

26. Coustan, L.; Shul, G.; Belanger, D., Electrochemical behavior of platinum, gold and glassy carbon electrodes in water-in-salt electrolyte. *Electrochemistry Communications* **2017**, *77*, 89-92.
27. Mousavi, M. P. S.; Dittmer, A. J.; Wilson, B. E.; Hu, J.; Stein, A.; Bühlmann, P., Unbiased Quantification of the Electrochemical Stability Limits of Electrolytes and Ionic Liquids. *Journal of the Electrochemical Society* **2015**, *162* (12), A2250-A2258.
28. Luca, O. R.; Gustafson, J. L.; Maddox, S. M.; Fenwick, A. Q.; Smith, D. C., Catalysis by electrons and holes: formal potential scales and preparative organic electrochemistry. *Organic Chemistry Frontiers* **2015**, *2* (7), 823-848.
29. Han, J.; Balbuena, P. B., First-principles calculations of oxidation potentials of electrolytes in lithium–sulfur batteries and their variations with changes in environment. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20* (27), 18811-18827.
30. Sodeyama, K.; Yamada, Y.; Aikawa, K.; Yamada, A.; Tateyama, Y., Sacrificial Anion Reduction Mechanism for Electrochemical Stability Improvement in Highly Concentrated Li-Salt Electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (26), 14091-14097.
31. Wang, F.; Borodin, O.; Ding, M. S.; Gobet, M.; Vatamanu, J.; Fan, X.; Gao, T.; Edison, N.; Liang, Y.; Sun, W.; Greenbaum, S.; Xu, K.; Wang, C., Hybrid Aqueous/Non-aqueous Electrolyte for Safe and High-Energy Li-Ion Batteries. *Joule* **2018**, *2* (5), 927-937.
32. Dubouis, N.; Lemaire, P.; Mirvaux, B.; Salager, E.; Deschamps, M.; Grimaud, A., The role of the hydrogen evolution reaction in the solid–electrolyte interphase formation mechanism for “Water-in-Salt” electrolytes. *Energy & Environmental Science* **2018**, *11* (12), 3491-3499.

3.3 Supplementary Information

Table S3.1 Physicochemical properties of LiTFSI-AN electrolytes at 30° C. Each section (white and grayed) represents a set of three measurements on a single sample. The small variations in concentrations (for a single solution) are due to the variation on the density values which are used to calculate the concentration.

Ratio of ACN : LiTFSI	Concentration LiTFSI (M)	Water content (ppm)	Density (g/cm³)	Viscosity (mPa s)	Ionic conductivity (mS/cm)
16	1,0141	51	0,957472	0,7391	30.8
	1.0155	132	0.958191	0.7458	32.3
	1.0172	46	0.959723	0.7454	29.2
	1.0158	486	0.959913	0.7448	30.6
	1.0170	420	0.959563	0.7497	31.6
	1.0160	292	0.958542	0.7407	30.1
	1.0149	1354	0.958172	0.7404	31.6*
	1.0149	1262	0.957597	0.7413	30.8
	1.0165	1023	0.959012	0.7417	30.6
3.5	3.0531	53	1.315170	10.519	7.98
	3.0506	70	1.314279	10.294	8.41
	3.0400	45	1.314521	10.110	8.01
	3.0547	319	1.315867	10.550	8.04
	3.0522	631	1.314973	10.339	8.15
	3.0417	226	1.315237	10.105	8.04

	3.0522	1104	1.314804	10.338	8.42
	3.0438	959	1.31617	10.083	8.22
	3.0537	1117	1.315620	10.339	8.42
1.9	4.0602	64	1.485368	128.10	1.179
	4.0553	61	1.483493	122.81	1.140
	4.0715	20	1.486477	124.9	1.189
	4.0601	386	1.485342	127.04	1.240
	4.0556	265	1.483592	122.44	1.197
	4.0698	232	1.485902	123.22	1.216
	4.0615	1249	1.485845	124.73	1.219
	4.0565	1150	1.483945	119.37	1.195
	4.0682	1059	1.485326	118.22	1.140

*measurement at 31.8° C

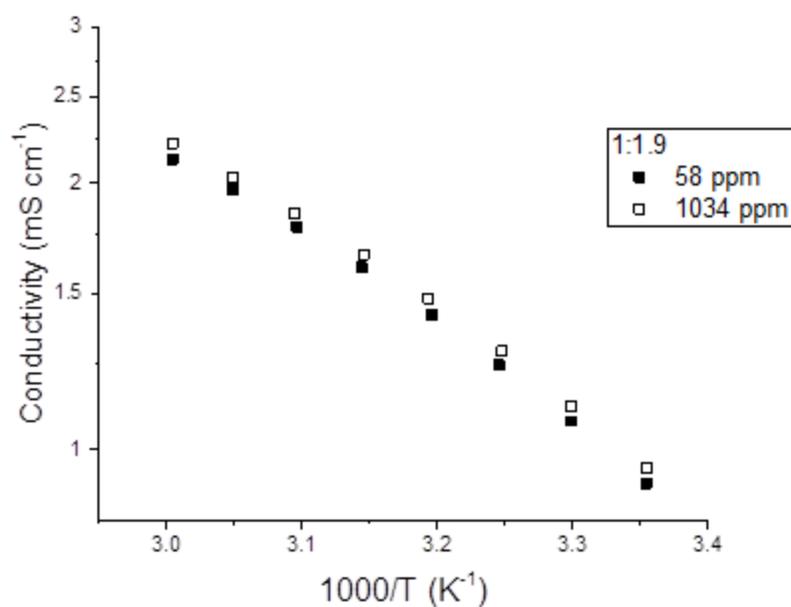


Figure S3.1 Conductivity of the LiTFSI: ACN electrolytes with different water content

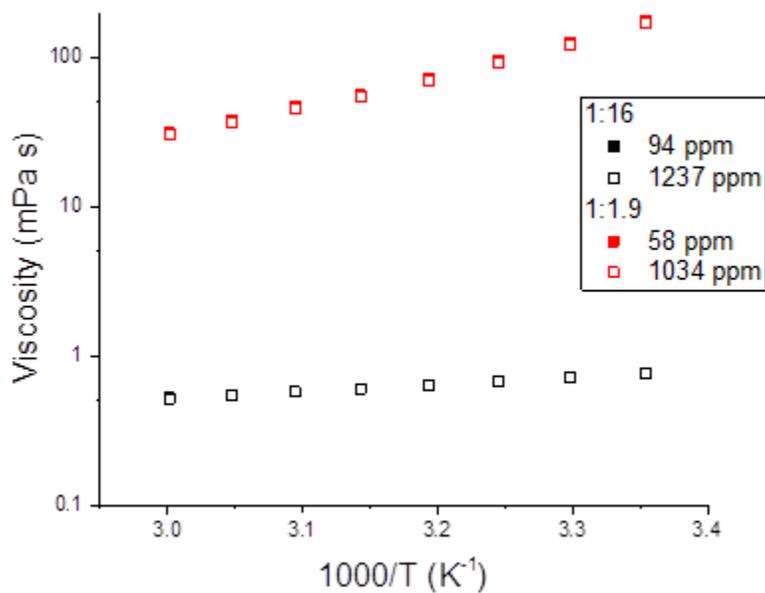


Figure S3.2 Viscosity of the LiTFSI: ACN electrolytes with different water content

Chapitre 4 – Heterogeneous Electron Transfer of Ferrocene in Highly Concentrated Electrolyte

4.1 Avant-propos et mise en contexte

Ce chapitre a été rédigé sous forme d'article soumis au journal *Electrochimica Acta*. Au moment de la soumission de cet article, les ÉHC étaient étudiés pour leur application dans les dispositifs de stockage d'énergie et quelques études sur la structure et les mécanismes de transport ioniques dans ces électrolytes ont été publiés. Cependant, l'étude des ÉHC datent du début des années 70, dans les milieux aqueux. L'augmentation des études des ÉHC au milieu des années 2010 provient de l'augmentation de la popularité des sels fluorés hautement solubles permettant d'atteindre le régime hautement concentré. Parmi les études plus récentes, une seule publication a étudié l'électrochimie d'une espèce électroactive ajoutée dans les électrolytes concentrés (<2 M). Les ÉHC n'ont pas été étudiés pour leurs propriétés comme milieu électrolytique ni investigués pour les interactions entre le milieu et une espèce électroactive. L'étude de la prochaine section avait pour début de palier à ce manque. La contribution des travaux est l'étude des ÉHC comme milieu électrolytique. Les travaux ont montré la différence entre les interactions sonde-milieu selon l'état d'oxydation et l'impact de cette différence sur l'électrochimie. Les résultats montrent une différence dans l'électrochimie du Fc et du Fc⁺ dans les milieux dilués et hautement concentrés cette différence est montrée par l'étude de deux couples redox Fc⁺/Fc en solution et Fc-SAM. Dans les milieux dilués, la vitesse de transfert d'électron du Fc⁺ est plus rapide que le Fc, mais dans les ÉHC c'est l'inverse qui se produit la cinétique de transfert d'électron du Fc est plus rapide. L'interaction entre le Fc⁺ et les ions présents dans les ÉHC est mise en cause. Cette différence d'interactions est mise en évidence par les mesures Raman qui montrent deux contributions pour la vibration du Fc⁺ et qu'une seule pour le Fc dans les ÉHC. Les résultats semblent indiquer que le ferrocérium se trouve dans deux environnements ce qui n'est pas le cas pour le Fc. Ces résultats montrent que la structure et la structure de solvation dans les ÉHC sont encore incomplètes et

que le comportement électrochimique d'espèce redox dans ces milieux ne suit pas les relations classiques qui ont été développées suite aux études dans les milieux idéalement dilués. L'apport d'Éric Dionne dans ces travaux a été surtout pour la portion sur les monocouches autoassemblées, son expertise a été d'une grande aide pour déterminer la méthodologie pour l'analyse de ces substrats. Il s'est occupé de préparation des substrats d'or et de l'incubation pour la formation des SAM. Il a aussi aidé dans la rédaction et la correction de l'article scientifique.

4.2 Article: Heterogeneous Electron Transfer of Ferrocene in Highly Concentrated Electrolyte

*Simon Généreux, Eric R. Dionne and Dominic Rochefort**

Département de Chimie, Université de Montréal, CP6128 Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec,

Canada H3C 3J7

**Corresponding author: dominic.rochefort@umontreal.ca*

4.2.1 Abstract

Highly concentrated electrolytes (HCE) are mixtures of equivalent or near-equivalent amounts of salt and solvent displaying a liquid phase at room temperature. HCE have intensively studied for application in energy storage devices with a particular focus on batteries since the demonstration of the lack of reactivity of lithium metal in an acetonitrile HCE. The lack of "free" solvent molecules in HCE is responsible for their stability. This feature also suggests that heterogeneous electron transfer (ET) in HCE could be different from conventional electrolytes because of the importance of solvent reorganization during ET. Thus, we investigated the heterogeneous electron transfer of the ferrocenium/ferrocene (Fc^+/Fc) redox couple as a function of concentration of the salt Li

bis(trifluoromethanesulfonyl)imide in acetonitrile, a model system for HCE. We show that while the diffusivity of Fc (Shoup-Szabo) follows the trend with viscosity (η_d) expected from the Stokes-Einstein relation over the entire concentration range, the ET rate constant (k^0) variation with η on the other hand diverges from ideality. The same behavior is obtained with a self-assembled monolayer (SAM) of ferrocenyldodecanethiolate, thereby excluding a sole implication of mass transport of Fc in the viscous media. Using Raman spectroscopy in the solution and on the surface (EC-SERS), we show that the most likely cause for the difference in ET rate constant between dilute and highly concentrated electrolytes involves a strong coordination of the ferrocenium with the complexes found in HCE. This new knowledge highlights the importance of increasing fundamental research on the topic of electrochemistry in HCE.

4.2.2 Introduction

Specific combinations of salts and solvents allow increasing the number of ions to a point where their amount equals that of the solvent while remaining in a liquid state at room temperature. These highly concentrated electrolytes (HCE) or "solvent-in-salt" solutions differ in properties from conventional ones because all solvent molecules are occupying the ion solvation sphere, where they are strongly coordinated. It is currently considered that, in HCE, the core of the electrolyte is a network of Li cations and anion with some molecules of solvent completing the solvation sphere of the lithium. This structure results from the incomplete solvation of the cations by the insufficient amounts of solvent molecules brings properties to the electrolyte that differ from diluted solutions, such as wider electrochemical stability windows¹⁻⁴, high transport numbers for Li⁺^{5,6} and capacity retention at high C-rate.^{3,7,8} These properties explain the current interest in HCE for electrochemical energy storage systems in general but for Li-metal batteries

in particular.^{1, 6, 9-12} HCE are for the most composed of a lithium salt from the family of fluorinated sulfonylamides, with the most common salts being lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) and lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI). Both salts show high solubility in polar organic solvents and in water, allowing to achieve highly concentrated (or superconcentrated) solutions while maintaining a high conductivity at such high concentrations.^{13, 14} The LiFSI salt shows the lowest viscosity of the two and allows an ionic conductivity similar to the dilute electrolyte, 9.7 mS/cm vs. ≈ 10 mS/cm for 1M LiPF₆ in carbonate solvent.^{3, 14, 15} The commonly used solvents in HCEs are acetonitrile (ACN), carbonate (ethylene carbonate (EC), dimethyl carbonate (DMC), propylene carbonate (PC)) and water.^{3, 4, 9, 16} These solvents, chosen because of their high dielectric constant can easily dissolve large amounts of electrolyte salts, allow reaching high salt concentrations and exhibiting higher ionic conductivity.^{3, 9, 10, 16} These properties have been used advantageously in lithium-ion^{1, 3, 7-9, 16-19}, lithium metal^{2, 12} and lithium-sulfur batteries⁶. The higher viscosity of the HCE did not impair the performance of the energy storage devices. In fact, the higher concentration of salt allows faster charging/discharging, a higher stability versus the lithium metal negative electrode and inhibit the dissolution of polysulfide in the Li-S batteries all these phenomena are beneficial to increase the performance of Li-batteries.

Despite the attractiveness of these electrolytes, their study outside of the field of batteries and supercapacitors is very limited. Because the research focus is skewed towards energy storage devices, considerable knowledge on HCE has been gained on interface structure, Li⁺ transport and reactivity with high voltage materials. The behavior of HCE as a media for electrochemical reactions for electrolysis, sensing, electrochemical conversion reaction or heterogeneous electron transfer is still poorly documented. In one of the few examples of such research, one

study looked at the impact of LiTFSI concentration in DMSO.²⁰ The authors reported that for concentrations above 1 M the heterogeneous electron transfer (k^0) of the ferrocene did not change significantly, but the values reported being limited to 2 M, where substantial fraction of DMSO molecules remains free (unbound to Li⁺). Such studies are required to understand the impact of the different solvation organization in HCE on redox species and broaden their application. We therefore aim at determining if the HCE solvation structure has an impact on the electron transfer of the Fc⁺/Fc redox couple. The Fc⁺/Fc couple is also known for its redox reversibility and has a constant potential in various media, including highly concentrated solutions.²⁰⁻²³ Our study focused on LiTFSI in acetonitrile as it is one of the most widely studied HCE for applications in energy storage and ionic transport in HCE.^{2, 3, 13, 14, 24, 25} Kinetic parameters were determined with ferrocene in two distinct environments. First, with the Fc dissolved in the LiTFSI: ACN solutions and then with the Fc tethered to a gold electrode surface as self-assembled monolayers (SAMs) of ferrocenyldodecanethiolate (Fc(CH₂)₁₂SAu). With the Fc⁺/Fc free to diffuse in solution but surface-confined in SAMs, the effect on k^0 between these two distinct environments on the redox specie will be highlighted. The concentration of LiTFSI was varied from 0.3 M to 4.1 M to cover both diluted and highly concentrated solutions (salt-to-solvent molar ratios ranging from 1:62 to 1:1.9). The density, viscosity, coefficient diffusion and the electron transfer rate of Fc were determined for each concentration to establish how the behavior in HCE differs from conventional, diluted electrolytes. Finally, Raman spectroscopy was used to probe the interactions between ions, solvent, and redox species (Fc and Fc⁺). Raman spectroscopy was carried out both in the bulk of the solution and at the surface an electrode with EC-SERS,

Electrochemical - Surface Enhanced Raman spectroscopy (SERS) to follow changes in the solvation sphere of the constituents as a function of the potential applied.

4.2.3 Materials and Methods

Materials and solutions

Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) was purchased from Solvionic (99.9%, extra-dry <20 ppm water) and acetonitrile (ACN) was from Fisher-Scientific (99.8%+, anhydrous). All salts and solvents were transferred to an Ar-filled glovebox when received. All solutions were prepared by dissolving the required amount of LiTFSI in AN under stirring until complete dissolution of the salt. As demonstrated by our earlier work, the chemicals obtained from these specific suppliers and handled exclusively in a glovebox yield solutions with water content of around 20 ppm as determined by Karl-Fischer titration (coulometric Mettler-Toledo Q20) and that values below 200 ppm did not affect the viscosity, density or conductivity.²⁶ The water content of the solutions in this study was verified prior to each measurement. Ferrocene (bis(cyclopentadienyl)iron), Fc, 98%, was obtained from Sigma-Aldrich and was purified by sublimation in a glovebox before use. The ferrocenium hexafluorophosphate (Fc⁺) was synthesised with the protocol from reference²⁷. All solutions contained 5 mM of ferrocene for electrochemical measurements under diffusion control, and 10 mM of Fc or Fc⁺ for the Raman spectroscopy. The synthesis and purification of the ferrocenyl-1-dodecanethiol (Fc(CH₂)₁₂SH) is described in the supporting information in reference²⁸. The following reagents were used without further purification: hydrogen peroxide 30% (Fisher Chemicals), ammonium hydroxide 28-30%

(A&C Ltd), hydrochloric acid (reagent grade, A&C Ltd), and nitric acid (reagent grade, A&C Ltd) ethanol (95%, Commercial Alcohols), 1-undecanethiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{SH}$, (98%, Sigma-Aldrich). Purified water (18.2 M Ω cm) was obtained with a Milli-Q Gradient system (Millipore, Bedford, MA).

Preparation of $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}/\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{SAu}$ SAMs on gold beads electrodes.

This section is based on the experimental section of reference ²⁹. Gold bead electrodes were prepared by soldering a 2–3 mm diameter gold granule (99.99%) to a 0.5 mm diameter gold wire (99.99%) with a butane torch. After use, the electrodes were reconditioned as follows. They were first sonicated in a 2:1 (v/v) mixture of $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ for 60 min, extensively rinsed with purified water and then subjected for 60 min to a treatment in an UV ozone cleaner (BioForce Nanosciences).

Prior the SAM formation, the gold beads were immersed in dilute aqua regia (3:1:6 $\text{HCl}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$) for ca. 10 min to dissolve away a thin layer of gold from the bead surface thereby removing surface impurities. After the acid treatment, the beads were rinsed copiously with purified water, and then sonicated in purified water for 2 min to remove traces of acid. Finally, the beads were flame-annealed and quenched in purified water thrice and rinsed thoroughly with ethanol. The beads were immediately immersed in the $\text{FcC}_{12}\text{SH}/\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{SH}$ solution for 18h at room temperature and in the dark in a 2 ml incubation vial. The incubation solution has a total thiol concentration of 1 mM with a 5% mole fraction of FcC_{12}SH . Prior the electrochemical measurements, the SAM-modified bead electrode was removed from the incubation solution, rinsed copiously with ethanol, and dried with nitrogen.

SERS Substrate Preparation

Ti foils were cleaned by ultrasonication in water and acetone for 10 min each to remove any contaminant on the foil. The Ti substrate was then etched with a modified version of the work of Petrucci et al in hot 18% HCl for 8 min, followed by repeated washing with distilled water, methanol and nitrogen flow drying.³⁰ A gold layer (≈ 100 nm) was deposited by sputtering with 5N gold with a current of 80 mA in Argon plasma with a Cressington 308R for 60 seconds on the Ti-etch foil to form the SERS active substrate.

Raman Spectroscopy

Raman spectra were recorded with a Renishaw Invia Reflex confocal Raman microscope. The excitation used for the Raman spectra was a 785 nm laser diode focused on the substrate with a 20x long working distance lens (Leica). The exposure time was varied to obtain the maximum intensity without saturation of the detector, the grating was an 1800 groves mm^{-1} with a spectral resolution of 1 cm^{-1} . All the measurements were done in an airtight Raman cell purchased from Redox.me model RAMAN ECFC. The Raman cell was coupled with a SP200 potentiostat from Bio-Logic. The working electrode was the SERS substrate, the counter electrode was a Pt wire and the reference was a Ag wire (0.319 V vs SHE). The Raman spectra were recorded after 10 seconds equilibrium while applying potential for the whole recording. Potential steps of 200 mV were applied to progressively oxidized the ferrocene from 0 V to 0.8 V vs Ag wire.

Physicochemical properties

Density and viscosity measurements were conducted simultaneously with an Anton-Paar DMA 5000M and Lovis 2000ME, which uses an oscillating U-tube principle for density and a rolling ball (falling sphere method) viscometer. The density and viscosity measurements were done at $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. and were obtained with a precision of $\pm 0.000001 \text{ g cm}^{-3}$ for the density and 4 significant digits for the viscosity. A gas-tight syringe was used to transfer the sample between the glovebox and the measurement apparatus.

Electrochemical measurements and kinetics parameters calculation

All electrochemical measurements were done in a three-electrode cell configuration using a SP300 potentiostat (BioLogic) equipped with an analog ramp generator to allow high-rate sampling (up to $1 \times 10^6 \text{ pts / s}$) at fast scan rates ($> 10 \text{ Vs}^{-1}$). A platinum (Pt) microelectrode (56 μm radius, BASinc) and a gold bead with the binary SAM, 95:5 $\text{C}_{12}\text{SH}:\text{FcC}_{12}\text{SH}$ were used as the working electrode, with Pt wires as counter and quasi-reference electrodes (CE and QRE). The potential of the platinum QRE was calibrated for each solution (different salt and water concentrations) with the ferrocenium/ferrocene redox couple.

The diffusion coefficient of Fc in solutions was determined by using the Shoup-Szabo fitting (eq.1-3) of the chronoamperometry curves. ³¹

$$I = -4nFDCr_0f(\tau) \quad \text{Eq.4.1}$$

$$f(\tau) = 0,7854 + 0,8863\tau^{-\frac{1}{2}} + 0,2146e^{-(0,7823\tau^{-1/2})} \quad \text{Eq.4.2}$$

$$\tau = \frac{4Dt}{r_0^2} \quad \text{Eq.4.3}$$

where D is the diffusion coefficient in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, t the time in s, r_0 the radius of the microelectrode, n the equivalent number of electrons exchanged, C the concentration of the redox species and F the Faraday constant. Typically, the potential was -0.3 V for 30 s for equilibrium followed by a step at 0.3 V and a -0.3 V for 10 seconds each.

The heterogeneous electron transfer rate (k^0) of ferrocene in solution was determined using cyclic voltammetry (CV) at scan rate spanning from 0.3 V s^{-1} to 70 V s^{-1} . The Nicholson-Shain semi-empirical equation (eq. 4) was used to determine the constant (k^0) for the ferrocene in solution

$$\Psi = \left(\frac{D_o}{D_r}\right)^{\frac{\alpha}{2}} k_0 \left(\frac{RT}{\pi D_o n \nu F}\right)^{1/2} \quad \text{Eq. 4.4}$$

where Ψ is the kinetic parameter and is tabulated versus the difference of potential of the oxidation and reduction peak (table S4.2), ν is the scan rate in V s^{-1} , D_x is the diffusion coefficient of the redox species in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, k^0 is the heterogeneous rate constant in cm s^{-1} , α is the charge transfer coefficient, R is the gas constant and T the temperature in K.

To obtain the heterogeneous electron transfer rate, Ψ was plotted vs. inverse root of scan rate and a linear fit was applied. k^0 was obtained from the slope of linear fit. Due to the high resistance of the concentrated solution, the ohmic overpotential correction was applied for the uncompensated resistance during the CV even if the ohmic drop was limited (<5 mV) with the use of a microelectrode. The values of D_O and D_R were obtained from the fitting of the DSPC curve with simulations generated by Polarographica, an open-source software for simulating and evaluating electroanalytical experiments that is available on GitHub.^{32, 33}

In the case of the Fc-bounded SAM system, kinetics parameters were obtained by the Laviron method. This method, derived specifically for surface-bounded redox species, is based on the Butler-Volmer approach. Laviron method is easy to be applied: the only experimental data required are the peak overpotential values ($E_{\text{peak}} - E^0$). Further explanations, principal equations and references can be found in the supporting information of reference.³⁴ The CVs of the Fc-SAM were recorded at increasing scan rates until the overpotential reaches 200 mV in the various concentrations of LiTFSI: ACN solutions. Equation 5 permits the calculation of k^0 . The slope, of the linear part of peak overpotential plotted in function of $\ln(v)$, is used to calculate the electron transfer coefficient, α (eq 6 and 7).

$$k^0 = \frac{\alpha nF}{RT} v_c = \frac{(1-\alpha)nF}{RT} v_a \quad \text{Eq. 4.5}$$

$$\text{slope}_{\text{anodic}} = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad \text{Eq. 4.6}$$

$$\text{slope}_{\text{cathodic}} = -\frac{RT}{\alpha nF} \quad \text{Eq. 4.7}$$

v_a and v_c represent the critical scan rates for the anodic and cathodic processes respectively. They are obtained by the extrapolation of the linear part for the anodic and cathodic parts of the overpotential vs $\ln(v)$ plot. The n , R and T symbols have their usual definitions.

4.2.4 Results and discussion

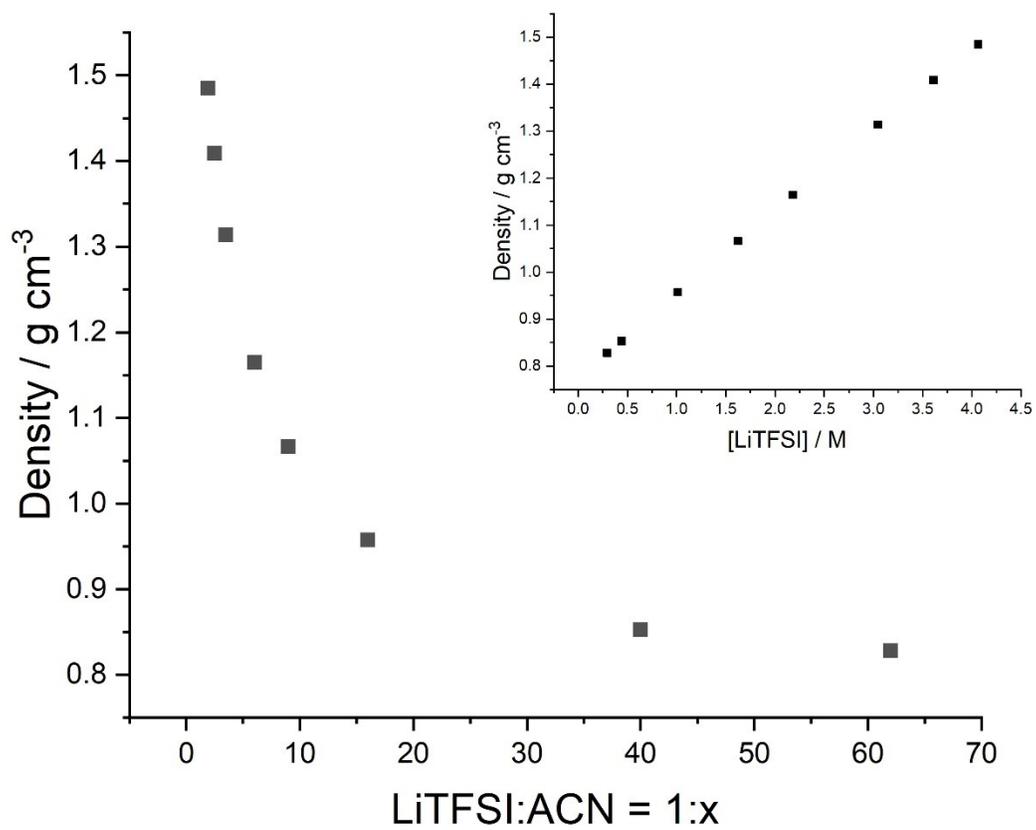
The objective of this work is to determine the impact of the structure of highly concentrated electrolytes on the electron transfer (ET) of the ferrocenium/ferrocene redox couple. The theoretical approaches to ET were developed in ideally diluted solutions where enough free solvent molecules are present to form the solvation sphere of the electroactive moieties, but, as mentioned in the introduction section, the molecular organization is very different in HCE. Our goal is therefore to determine if this organization affects heterogeneous ET. We began by assessing the physicochemical properties at various concentrations, to understand the diffusion of Fc in the electrolyte.

Physicochemical properties

Figure 4.1 shows the influence of the salt concentration on the physicochemical properties of the electrolytes. Both the density and the viscosity increase with the concentration. This increase is explained by the larger amounts of contact-ion pair (CIP) and aggregate (AGG) in solutions at higher concentrations. CIP are formed as a result of the interaction between a partially solvated Li^+ ions coordinated with a single TFSI⁻, while AGG are formed when a TFSI⁻ is bridging two partially solvated Li^+ ion complexes.^{3,25} In diluted solutions, the principal component of the mixture is the solvent, resulting in an efficient solvation of the cations and fewer

interactions between Li^+ and TFSI^- , providing lower viscosities and densities. Increasing the salt concentration to a point where not enough solvent molecules are present to satisfy the Li^+ ions solvation sphere results in the inclusion of TFSI^- in the and formation of larger complexes.^{5, 25, 35} The formation of CIP and AGG increases with the concentration thereby increasing viscosity and density. The cohesion in the system increases with the formation of Li-ACN-TFSI complex. In highly concentrated solutions where the solvent-to-salt molar ratio drops below 4, there are no more “free” molecules of solvent as evidence by several spectroscopic and computational studies. Such studies have shown that the solution adopts a 3D organisation with the Li-ACN-TFSI complex^{3, 5, 9, 25, 35} and this structure explains the exponential increase in viscosity and density at high salt concentration. The structure also impacts the transference number (τ_x) and diffusivity of the LiTFSI salt (Figure S4.1). The diffusivity of both the Li^+ and the TFSI^- decrease with the increase in salt concentration, which is expected and previously reported.^{3, 13} At higher concentration the TFSI^- is in the CIP and AGG decreasing is mobility in solution for the Li^+ the higher viscosity and larger solvation sphere decrease is mobility. The τ_{Li^+} increase with the salt concentration since the TFSI^- is immobile in the network of Li^+ - TFSI^- network and the Li^+ is hopping from one anion to another in the HCE thus the higher transference number at higher concentration of salt for the Li^+ .^{13, 14, 25, 36, 37} The ferrocene added in the electrolyte at 5 mM in each solution on Figure 4.1, does not affect the physicochemical properties of the sample as we already measured the density and viscosity of some electrolyte without the redox couple in a previous study of our group and the results are identical.²⁶

A



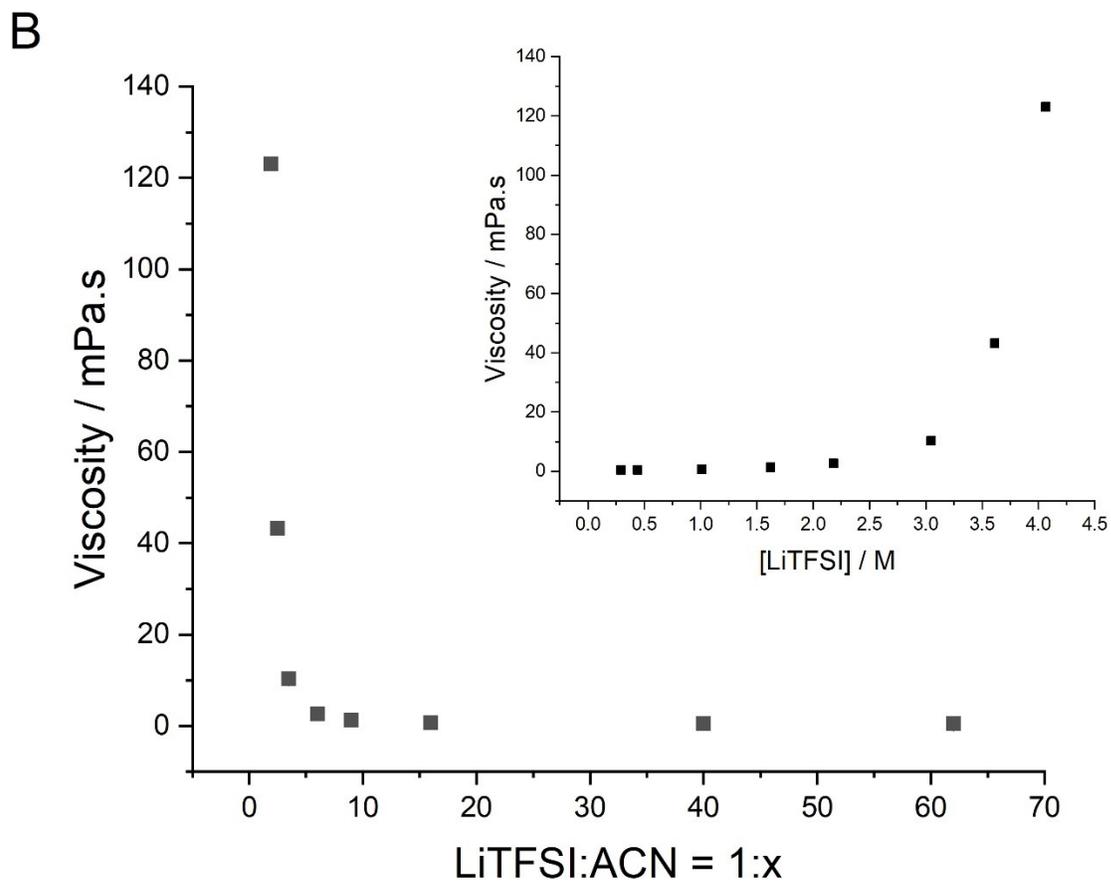
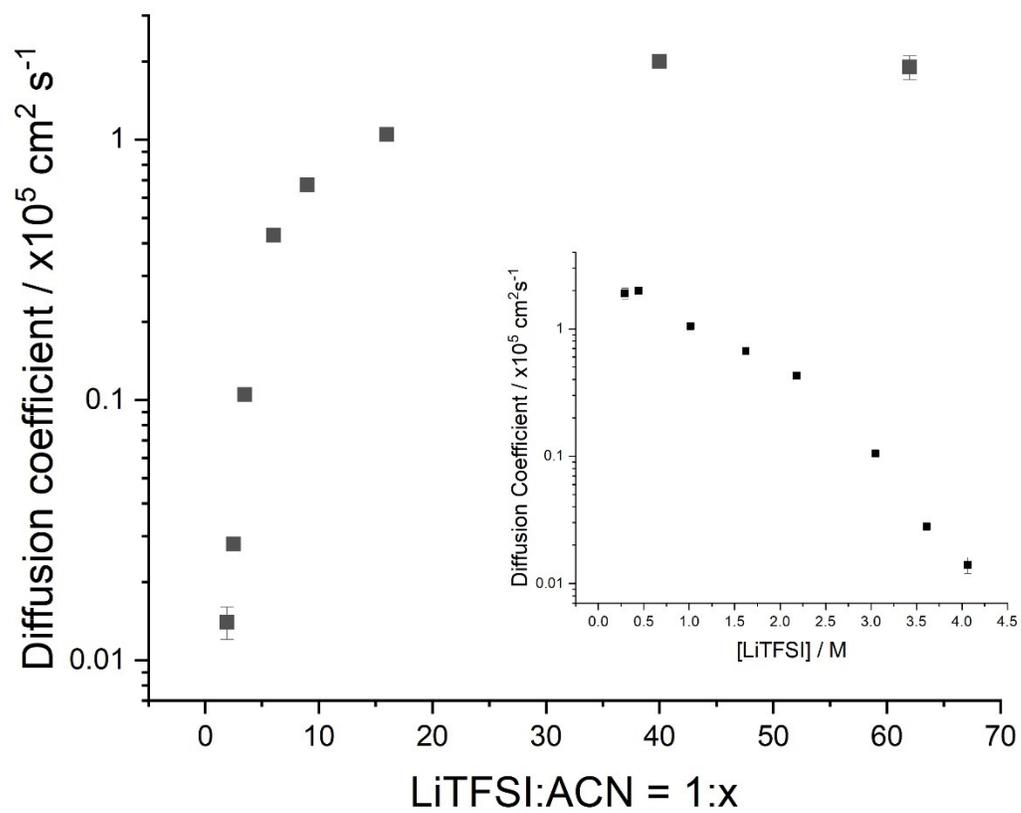


Figure 4.1 Impact of the concentration of LiTFSI on the physicochemical properties a) the density and b) the viscosity of a LiTFSI: ACN electrolyte. The error bars measured from triplicates are present but smaller than the data squares (both graphs).

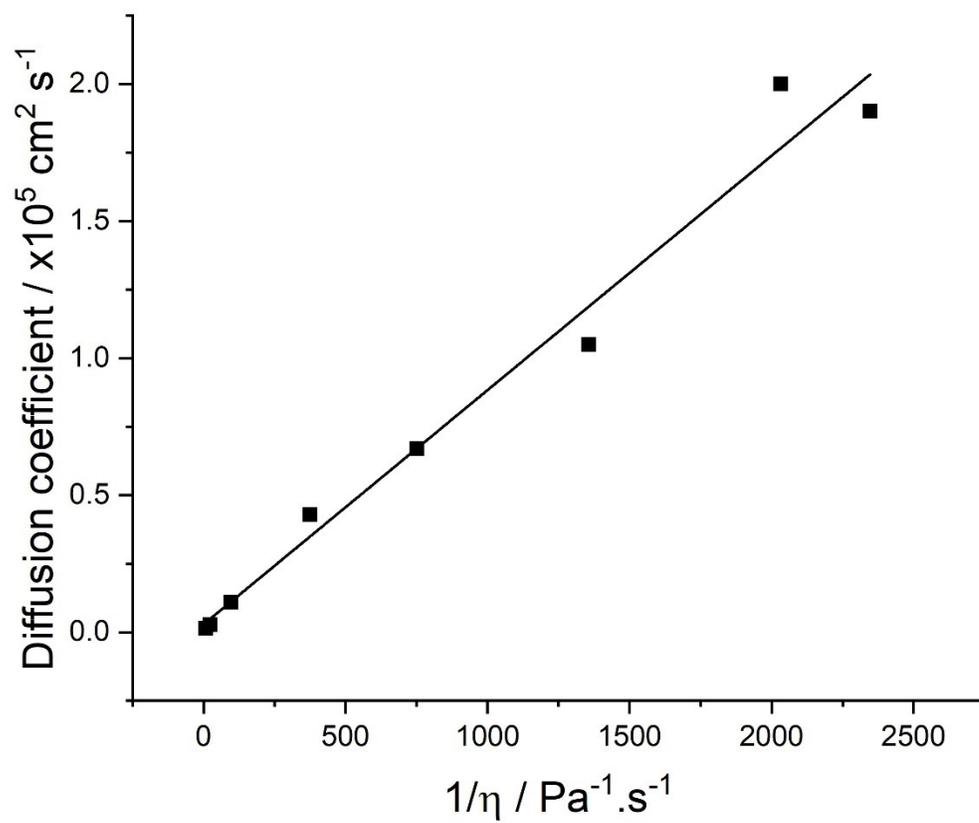
Electrochemical properties Ferrocene dissolved in LiTFSI:ACN HCE

The diffusion coefficient and heterogeneous electron transfer rate (k^0) of the ferrocenium/ferrocene couple were then determined in all solutions of LiTFSI: Acetonitrile to evaluate the possible interaction with Li-ACN-TFSI complexes found in HCE. Amongst the multiple methods used to determine the diffusion of a redox couple, chronoamperometry with the Shoup-Szabo fitting is an appropriate selection for viscous media such as ionic liquids and HCE and allows to determine the diffusion coefficient with a precision below 1%.^{31, 38-40} The diffusion coefficients obtained this way are shown as a function of the electrolyte composition in Figure 4.2 while a typical chronoamperogram and the fit used to determine diffusivity (Eq. 4.1-4.3 above) are presented in Figure S4.2 of the Supporting Information.

A



B



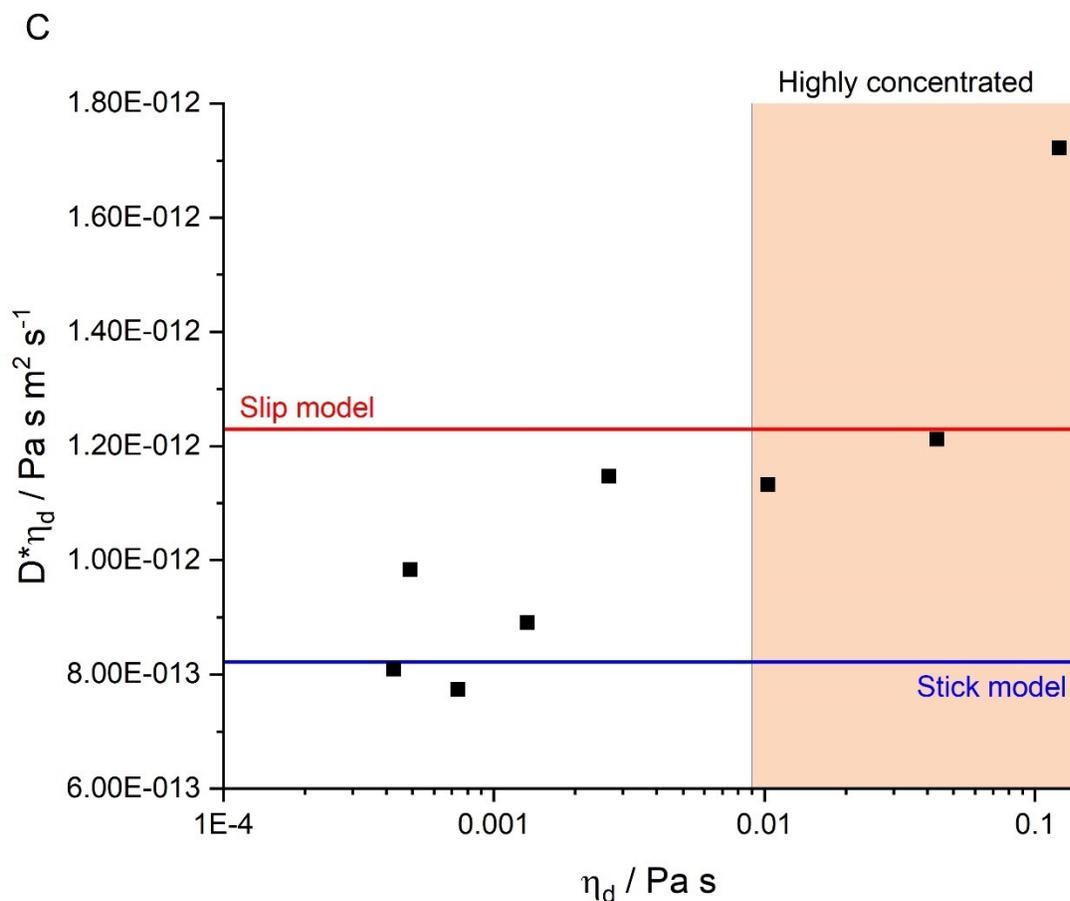


Figure 4.2 Impact of the concentration of LiTFSI on the electrochemical properties a) the diffusion coefficient, b) Stokes-Einstein relation with the experimental data and c) the product of $D^*\eta_d$ vs η_d for the data shown in B. The upper red line and bottom blue line represent the predicted values using Eq 4.5 for the slip and stick model respectively. The error bars are measured from triplicates (both graphs).

Ferrocene in the conventional electrolyte (1:62 LiTFSI: ACN molar ratio, or 0.3 M concentration) presents a diffusion coefficient of $1.9 \pm 0.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ which corresponds to values found in the literature for similar solutions ($2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ⁴¹). The diffusion decreases rapidly when the concentration approaches the highly concentrated region as a result of the formation of CIP and AGG complexes which increases viscosity (see Figure 4.1). The diffusion

coefficient of Fc is plotted against fluidity in Figure 4.2B. The linear trend over the whole concentration range suggests that the increase in viscosity is mainly responsible and that the HCE does not form any associated complexes with the neutral Fc, which would not have been present in diluted solutions. Bard et al. did similar study where they added sucrose in a series of diluted solutions to look at the impact of the increasing viscosity of the solution on the diffusion coefficient of the Fc.⁴² The apparent radius of Fc taken as a solid sphere can be calculated by the Stokes-Einstein (S-E) relation (Eq. 4.8).

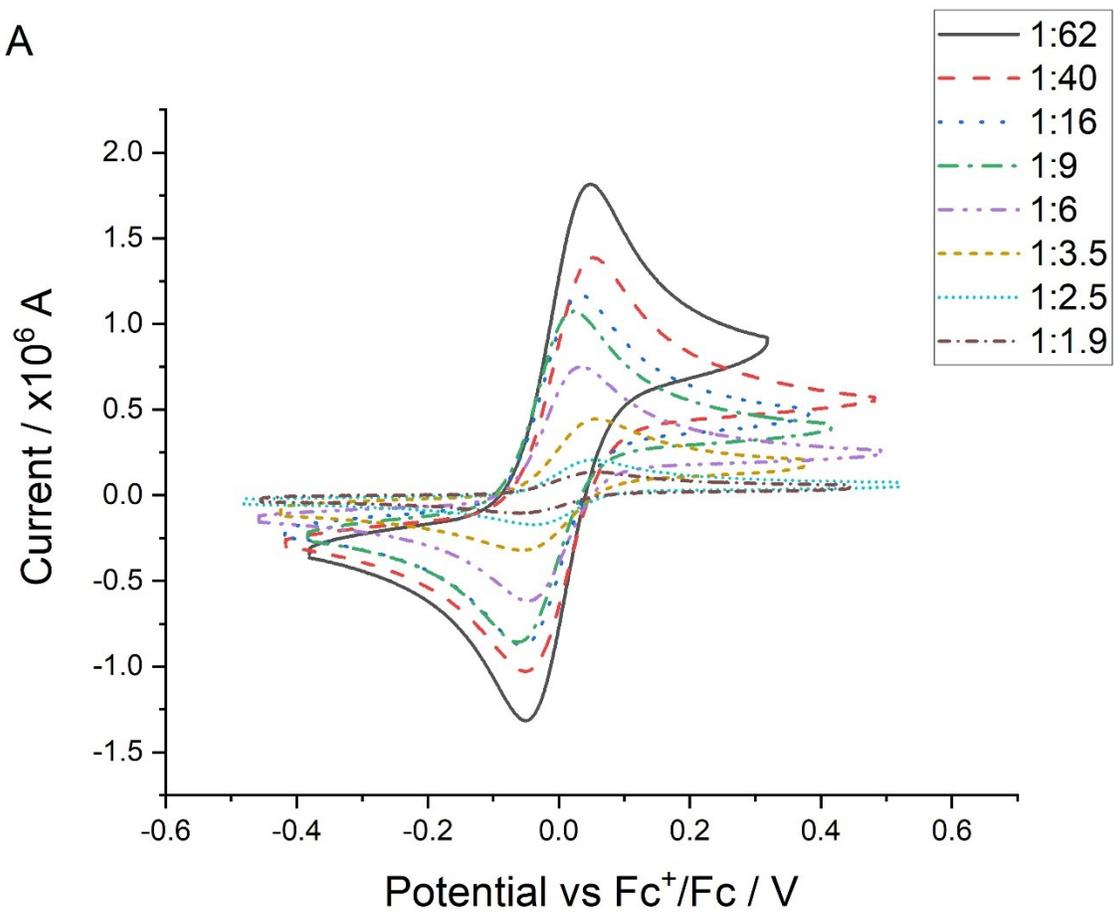
$$D = \frac{k_b T}{c \pi \eta_d r_{solv}} \quad \text{Eq. 4.8}$$

where D is the diffusion coefficient in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, η_d is the dynamic viscosity of the medium ($\text{Pa}\cdot\text{s}$), r_{solv} is the solvated radius of the species (m), k_b and T are the Boltzmann constant and temperature in K. The constant c can take the value of 4 if the Stokes law is applied to a "perfect slip" model or 6 if a "perfect stick" model is applied. The values of r_{solv} obtained were 4.2 \AA ($c = 4$) and 2.8 \AA ($c = 6$) using the slope of the Figure 4.2B. The latter is much closer to that measured by X-ray diffraction for Fc in its solid state (2.7 \AA),⁴³ suggesting a stick model. This result is not surprising due to the larger size of Fc relative to that of the solvent. For comparison, the diffusion of Fc in ionic liquids was shown to be better described using the "perfect slip" model where the size of both solute and solvent are comparable.⁴⁴ Looking at the individual concentrations (Figure 4.2C), the dilute solution ($<2.0 \text{ M}$) follows the stick model, but in the HCE, the result are closer to the slip model with a shift between both models occurring around 1: 6 LiTFSI: ACN (2.2 M). The shift from one model to the other is not surprising since the size of the solvating complexes increases in HCE meaning the slip model is more appropriate to describe the system at high

concentration. The HCE are closer to the result found with the Fc dissolved in IL since the size of ILs are similar to the size of the Fc.⁴⁴ Previous work from Dryfe et al. have shown a shift from the slip model for the dilute (<10 M) to the stick model in highly concentrated aqueous electrolyte.⁴⁵ The system they studied was a water-in-salt electrolyte with KF as the salt. They reported that Stokes-Einstein in HCE does not apply perfectly to highly viscous solution such as HCE and IL. Our results also support this claim, the radius found with S-E for the highest concentration of salt is smaller than the radius found by XRD for the solid Fc (2.7 Å XRD vs 1.9 Å S-E). This discrepancy shows that Stokes-Einstein does not apply in those highly viscous electrolytes.

Figure 4.3 shows the CV obtained at the platinum microelectrode at a scan rate of 10 V s^{-1} for the various salt concentrations. Scan rates below 1 V s^{-1} yielded ΔE_p in the range of 70-75 mV. The voltammograms are typical for a diffusion-controlled process and highly reversible except for the most concentration solution (1:1.9 molar ratio). This voltammogram (Figure 4.3B) shows a clear difference in the slope in the kinetic portion of the curve before the peak, with the slope for the oxidation process being steeper than for the reduction. This asymmetry of the curve suggests more difficult ET for the ferrocenium reduction. This phenomenon will have to be studied further but likely originates from strong ion pairing of the ferrocenium with TFSI⁻ or its complexes found in the HCE (see above).

A



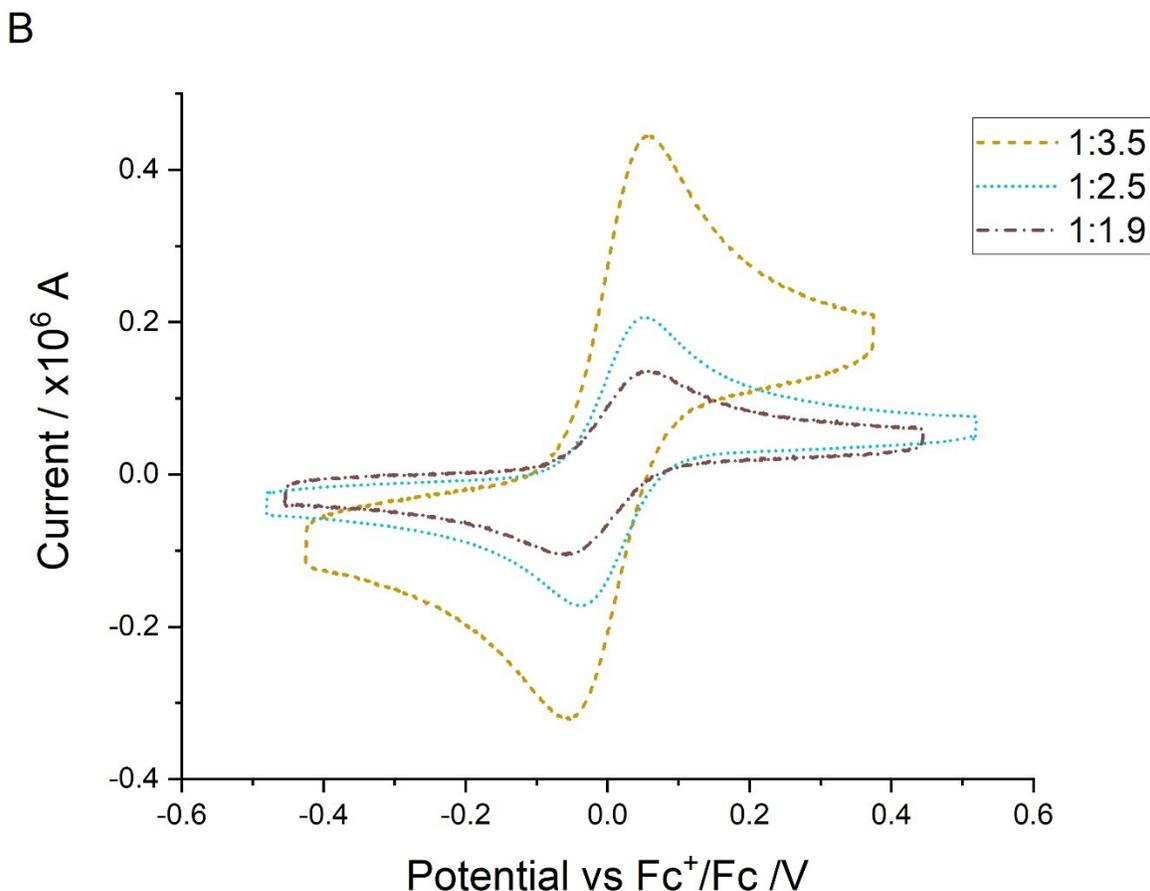


Figure 4.3 Cyclic voltammograms of 5 mM ferrocene in solutions of LiTFSI in acetonitrile at different concentrations. All curves were recorded at 10 V s^{-1} at a platinum microelectrode. Panel b) shows the two most concentrated solutions (HCE) on an enlarged scale.

For the determination of the k^0 , we used scan rates from 5 to 70 V s^{-1} and the Nicholson-Shain approach (N-S). The CVs at various scan rates are available in the Supporting Information (Figures S4.3 to S4.7), along with the various parameters used for the analysis (Table S4.3). All rate constants were obtained from measurements on three different solutions to account for variations in the preparation of the electrolytes. Figure 4.4A shows the impact of the LiTFSI concentration on the heterogeneous electron transfer rate constant. In the region of more diluted solutions (below 1:9 LiTFSI: ACN molar ratio, or 1.6 M), the k^0 values remain essentially constant.

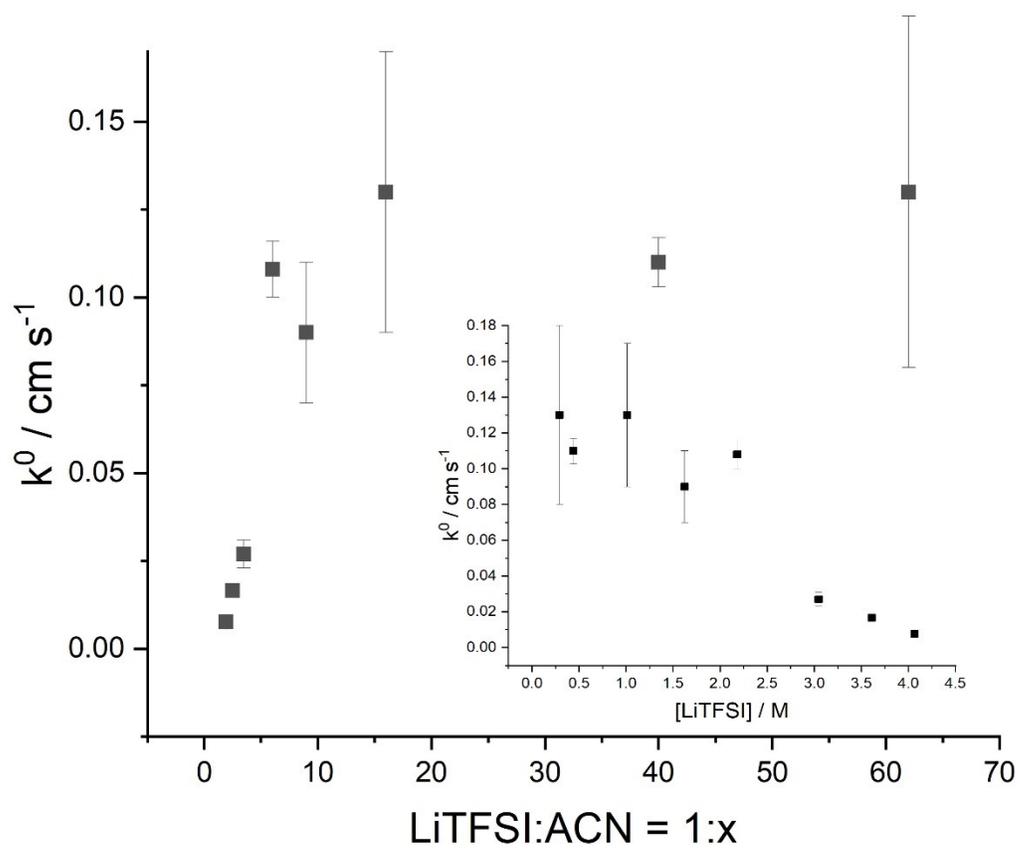
In the conventional 0.3 M electrolyte, $0.13 \pm 0.04 \text{ cm s}^{-1}$ was obtained, in good agreement with the literature. The rate constants for ferrocene in acetonitrile have been reported between 0.02 and 220 cm s^{-1} ,^{41, 46} but the review by Fawcett and Opallo⁴⁶ reasonably rejected the very small and very large values. The large variation in k^0 values is attributed to the methods used for their determination and variations in the experimental conditions, and errors on the mean value are often large. The values generally accepted in conventional electrolyte would be between 0.95 and 2.5 cm/s with an error up to 50%, which validate the reliability of our measurements. To further verify the validity of the k^0 values obtained by N-S, simulations were carried out to match the experimental data. Both sets of data were very close, with differences well-below the uncertainty attributed to the solution preparation procedures. The comparison of the rate constants obtained by simulation and N-S are found in Supporting Information (Table S4.2). The plot in Figure 4.4A therefore shows that the k^0 values obtained at high concentrations are significantly lower than for the more diluted electrolytes, even when considering the uncertainty calculated from triplicates.

The k^0 decrease observed could be due to several factors that arise from the increase in salt concentration. The first, most obvious one is the increase in viscosity. Bond, Zhang et al. evaluated the electron transfer of ferrocene in a series of ionic liquids with viscosities ranging from 21 to 610 mPa.s.⁴⁴ The treatment detailed in their paper is based on Marcus theory of electron transfer which predicts a linear relationship between $\ln(k^0)$ and $\ln(\eta_d)$ with a slope of -1 for an adiabatic ET with predominant outer-shell (solvent reorganisation) mechanism. For this relationship to hold, the assumption must be made that the different electrolytes will have no differences in molar volumes and permittivities, or that the differences will either be small or will

cancel each other. This dependency was demonstrated for the 14 ionic liquids and even extrapolated to a conventional solution (tetrabutylammonium perchlorate in ACN) with very good agreement. Figure 4.4B shows that, the case of LiTFSI: ACN HCE, $\ln(k^0)$ is not linear with $\ln(\eta)$ and that a slope of about -0.6 is obtained when fitting the 4 data points with the greatest change in viscosity, the diluted solutions have similar viscosity has presented in the Figure 4.1B. This finding suggests that viscosity is not the only factor influencing ET in highly concentrated electrolytes and that solvent dynamics might have a significant contribution as suggested from Bard et al.⁴² Their results, obtained with ferrocene in DMSO (0.5 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate) where the viscosity was adjusted with an inert additive were in fact much closer to ours (they obtained a slope of -0.7) than the expected slope of -1.⁴² Solvent dynamics was also stated as a possibility in the Bond and Zhang treatment which requires that the longitudinal relaxation time of the solvent, determined by its molar volume and the ratio of high-frequency and static permittivities, remains constant.⁴⁴ This condition, while shown to be true for the different ionic liquids studied in ⁴⁴, is unlikely to hold in the present case due to the significant differences in salt concentration between the solutions. The molar volume, calculated from the densities, varies from 54.2 to 84.8 cm³ mol⁻¹ going from 1:62 to 1:1.9 molar ratio. The permittivities for LiTFSI: ACN solutions at the concentrations studied here are however unknown at the moment and will have to be measured. If, as suggested by current models, the solvent molecules are all strongly associated to the ions by forming a network without "free" solvent, a significant decrease in permittivity is expected as the solvent molecules, strongly interacting with the Li⁺, will have less freedom to reorient along an electric field. Models are available to account for the decrease in polarizability of solvent molecules in the first solvation sphere of ions

(dielectric saturation) but was applied to moderate concentrations, with the exception of an aqueous solution of LiCl up to 1:4 molar ratio.⁴⁷ Nevertheless, in order to eliminate any possible complication originating from the transport of Fc and Fc⁺ we evaluated the electrochemical response of an electroactive ferrocene-terminated SAM. This tethered redox mediator removes all contributions of the interface and the diffusion of the redox species to highlight the impact of the media and ion pairing on the electrochemical behavior in HCE.

A



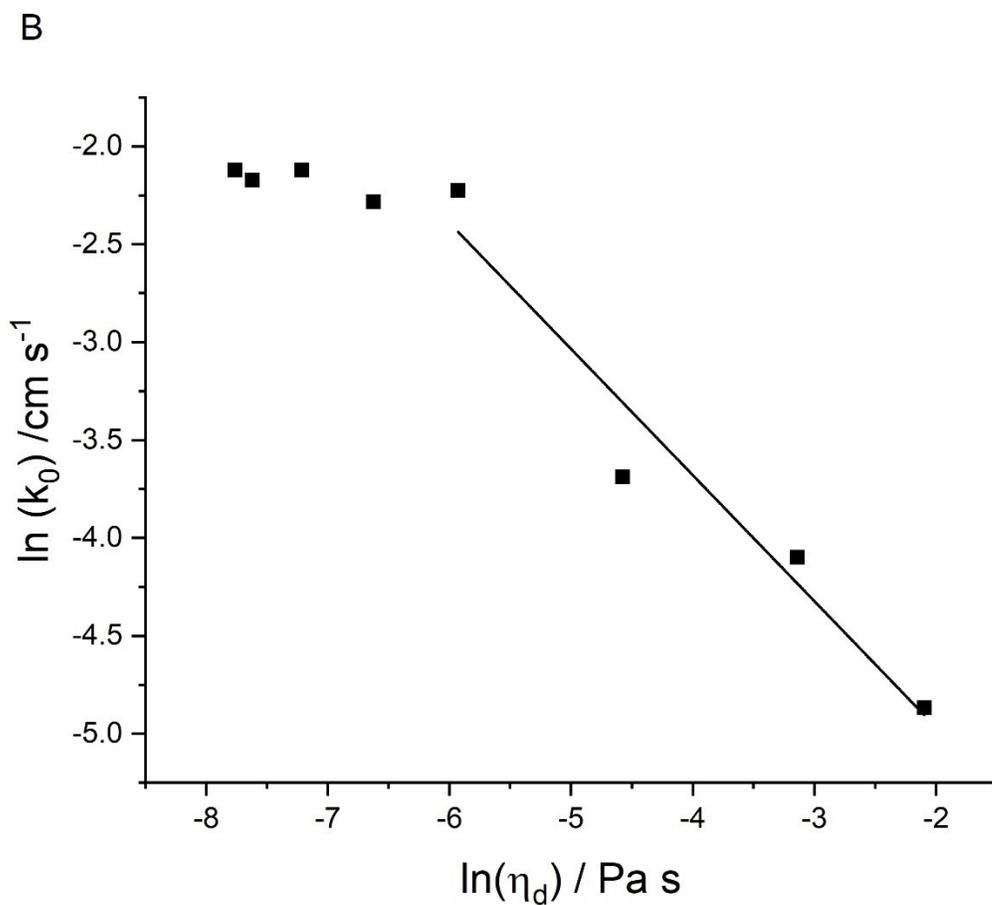


Figure 4.4 a) Impact of the concentration of LiTFSI on the heterogeneous electron transfer rate constant (k^0) of the Fc^+/Fc redox couple and b) $\ln(k^0)$ versus $\ln(\eta_d)$. The error bars for the two highest concentrations in a) are too small to be visible.

Fc-terminated SAM in LiTFSI: ACN HCE

To further study the impact of the medium on the heterogeneous electron transfer rate, we considered the case where the ferrocene molecule is chemisorbed at the working electrode as self-assembled monolayers. Using this approach allows neglecting the diffusion component of the redox mediator allows calculating both k_0 for the Fc^+/Fc redox couple and the transfer coefficient (α).

The electrochemistry of SAM-bound ferrocenes depicts a near-ideal reversible behavior in the case where the counter anion, available to stabilize the Fc^+ , is poorly hydrated (i.e. hydrophobic) such as PF_6^- , ClO_4^- or BF_4^- .⁴⁸ A study by Wong et al. showed that the TFSI^- can also pair to the electrogenerated Fc^+ upon oxidation of the Fc .⁴⁹ With an effective ionic radius of 0.33 nm, TFSI^- is slightly larger than the commonly used perchlorate anion (0.225 to 0.240 nm) therefore some steric constraint could lead to lower ion-pairing thus lower conversion to Fc^+ .⁵⁰ Wong et al. showed that only 70% of the Fc groups available were oxidized in a single-component (non-diluted) SAM as a consequence of the steric hindrance between the Fc groups and TFSI^- and the conversion was complete with the usual perchlorate and the PF_6^- anions (both being smaller than the TFSI^-). Their results show the bulkier $\text{Fc}^+-\text{TFSI}^-$ ion pair complex form a thicker SAM vs. the $\text{Fc}^+-\text{PF}_6^-$ meaning the ion pair complex with the TFSI^- adopt a different structure/size than the ion pair with the PF_6^- .⁴⁹ To avoid steric hindrance and ensure the oxidation of all Fc centers in the SAM, we used a diluted monolayer in which the electroactive FcC_{12}SH are diluted by the equivalent $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{SH}$ thiols. Figure 4.5 shows cyclic voltammograms of the diluted Fc -SAM adsorbed on a gold bead electrode. All curves were recorded at 50 mV s^{-1} in various molar ratio at the LiTFSI : ACN electrolytes. The voltammograms are typical for adsorbed redox species on an electrode with

near-zero interaction between the electroactive groups with a $\Delta E \approx 0$ mV between the oxidation and reduction peak, as expected for dilute Fc-modified alkane thiols. All electrolytes gave voltametric traces with Gaussian-type redox peaks which are typical of a surface-confined process with non-interacting redox centers. The slight tailing observed in the anodic cycle on the CV acquired with the 1:1.9 solution can be explained from the slower diffusion of the TFSI⁻ in the HCE. These CVs were acquired with the same bead electrode and variations in the peak current do not display any trend with the electrolyte composition. The variation therefore comes from the difference in the immersion level of the electrodes in the electrolyte, which was not controlled precisely. Using the most diluted electrolyte, we calculated a charge of $2.2 \pm 0.4 \mu\text{C cm}^{-2}$ corresponding to a surface concentration of $3.2 \pm 0.4 \times 10^{-11} \text{ mole}\cdot\text{cm}^{-2}$ which correspond to about 10% of the Fc-SAM on the surface of the gold bead. This is slightly higher than the expected surface concentration of 5% that we aimed for a diluted binary SAM, but still diluted enough to avoid any electronic repulsion between the ferrocenium redox moieties.

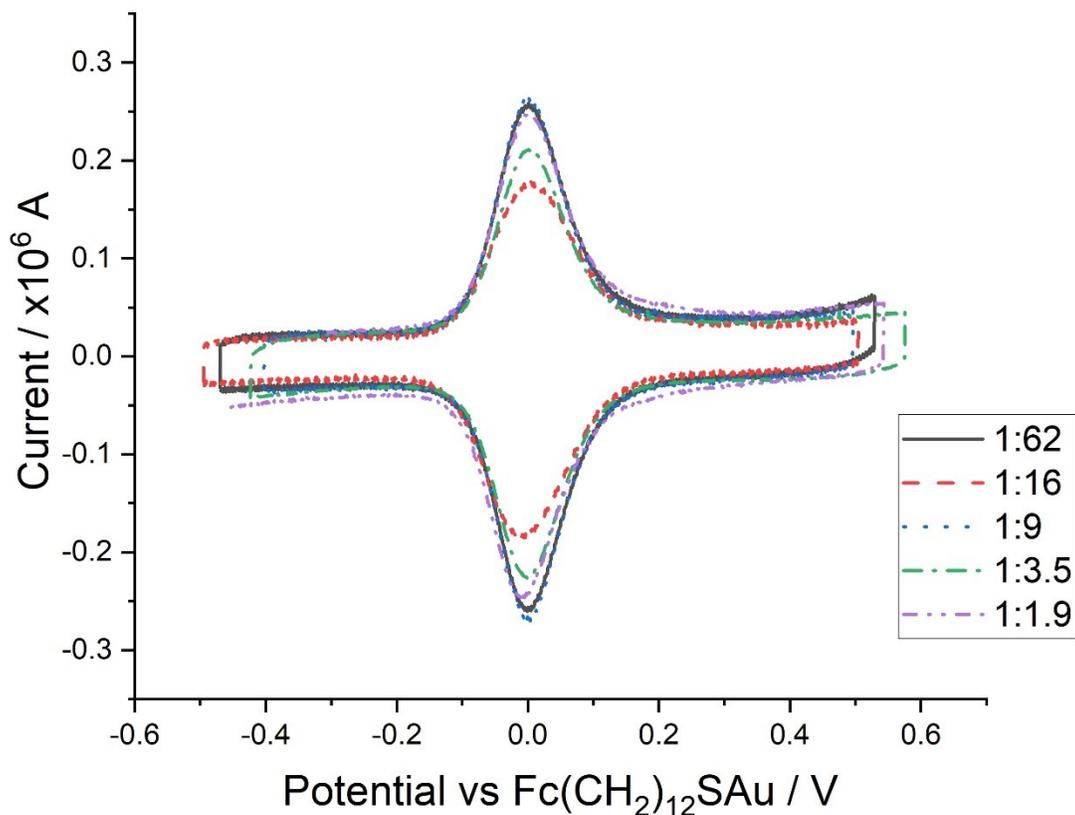


Figure 4.5 Cyclic voltammograms of binary SAMs of $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}/\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{SAu}$ in LiTFSI:ACN solutions at different molar ratios. All curves were recorded at 50 mV s^{-1} at a gold bead electrode.

The CVs recorded at different scan rates are available in the supporting information for the various concentration (Figures S4.14-S4.18) with the Laviron plot used to determine the k^0 at each concentration (Figures S4.9-S4.13). The electrolyte composition considered with this system are the ones employed previously with the dissolved Fc case presented above.

Figure 4.6A shows the impact of the LiTFSI concentration on the heterogeneous electron transfer rate constant for the FcC_{12}SH redox active SAM. The k^0 values for the oxidation reaction

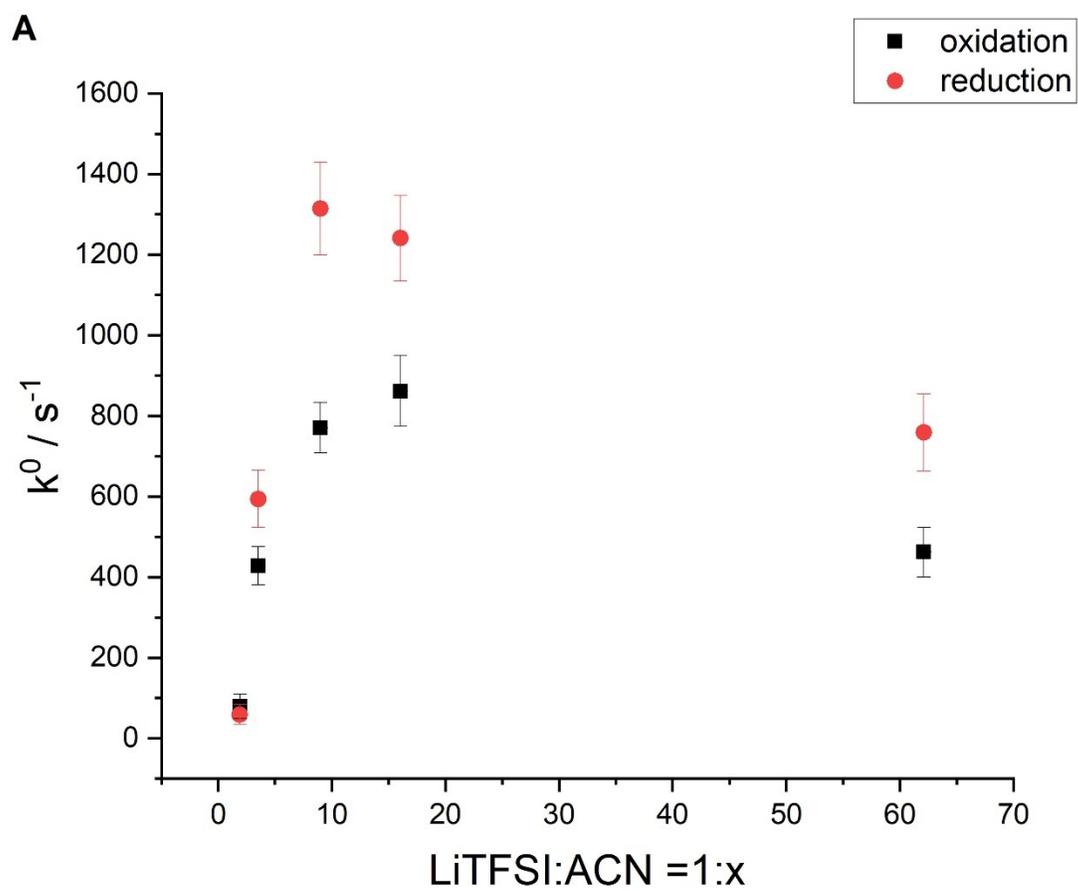
obtained with the 1:62 and 1:16 LiTFSI: ACN, 460 and 860 s^{-1} , respectively, are in the same order of magnitude of the values obtained in a more classical electrolyte of 1 M NaClO_4 in water which was measured at about 650 s^{-1} .⁵¹ The slight difference may be explained by the method used, the higher conductivity of the aqueous electrolyte or differences in ion pairing between perchlorate and TFSI⁻. Electronic transfer kinetics for the oxidation of Fc to Fc^+ strongly depends on the ion-pairing ability of the electrolyte.²⁸ Regardless, the similarity in k^0 between both systems shows that the organic electrolyte can wet efficiently the SAM and allow sufficient ion transport to the ferrocenium units.^{52, 53}

Figure 4.6B shows the impact of the salt concentration on the transfer coefficient values for the Fc^+/Fc couple electron transfer. The transfer coefficient remains mostly unchanged with the increase of the salt concentration at approximately 0.65 and 0.37 for the oxidation and reduction respectively. Our result suggest that the kinetics of the redox process is shifted toward the reduction reaction as the CVs in the supporting information and the CVs of the Fc in solution have shown the reduction peak is sharper for the Fc in solution and the overpotential for the Fc-SAM is lower for the reduction. These results indicate an easier reduction of the ferrocenium to the ferrocene at all concentration in the LiTFSI: ACN electrolyte except for the highest concentration. In the dilute electrolyte up to 1:3.5 LiTFSI: ACN, the k^0 for the reduction of the ferrocenium is higher than the k^0 for the ferrocene oxidation. In the HCE, both the k^0 of the oxidation and reduction are close, but the electron transfer for the reduction is slower than the oxidation, an inversion of the trend seen in the dilute electrolytes where the reduction was faster than the oxidation. The kinetics of the reduction to Fc and the oxidation to Fc^+ are more similar in the highest concentration of salt compared to the difference between the oxidation and

reduction in the diluted electrolyte. This phenomenon is also observed with the CV of the Fc in solution in the same 1:1.9 LiTFSI: ACN electrolyte, the slope of the kinetic portion of the curve is steeper for the oxidation than the reduction meaning that the reduction become more difficult in the most concentrated electrolytes.

Comparing Figure 4.6A and Figure 4.4A shows that the electrolyte concentration has a similar effect on the rate constant for both the Fc in solution and immobilized as a SAM on the electrode surface. In both cases a sharp decrease in k^0 is observed when nearing the highly concentrated region (3.5 LiTFSI: 1 ACN). The curve obtained for the Fc-terminated SAMs shows a clear maximum in k^0 at a molar ratio of 1:16 LiTFSI: ACN, which corresponds to the maximum conductivity of the solution. The conductivity curves for the LiTFSI: ACN electrolyte, previously reported in the work of Henderson and al.,¹³ reach a maximum around 1 M corresponding to a molar ratio of 1:16, at which point the ion pairing appears to be the fastest.^{13, 24} After the maximum, in the Figure 4.6A, the k^0 decreases with the molar ratio. The Figure S4.1A show the evolution of the diffusivity of the ions (Li^+ and TFSI^-) in the electrolyte with the increase in salt concentration. The diffusivity decrease is explained with the high amount of CIP and AGG in the electrolyte with the increase in salt concentration, limiting the free anion to diffuse and form ion pair with the ferrocenium. In the HCE, all anions are in CIP and AGG and, since those structure are larger than the free anion, the diffusion is slower. The transference number of the TFSI^- also decreases with the increase of salt concentration, as previously reported, from 0.50 to 0.43 in the diluted electrolyte and the HCE respectively.^{24, 37} (Figure S4.1B) Since the limiting step in the oxidation of ferrocene terminated SAM is the ion pairing, the slower mobility of the TFSI^- from the formation of complexes (CIP and AGG) may hinder the kinetics of the electron transfer.

Diluted SAM are less affected by the increase of the size of the anion complex in HCE, and since there is only 10% Fc-SAM is chemisorbed at the surface, the Fc are well dispersed which prevents the blocking of some Fc end groups at the surface.^{49, 54} Figure S4.19 shows that the most diluted electrolyte and the HCE have similar charge density with a only a slight decrease at the two higher concentrations of 1: 3.5 and 1: 1.9. The decrease of the charge with the scan rate is very limited (90% of the charge at 100 mV/s is obtained at 500 V/s, indicating that the ion-pairing is still fast and not a limitation for the electron transfers kinetic. The slower kinetics are probably explained from the higher reorganization energy to remove the TFSI⁻ from the complexes CIP and AGG or the pairing of these complexes found at higher concentrations (1:3.5 and 1:1.9 LiTFSI: ACN) with the Fc⁺.



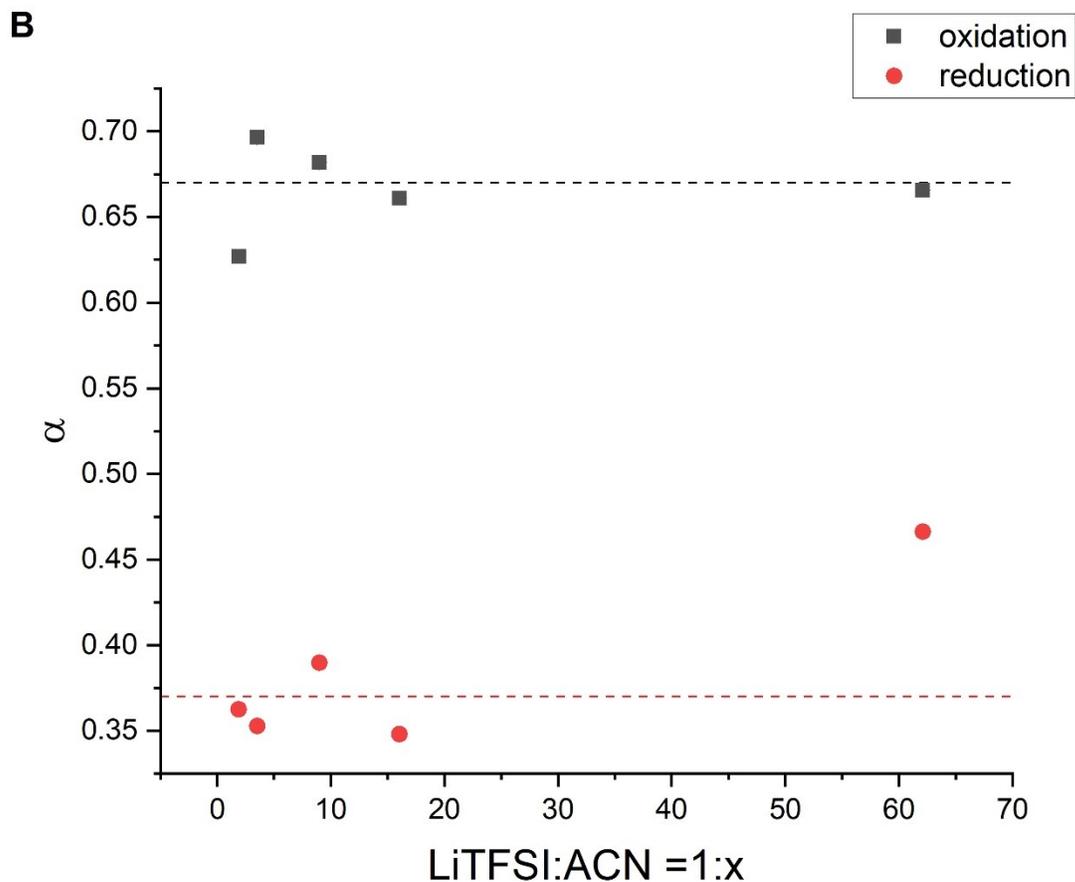


Figure 4.6 Impact of the concentration of LiTFSI a) on the heterogeneous electron transfer rate constant (k^0) and b) on the transfer coefficient of the Fc⁺/Fc redox SAM. The error bar in b) are smaller than the dot.

We compare the heterogeneous electron transfer rate of the Fc-SAM and the Fc in solution by applying the Marcus theory for an ET as we did for the Fc in solution. Figure 4.7 shows the same relationship of the $\ln(k^0)$ vs $\ln(\eta_d)$ for the Fc-SAM. The most dilute solution does not follow the linear relationship expected as it is the case with the Fc in solution. The other four concentrations follow the linear relationship expected. The slope is -0.5 for the SAM and -0.6 for the Fc in solution. In both cases, they do not follow the expected slope of -1 for an adiabatic ET. The results with the SAM confirm results seen with the Fc in solution the reduction is faster in the

diluted electrolyte and in the highest salt concentration there is an inversion the reduction is more difficult. The increase in viscosity is not the only factor impacting the electron transfer in HCE. The slope of -1 predicted from the $\ln(k^0)$ vs. $\ln(\eta_d)$ for Marcus theory for an adiabatic outer sphere ET is for electrolyte with constant molar volume and permittivities. In our case, the theory highlighted that all three parameters the viscosity, the molar volume and the permittivities vary with the increase in salt concentration.

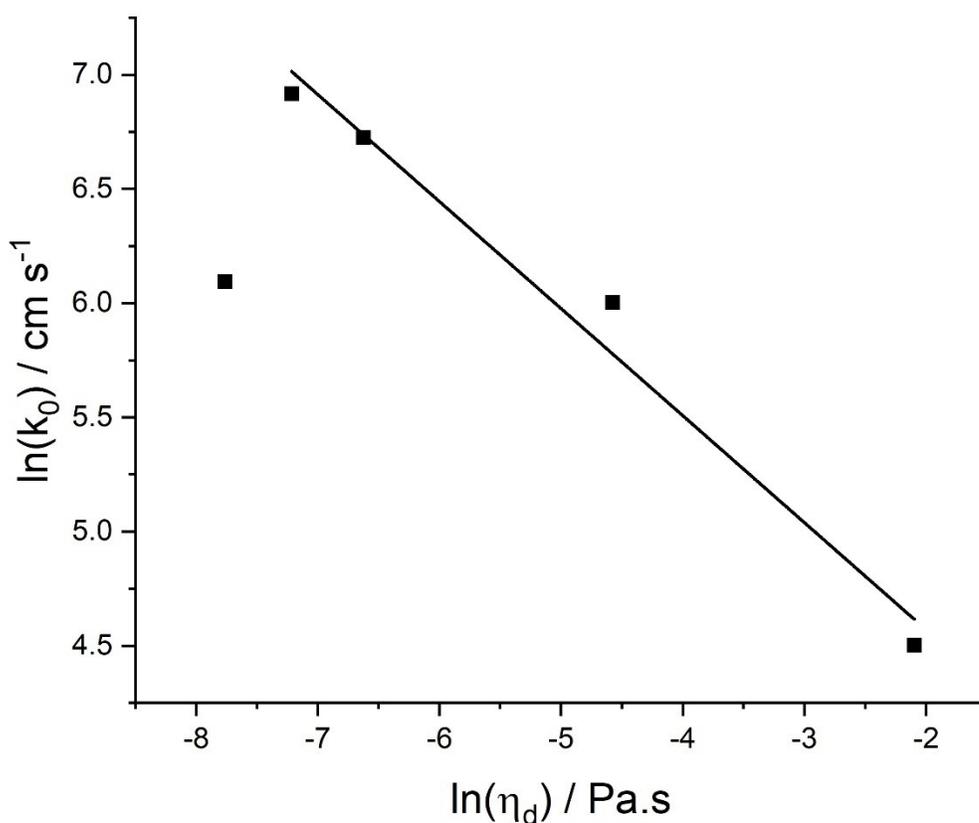


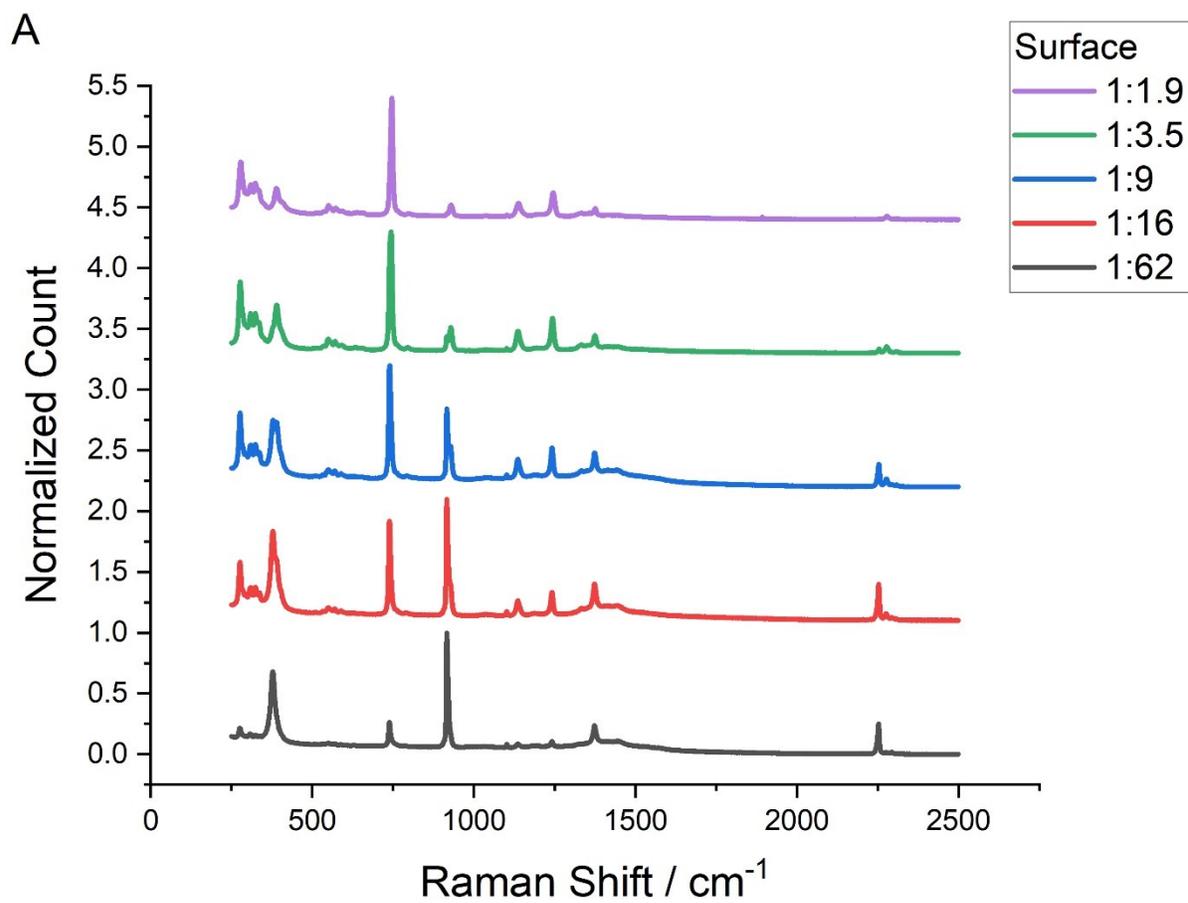
Figure 4.7 Impact of the viscosity on the electron transfer rate for the diluted Ferrocene SAM using the Marcus theory of electron transfer for an adiabatic outer sphere electron transfer.

Electrochemical Coupled SERS Analysis of the Dissolved Fc⁺/Fc

So far, the observations made on the electron transfer of Fc in HCE (see above) suggest a difference in the immediate environment of the electroactive species between low and high salt concentrations. While the solvation of Fc, being a neutral molecule, does not appear to be greatly influenced by the salt concentration, the oxidized ferrocenium is likely to have strong interaction with counter-ions. A difference in the solvation sphere of Fc⁺ is therefore expected as the salt concentration increases to the highly concentrated region where CIP and AGG are becoming dominant. We turned to Raman spectroscopy to evaluate this hypothesis. Raman spectroscopy was instrumental in developing the current knowledge on the structure of HCE, by associating the displacement of Raman shift of the vibration or the widening of the peak with the formation CIP and AGG.^{3, 25, 35, 37} The interaction of the ACN or TFSI⁻ with the Li⁺ harden the vibration, for the ACN, it is the nitrile stretching that is affected most by the interaction between the CN and the Li⁺ and for the TFSI⁻ the interaction between the oxygen of the SO₂ with the Li⁺ strengthen the S-N-S bending. This stiffening of the vibration is seen in the Raman spectrum with a shift of the band to higher wavenumbers, both vibration free and solvating the Li⁺ are seen in the Raman spectrum and the ratio of relative intensity develop the knowledge on the structure of HCE.

Here, we applied a similar approach but by focussing on the vibration bands specific to Fc and Fc⁺ to probe for changes in the cyclopentadienyl ring breathing which would be indicative of strong interaction with the media. We used both Raman spectroscopy in solution of Fc or Fc⁺ and well as Surface Enhanced Raman Spectroscopy coupled with electrochemistry (EC-SERS) to generate the ferrocenium from the ferrocene and to evaluate the evolution of spectral band in-situ as a function of the potential applied.

Figure 4.8 shows the full Raman spectra of each salt concentration in the bulk (A) and on the electrode surface (B). The spectra are similar with the position and relative intensity of the characteristic peaks of the systems present CN stretching of ACN at 2250 cm^{-1} , S-N-S bending of TFSI at 745 cm^{-1} and the ring breathing of the Fc at 1100 cm^{-1} . The Fc peak is not visible in this Raman survey spectra due to the low concentration of Fc versus the concentration of LiTFSI and ACN (10 mM Fc vs $>0.3\text{ M}$ LiTFSI). The increase in concentration changes the relative intensity of the ACN and TFSI⁻ by increasing the salt concentration the intensity of the S-N-S bending peak increase and the CN stretching of the ACN decreases. There is also a displacement of the peaks to higher wavenumber with the increase of salt concentration caused by the interaction between the Li⁺ with the ACN with the lack of free molecules of solvent and the TFSI⁻ with the formation of CIP and AGG. To really look at those displacements we use high resolution spectra of those specific vibrations.



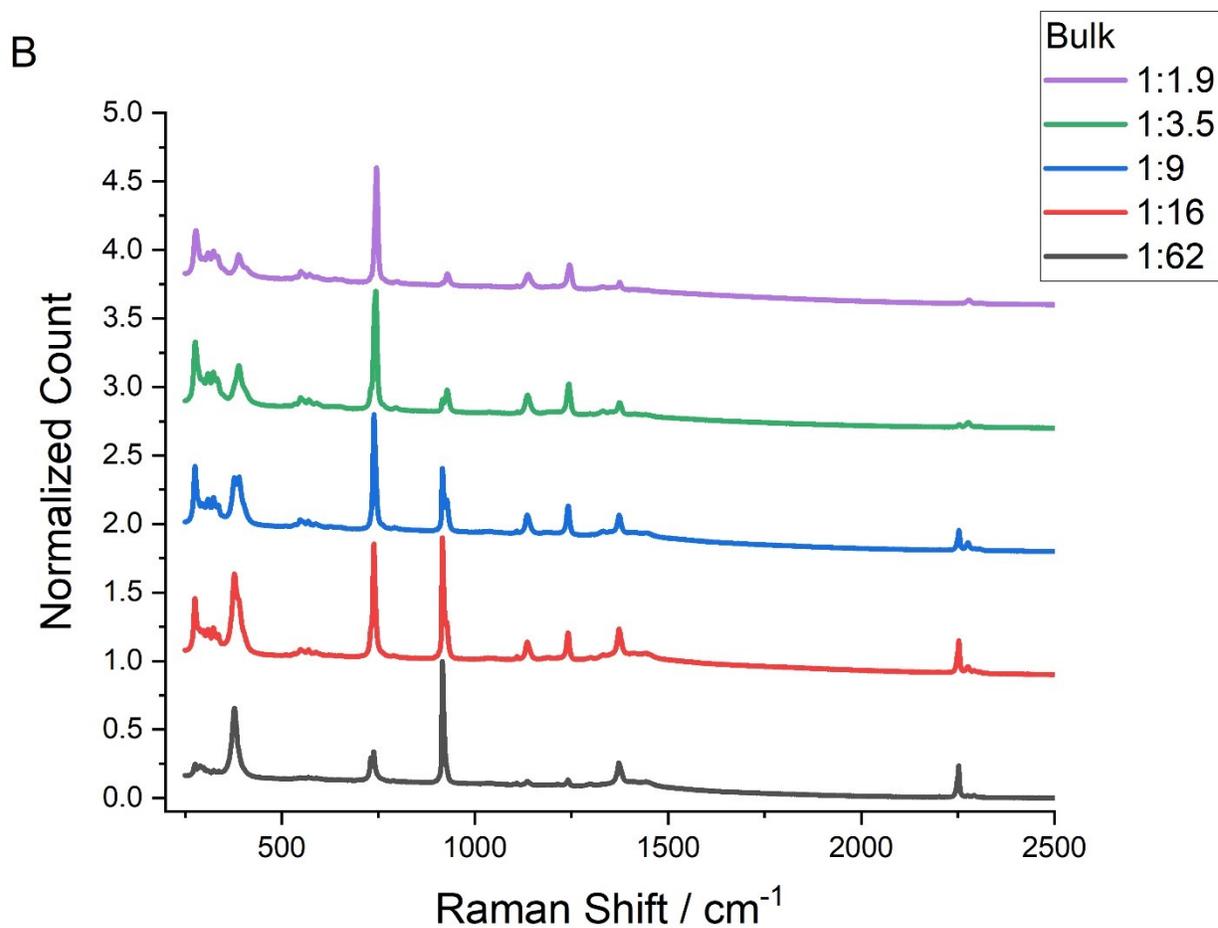
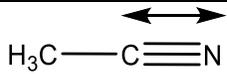
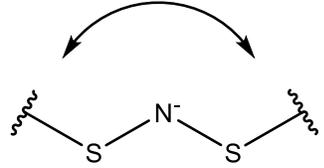
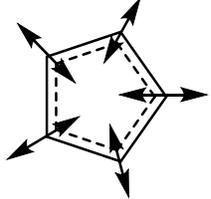


Figure 4.8 Comparison of a) the SERS survey spectra at the surface of the gold electrode and b) the bulk Raman spectra of the various LiTFSI: ACN molar ratio electrolyte with 10 mM ferrocene with no potential applied and at room temperature.

Table 4.1 Characteristic vibrations of the LiTFSI: ACN electrolyte with Fc⁺/Fc redox couple.

Species	Vibration	Wavenumber / cm ⁻¹
Acetonitrile	 Nitrile Stretching	2250
TFSI ⁻	 S-N-S bending	745
Fc ⁺ /Fc	 Ring Breathing	1100-1110

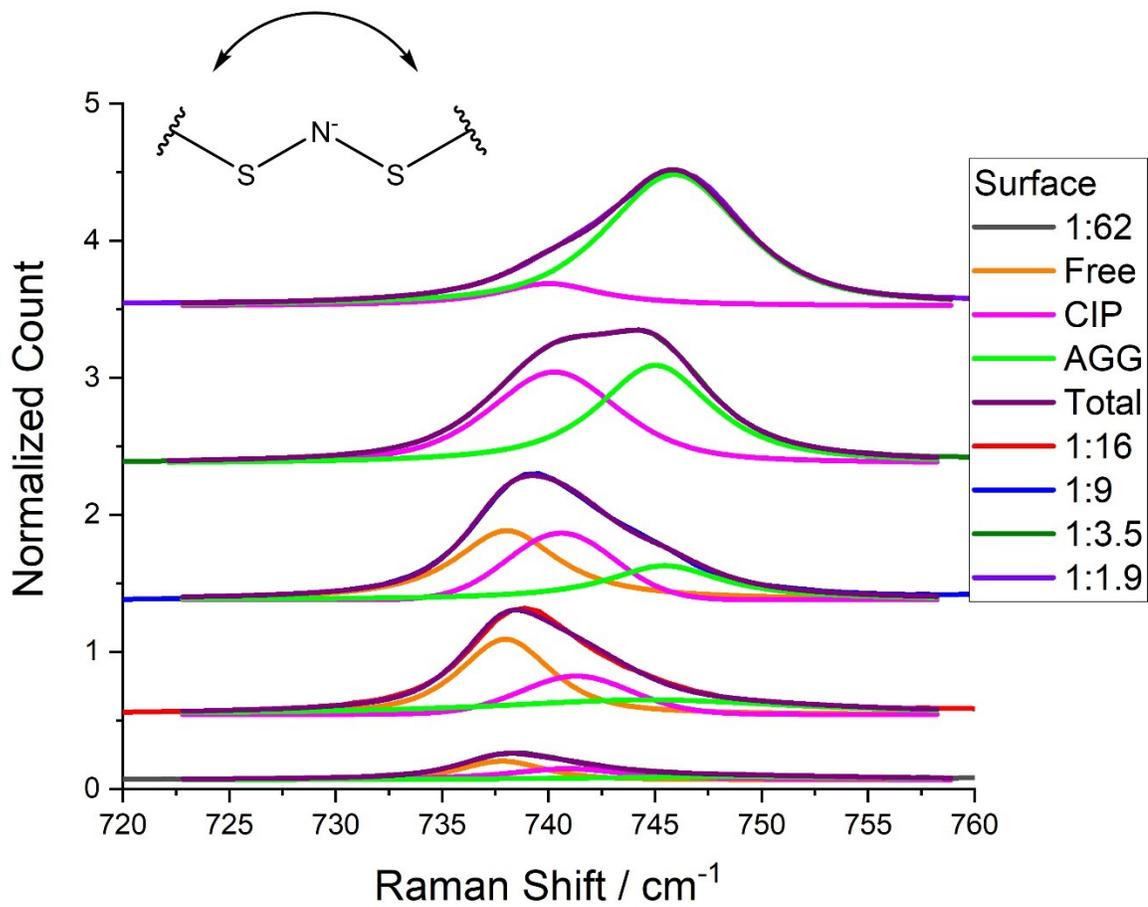
We looked at three vibrations more specifically, the S-N-S bending of the TFSI⁻ at 745 cm⁻¹, the CN stretching of the ACN at 2255cm⁻¹ and the ring breathing of the Fc/Fc⁺ couple at 1100-1110 cm⁻¹ (Table 4.1). The first two vibrations are well reported in the literature for the LiTFSI: ACN HCE system the impact of the concentration on those vibrations has already been published.^{3, 35, 37, 55} The Figure 4.9A shows the shift of the band for the TFSI⁻, at low concentration the anions are mostly free with some CIP until the molar ratio of 1:16 the free anion composed most of the solution at 1:9 the free and CIP are almost equals. In the 1:9 LiTFSI: ACN electrolyte, there is no more free anions, they are in mostly in CIP and AGG, at the highest concentration there is almost

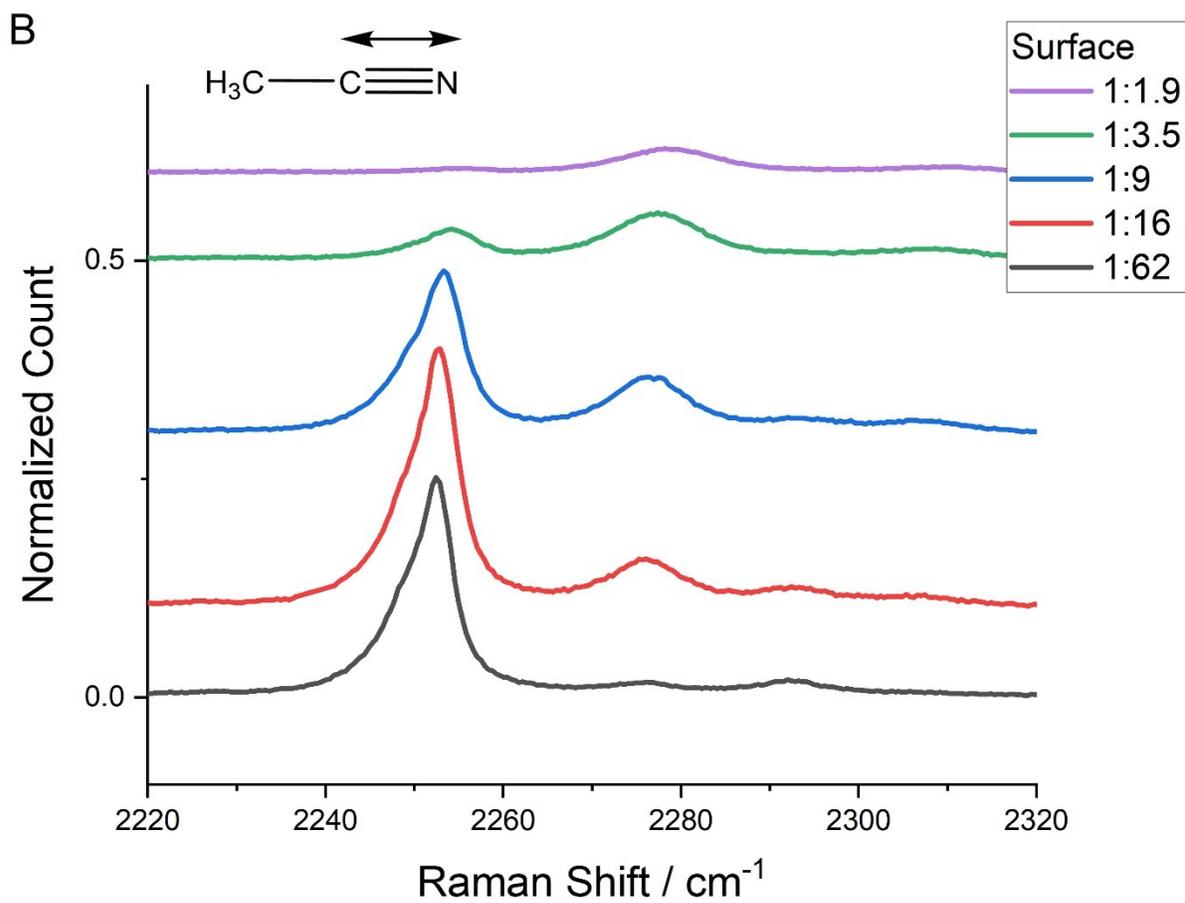
only AGG in the solution with a small amount of CIP. This trend have been observed in previous work by Yamada et al for the same LiTFSI: ACN system the only difference is the Raman shift in their work is a few wavenumber higher.³ This difference may be caused by the SERS substrate, the interaction between the salt and the substrate may explain our slightly lower Raman shift. Regardless, the proportion of free, CIP and AGG in our study and the previous work of Yamada are similar. For the nitrile vibration (Figure 4.9B) the peak shifts from 2250 cm^{-1} to 2275 cm^{-1} , for the free acetonitrile mostly present in the dilute solution to the solvating ACN mostly present at high concentration, respectively. The relative intensity of both peaks of the ACN shift toward a higher proportion of solvating ACN with the increase of salt concentration. In the electrolyte with the highest salt concentration (1:1.9 LiTFSI: ACN), the ratio of the solvating on the free ACN is largely favoring the solvating ACN peak at 2275 cm^{-1} indicating that almost all the ACN molecules are solvating the Li^+ ions while only a small fraction of free solvent molecules is found at the maximum LiTFSI concentration used here. Those results are in line with those of Yamada's group who reported a decrease in the intensity of the peak for the solvating ACN and an increase in the solvating peak of the ACN. In both cases, the relative intensities obtained in their work are similar with our results. The presence of a few mM ferrocene does not appear to affect the TFSI⁻, nor the acetonitrile Raman peaks.

Figure 4.9c shows the evolution of the cyclopentadienyl (Cp) ring breathing band at 1100 cm^{-1} as a function of salt concentration. The first observation is a decrease in peak signal intensity with the increase in LiTFSI concentration, the decrease comes from the limit of the detector with the increase in the TFSI⁻ S-N-S band to avoid saturation of the detector. The TFSI⁻ band is the limiting factor of the acquisition time limiting the intensity of the ring breathing band of the Fc.

The TFSI⁻ band increase with the salt concentration see Figure 4.8 thus the decrease in intensity with the increase in salt concentration. A widening of the Fc peaks with the increase in salt concentration is also noted. While negligible at low salt concentrations, with the peak broadens and becomes asymmetric in the 1:1.9 electrolyte. This asymmetry suggests some interactions of the ferrocene with the complexes found in the HCE which would add a second contribution to the peak envelope (will be elaborated below).

A





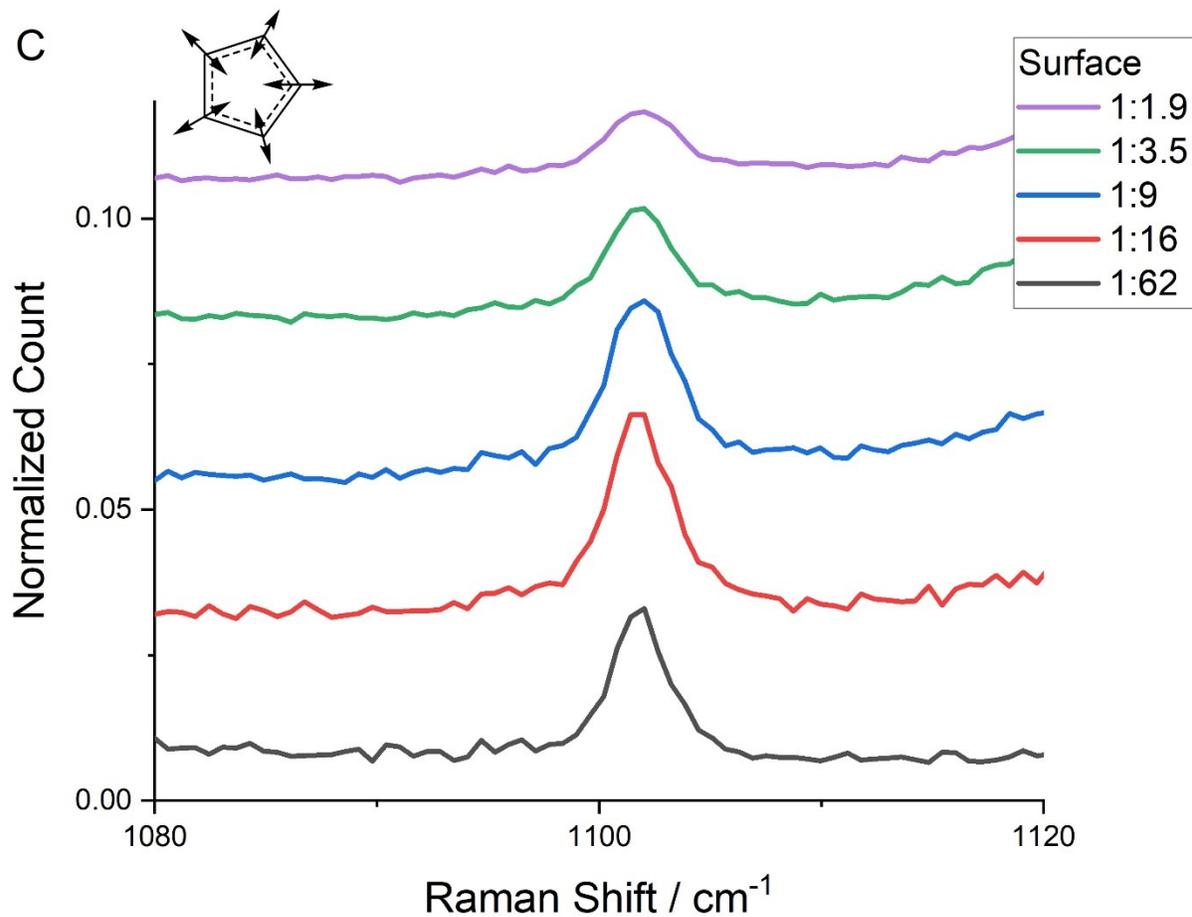
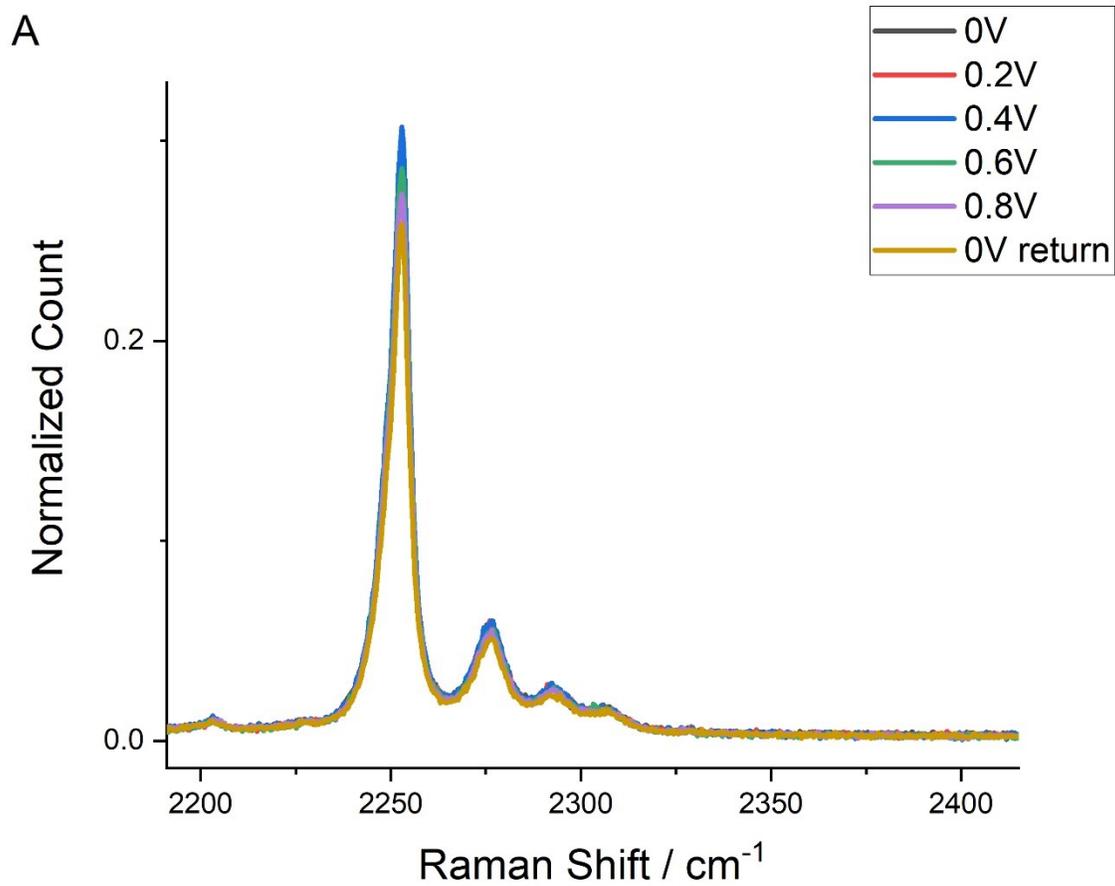


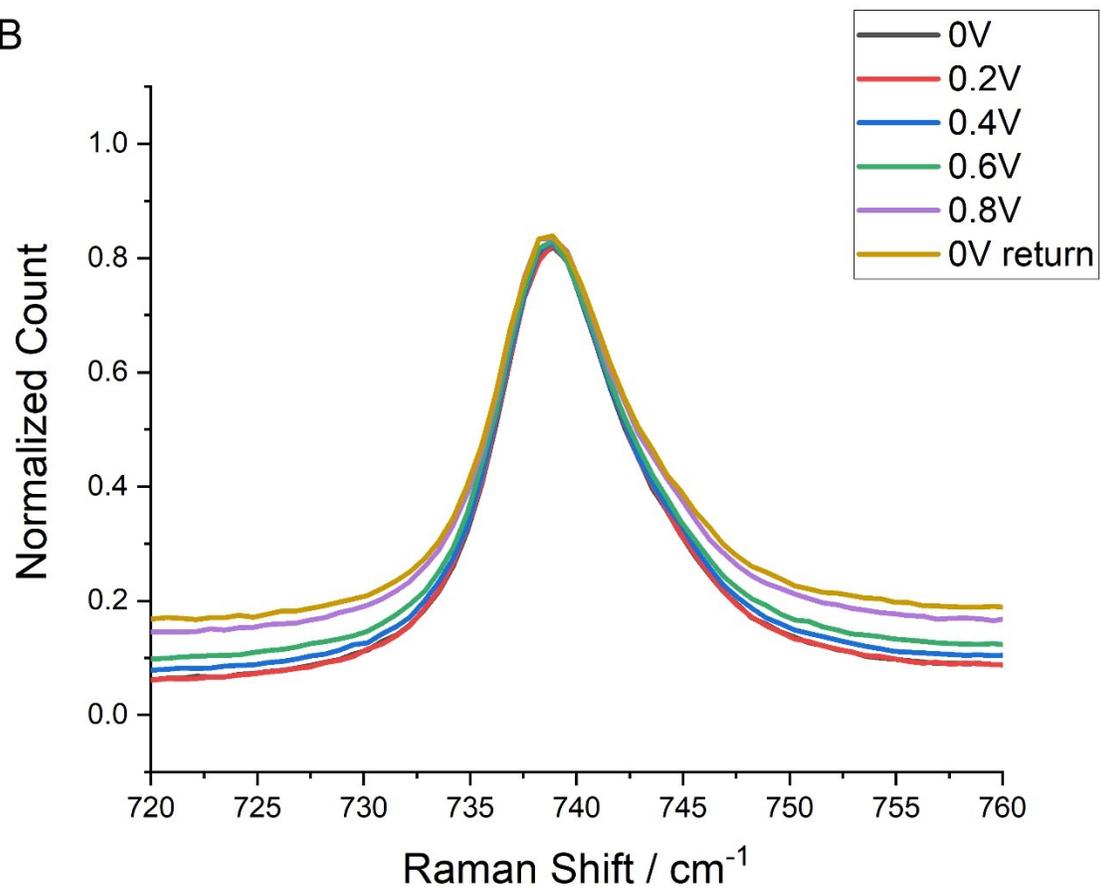
Figure 4.9 SERS spectra at various molar ratio of LiTFSI: ACN of a) the S-N-S bending of the TFSI⁻, b) the CN stretching of the acetonitrile and c) the ring breathing of the ferrocene at the surface of the gold substrate without applied potential at room temperature.

With all relevant peaks identified and the impact of salt concentration explained, we now move to the characterization of the system while applying a potential on the SERS substrate. To evaluate if the change in electric field with the surface plasmon affects the interaction and the signal of the SERS spectra, we begin by looking at the bands for the non-electroactive species TFSI⁻ and ACN. The Figure 4.10 shows the Raman spectrum of a dilute electrolyte (1:16 LiTFSI: ACN) under different potentials applied between 0 V and up to 0.8 V (vs. Ag wire) with 0.2 V increments. A second measurement at 0 V was done after the last step at 0.8 V to ensure that no irreversible changes occurred from unwanted faradaic reactions (labeled as 0 V-return). The Raman spectra of the whole concentration range are available in the SI and follows the same trends as the 1:16 electrolyte. The impact of the potential on both the ACN and the TFSI⁻ is minimal with mostly an increase in the baseline for the TFSI⁻ S-N-S bending band (Figure 4.10A), which may be explained by the repeating the measure at the same spot. The laser may modify the substrate if maintained for a long period of time on the same spot. To minimize this artefact, we move the recording zone to avoid any modification to the substrate and the shape of the peaks remain the same throughout all the experiment. In the case of the ACN (Figure 4.10B), all the spectra overlap on each other there is no difference from the first to the last applied potential. The Fc region of the Raman spectrum shows however important changes upon applying a potential, due to the oxidation of Fc to Fc⁺ $E_0' = 0.213$ V vs. Ag wire (Figure 4.10C). The oxidation is visible on the spectrum recorded at 0.2 V where there is a small bump at 1110 cm⁻¹ corresponding to the ferrocenium ring breathing. This shift from 1100 cm⁻¹ for the Fc to 1110 cm⁻¹ for the Fc⁺ come from the decrease in electron density donation of the iron metallic center in a higher oxidation state to the anti-binding orbital of cyclopentadienyl ring (Cp). This leads to a stronger binding

character for the Cp orbitals and a displacement to higher wavenumber of the band in the Raman spectra. Another impact of the oxidation on the Fc vibration is the weakening of the Fe-Cp bond which is however not visible in the solutions because the Fe-Cp stretching vibration (300 cm^{-1}) overlaps with peaks attributed to the TFSI⁻ anion. The Raman shift of the Fe-Cp stretching vibration for the solid species appears around 310 cm^{-1} for the Fc and 298 cm^{-1} for the Fc (Figure S4.20B). Nevertheless, the oxidation of Fc to Fc⁺ appears complete at a potential of 0.4 V where the signal for Fc becomes null and since no further changes are observed at values above. The potential was returned to 0 V after recording the spectrum at 0.8 V to confirm that the initial signal could be recovered upon reduction of surface Fc⁺ to Fc.



B



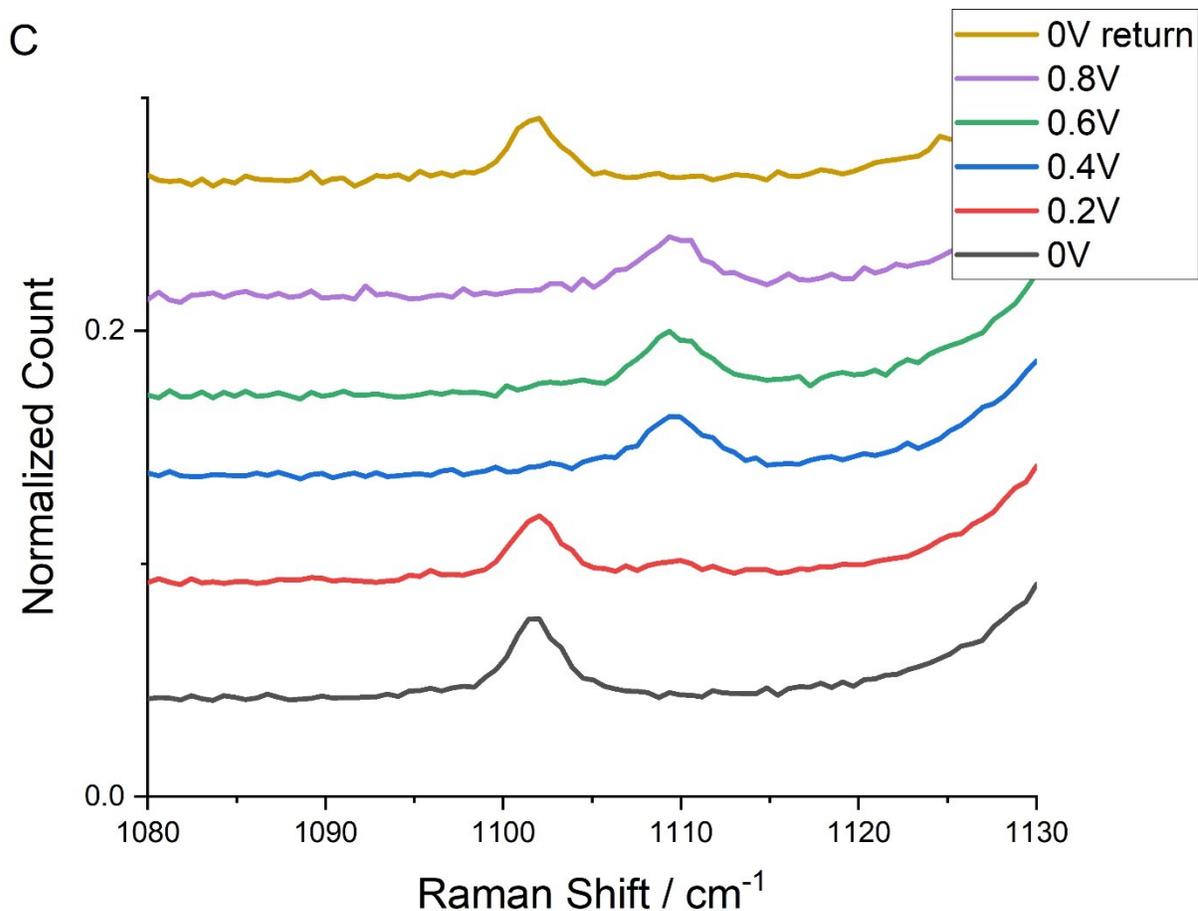


Figure 4.10 Impact of the potential on SERS spectra of the 1:16 LiTFSI: ACN electrolyte at the surface of the gold electrode for a) the nitrile stretching of the acetonitrile, b) the S-N-S bending of the TFSI⁻ and c) the ring breathing of the ferrocene at various potential vs Ag wire ($E_{\text{ref}}=0.319$ V vs SHE).

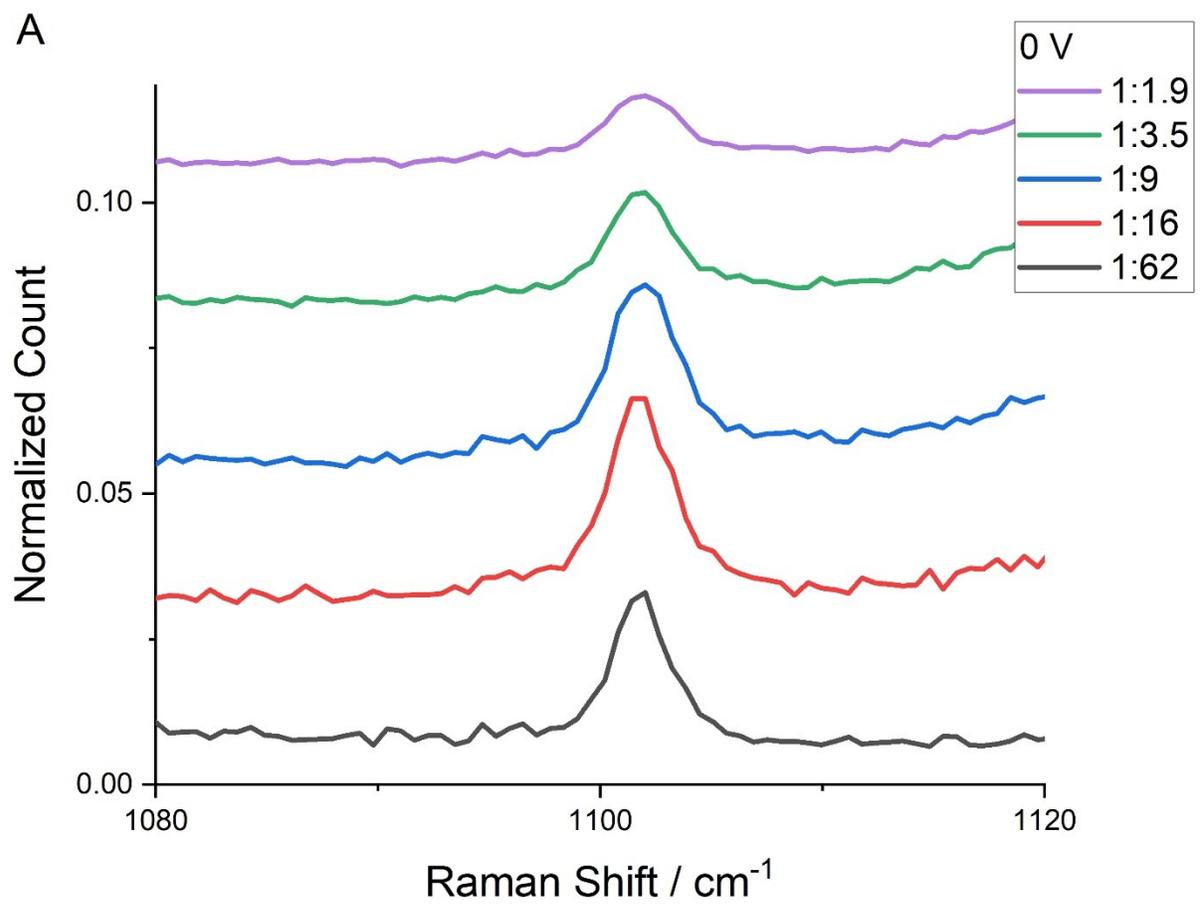
This last section focusses on investigating the interactions of the Fc^+/Fc redox couple with the electrolyte as a function of LiTFSI salt concentration. Fc^+ was either generated electrochemically (EC-SERS) or added in solution as FcPF_6 to distinguish any possible effects of the surface. When EC-SERS is employed to investigate Fc^+ , a potential of 0.8 V was applied to generate the oxidized species. Figure 4.11 compares the surface spectra obtained at 0 V (Fc) and at 0.8 V (Fc^+) at different salt concentrations. The noisier spectra in Figure 4.11B are explained by a lower

intensity of the ferrocenium ring breathing, the Raman spectrum of the solid ferrocenium (FcPF_6 powder) shows a lower intensity than the ring breathing of the ferrocene (Figure S4.20) and the surface concentration is lower since the ferrocenium is electrogenerated. Apart from the lower signal intensity, comparing the results reveals that there is a widening and loss of symmetry of the Cp ring breathing peaks with the increase in concentration of salt for both Fc and Fc^+ and that the band is significantly wider for the ferrocenium than the for the Fc peak at each concentration of salt. Both trends are indicative that Fc^+ has stronger electrostatic interaction with the electrolytes than the Fc at low concentrations and for the higher salt concentration electrolyte the Fc^+ the peaks have two contributions (Figure 4.12). The full width at half maximum (FWHM) of the Fc^+ peaks and Fc peak are tabulated in Table 4.2. While ferrocene is known to not have specific interactions with its surrounding (explaining its constant potential in various solvents and its use as potential reference), it is not the case for Fc^+ . The ferrocene still have some long range electrostatic interaction with the ions in solution as the widening of the ring breathing band shows with the increase in salt concentration, but lesser than the ferrocenium due to the neutral charge of the Fc (Table 4.2).^{20, 56} The Fc^+ band are wider than the Fc at any salt concentration indicating more electrostatic interaction with its surrounding ions in solution. The ferrocenium is more subject to have long range interaction with the electrolyte due to its positive charge, this effect is more presented at high concentration with the formation of CIP and AGG, but we will elaborate on this phenomenon later.

Table 4.2 FWHM of the ring breathing band for the Fc⁺/Fc couple in the various molar ratio electrolytes without potential applied

LiTFSI: ACN 1:x	FWHM Fc at 1100 cm ⁻¹	FWHM of Fc ⁺ at 1110 cm ⁻¹
62	2.70	3.53
16	3.18	3.84
9	3.41	4.06
3.5*	3.32	3.68
		4.41
1.9*	4.05	3.26
		2.67

*In the 1:3.5 and 1:1.9 electrolyte there are two individual contributions to the ring breathing band for the Fc⁺



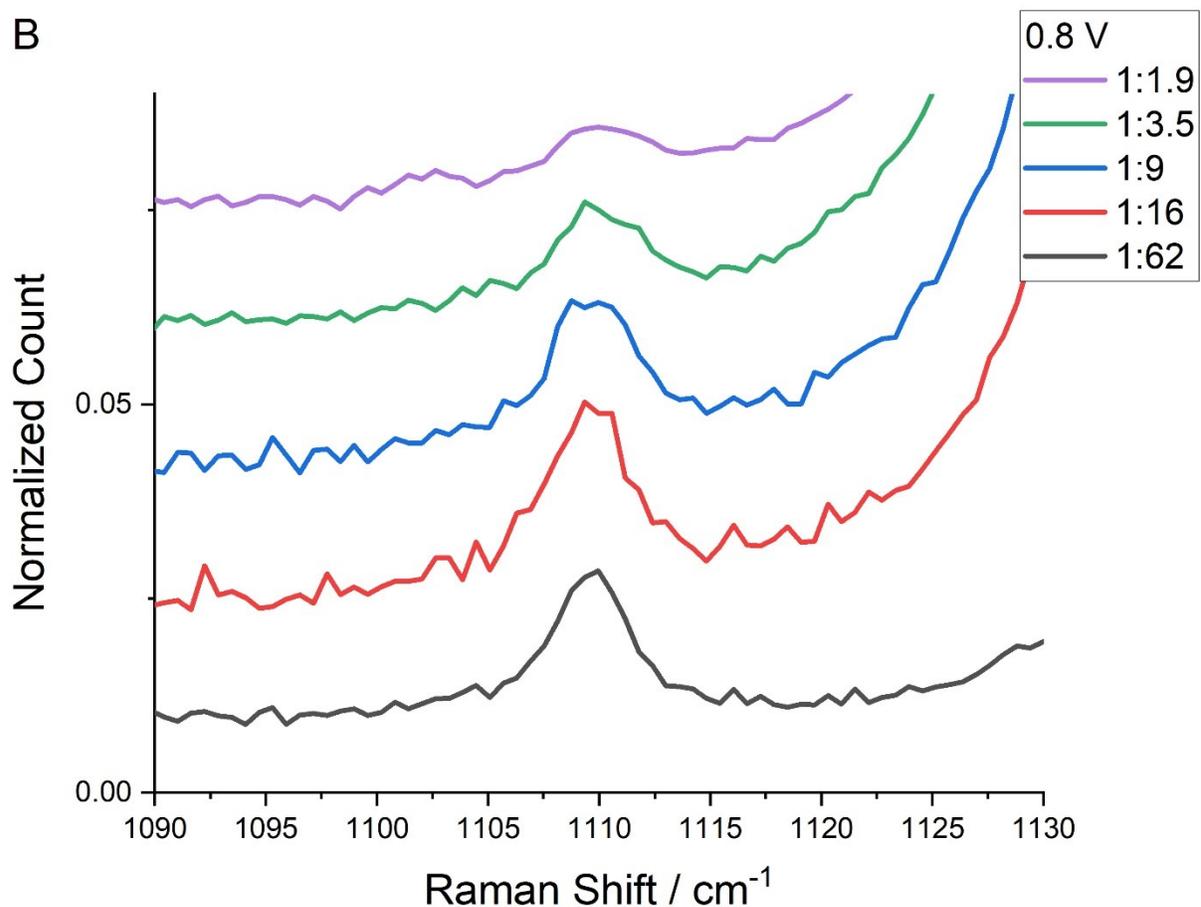


Figure 4.11 Comparison of the SERS spectra for ring breathing of a) the ferrocene and b) the electrogenerated at the surface of the gold electrode ferrocenium at 0.8 V vs Ag wire ($E_{\text{ref}}=0.319$ V vs SHE) in the various molar ratio of LiTFSI: ACN electrolytes.

To confirm the peak broadening observed by EC-SERS, a series of electrolytes using the same salt concentrations were prepared with 10 mM of FcPF_6 to provide more signal than on the surface and to increase the S/N ratio. These are presented in Figure 4.12. At low concentrations (1:62 to 1:9 solvent: salt molar ratio) Raman spectra show only one contribution to the Fc^+ Cp ring breathing peak. For these three solutions, the peak remains symmetric and no shift in position is observed, suggesting a very similar immediate environment for the Fc^+ . The situation differs for the two highest concentrations, where the number of ACN molecules per Li^+ drops below 4, the

amount expected in a fully solvated cation (highly concentrated region).⁵⁷ For these solutions, the Raman spectra clearly show at least two contributions to the Fc^+ band which we interpret as ferrocenium being found in two different environments. For both highly concentrated solutions, the first contribution is around 1109 cm^{-1} and the second one is at 1111 cm^{-1} . The proportion changes from 1:3.5 to 1:1.9 quite similarly with what we saw with the CIP and AGG for the TFSI^- S-N-S vibration. Those results are similar with previous molecular dynamic calculation done by Johansson et al, even if the exact structure of HCE is still under study, their work shows two environments existing in HCE for the $\text{LiTFSI}:\text{ACN}$ system.²⁵ The first is the backbone of the electrolyte composed of partially solvated Li^+ and TFSI^- forming a continuous network of Li^+ and TFSI^- , and outside this network are found some free molecules of ACN. This work also mentions the structure is only present under specific condition a small change in concentration could make the network collapse and lose this dual environment. The Raman spectrum of the Fc^+ in HCE indicates that the ferrocenium is present in both environments with two contributions of the ring breathing peak. The peak at higher wavenumber should be the ferrocenium in the network with the coulombic interaction between the negatively charged network and the positively charged Fc^+ . The peak at lower wavenumber should be the ferrocenium solvate by the free solvent of the HCE outside the network since the wavenumber is the same than the diluted electrolyte. The Raman results are qualitative, further studies of the structure of the HCE with the Fc and Fc^+ in the system are necessary to confirm the proposed hypothesis of the ferrocenium present in two environments.

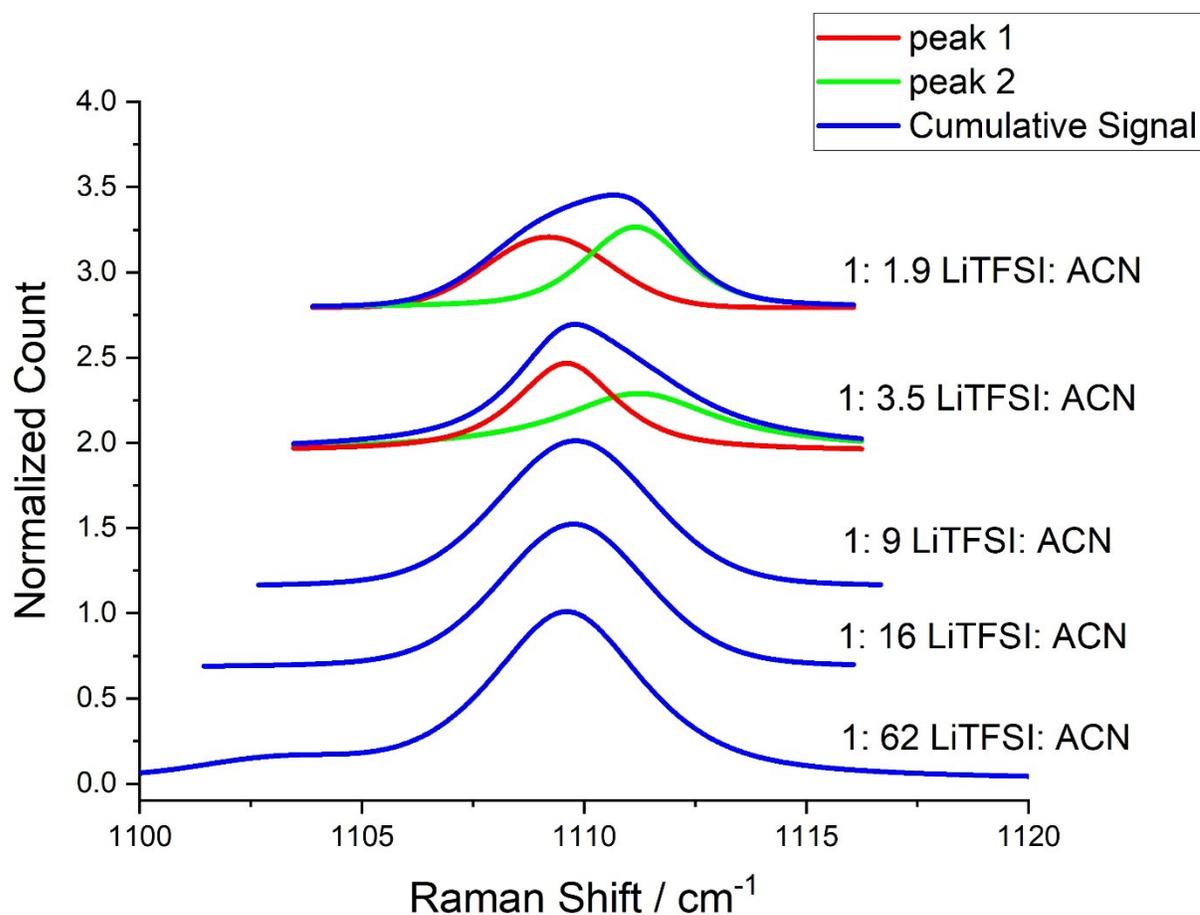


Figure 4.12 Deconvolution of the Fc^+ ring breathing at the various molar ratio of LiTFSI: ACN in the bulk

The electrochemical data presented above shows an asymmetry of the ET between both species of the Fc^+/Fc redox couples for the whole range of salt concentrations, but is more obvious in the HCE. The electrochemical results with the Fc-SAM have highlighted the k^0 of both species of the redox couple differ at the various concentration surveyed. At the highest concentration of salt, the Fc^+ interact strongly with the previously mentioned network of $\text{Li}^+\text{-TFSI}^-$ forming the HCE. The difference between both species is highlighted with the Raman results where the Fc^+ peaks are wider showing a higher electrostatic interaction with the ions in solution and in the HCE the ring breathing band shows two contributions. This interaction between the electrolyte and the

redox specie is absent in the case of the Fc since the Raman spectrum of Fc in HCE show one contribution and a slight widening of the peak cause by the weaker long-range interaction of the Fc with the charge network due to the absence of charge of the Fc. The Raman results show the difference in environment between the Fc and Fc⁺ thus the contrast in electrochemical behavior and ET kinetics of both species with the solvation energy also affected by the interaction of the charged Fc⁺ with the network.

4.2.5 Conclusions

The aim of this work was to bring the attention of the community to the use of highly concentrated solutions (HCE) as electrolytes for heterogeneous electron transfer reactions and to determine if the specific structures found in HCE affect electron transfer. This topic is underexploited with most of the focus of HCE being directed towards batteries. The study of transport and electrochemistry in solutions containing high concentrations of salt is however not a new topic and numerous studies were published several decades ago,⁵⁸⁻⁶¹ including for battery applications.¹⁷ The renewed interest seen over the last few years is linked to the use of fluorinated sulfonamide salts that allows reaching equimolar ratio of solvent and salts in polar organic solvents and water, while saturation is reached before such ratio with most other salts. There is therefore a need to understand the impact of such compositions on electron transfer and transport properties, justifying our evaluation of the electrochemistry of the Fc⁺/Fc redox couple in HCE based on LiTFSI in acetonitrile. The transport of ferrocene followed Stokes-Einstein equation over the entire concentration range of 0.3 to 4.1 M (1:62 to 1:1.9 LiTFSI: ACN molar ratio). The heterogeneous ET rate constant (k^0) remain constant in the diluted electrolyte but

decreases rapidly in the HCE for both the Fc in solution and the Fc terminated SAM. The change in the molar volumes and permittivities with the increase in salt concentration are in cause to account for the discrepancies of the slope predicted in the Marcus theory for a strict adiabatic electron transfer governed by solvent reorganization in both solution and with Fc-SAM with no changes in molar volume nor permittivities. The Raman results showed a different electrostatic interaction for both species of the Fc^+/Fc redox couple with the medium, the ferrocenium ring breathing shows two contributions at high concentrations, which is not the case in the diluted electrolytes. In the HCE, the Fc^+ is possibly present in two environments, with one fraction interacting with the solvent and the other one in interaction with the contact ion pairs or aggregates formed by the Li^+ -TFSI-acetonitrile networks. This was not observed with ferrocene in the neutral state, likely because of the lack of electrostatic interactions of the uncharged form. This finding is not entirely surprising due to the complex nature of HCE in which the majority of solvent molecules are strongly coordinating the Li^+ ions. Important variations in the dielectric properties of the solvent in the HCE are therefore suspected to cause the deviations observed. Additional work will be needed to define the exact environment of both state redox species in the HCE to further understand the impact of the structure on the electron transfer in these electrolytes and allow developing better HCE.

4.2.6 Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC, Discovery grant program) and the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT, Team research program). The authors acknowledge Professor Antonella Badia for the access to the electrochemical cell, the gold beads electrodes and the ferrocenyl-1-dodecanethiol used in this study.

4.2.7 References

1. Alvarado, J.; Schroeder, M. A.; Zhang, M.; Borodin, O.; Gobrogge, E.; Olguin, M.; Ding, M. S.; Gobet, M.; Greenbaum, S.; Meng, Y. S.; Xu, K., A carbonate-free, sulfone-based electrolyte for high-voltage Li-ion batteries. *Materials Today* **2018**, *21* (4), 341-353.
2. Nilsson, V.; Younesi, R.; Brandell, D.; Edström, K.; Johansson, P., Critical evaluation of the stability of highly concentrated LiTFSI - Acetonitrile electrolytes vs. graphite, lithium metal and LiFePO₄ electrodes. *Journal of Power Sources* **2018**, *384*, 334-341.
3. Yamada, Y.; Furukawa, K.; Sodeyama, K.; Kikuchi, K.; Yaegashi, M.; Tateyama, Y.; Yamada, A., Unusual Stability of Acetonitrile-Based Superconcentrated Electrolytes for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (13), 5039-5046.
4. Suo, L.; Borodin, O.; Gao, T.; Olguin, M.; Ho, J.; Fan, X.; Luo, C.; Wang, C.; Xu, K., "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science* **2015**, *350* (6263), 938-943.
5. Galle Kankanamge, S. R.; Kuroda, D. G., Molecular Structure, Chemical Exchange, and Conductivity Mechanism of High Concentration LiTFSI Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2020**, *124* (10), 1965-1977.
6. Suo, L.; Hu, Y.-S.; Li, H.; Armand, M.; Chen, L., A new class of Solvent-in-Salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nature Communications* **2013**, *4*, 1481.
7. Nikitina, V. A.; Zakharkin, M. V.; Vassiliev, S. Y.; Yashina, L. V.; Antipov, E. V.; Stevenson, K. J., Lithium Ion Coupled Electron-Transfer Rates in Superconcentrated Electrolytes: Exploring

the Bottlenecks for Fast Charge-Transfer Rates with LiMn₂O₄ Cathode Materials. *Langmuir* **2017**, *33* (37), 9378-9389.

8. Yamada, Y.; Yaegashi, M.; Abe, T.; Yamada, A., A superconcentrated ether electrolyte for fast-charging Li-ion batteries. *Chemical Communications* **2013**, *49* (95), 11194-11196.

9. Wang, J.; Yamada, Y.; Sodeyama, K.; Chiang, C. H.; Tateyama, Y.; Yamada, A., Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery. *Nature Communications* **2016**, *7*, 12032.

10. Tatara, R.; Kwabi, D. G.; Batcho, T. P.; Tulodziecki, M.; Watanabe, K.; Kwon, H.-M.; Thomas, M. L.; Ueno, K.; Thompson, C. V.; Dokko, K.; Shao-Horn, Y.; Watanabe, M., Oxygen Reduction Reaction in Highly Concentrated Electrolyte Solutions of Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide/Dimethyl Sulfoxide. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (17), 9162-9172.

11. Takada, K.; Yamada, Y.; Watanabe, E.; Wang, J.; Sodeyama, K.; Tateyama, Y.; Hirata, K.; Kawase, T.; Yamada, A., Unusual Passivation Ability of Superconcentrated Electrolytes toward Hard Carbon Negative Electrodes in Sodium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9* (39), 33802-33809.

12. Nilsson, V.; Kotronia, A.; Lacey, M.; Edström, K.; Johansson, P., Highly Concentrated LiTFSI–EC Electrolytes for Lithium Metal Batteries. *ACS Applied Energy Materials* **2020**, *3* (1), 200-207.

13. Seo, D. M.; Borodin, O.; Balogh, D.; O'Connell, M.; Ly, Q.; Han, S.-D.; Passerini, S.; Henderson, W. A., Electrolyte Solvation and Ionic Association III. Acetonitrile-Lithium Salt Mixtures–Transport Properties. *Journal of the Electrochemical Society* **2013**, *160* (8), A1061-A1070.

14. Han, S.-D.; Borodin, O.; Seo, D. M.; Zhou, Z.-B.; Henderson, W. A., Electrolyte Solvation and Ionic Association. *Journal of the Electrochemical Society* **2014**, *161* (14), A2042-A2053.

15. Dudley, J. T.; Wilkinson, D. P.; Thomas, G.; LeVae, R.; Woo, S.; Blom, H.; Horvath, C.; Juzkow, M. W.; Denis, B.; Juric, P.; Aghakian, P.; Dahn, J. R., Conductivity of electrolytes for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* **1991**, *35* (1), 59-82.

16. Yamada, Y.; Usui, K.; Chiang, C. H.; Kikuchi, K.; Furukawa, K.; Yamada, A., General Observation of Lithium Intercalation into Graphite in Ethylene-Carbonate-Free Superconcentrated Electrolytes. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6* (14), 10892-10899.
17. McKinnon, W. R.; Dahn, J. R., How to Reduce the Cointercalation of Propylene Carbonate in Li_xZrS_2 and Other Layered Compounds. *Journal of the Electrochemical Society* **1985**, *132* (2), 364-366.
18. Petibon, R.; Aiken, C. P.; Ma, L.; Xiong, D.; Dahn, J. R., The use of ethyl acetate as a sole solvent in highly concentrated electrolyte for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* **2015**, *154*, 287-293.
19. Shiga, T.; Okuda, C.-a.; Kato, Y.; Kondo, H., Highly Concentrated Electrolytes Containing a Phosphoric Acid Ester Amide with Self-Extinguishing Properties for Use in Lithium Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (18), 9738-9745.
20. Kottam, P. K. R.; Kalkan, D.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Marinaro, M., Influence of Li-Salt Concentration on Redox Potential of Lithium Metal and Electrochemistry of Ferrocene in DMSO-Based Electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society* **2019**, *166* (8), A1574-A1579.
21. Gagne, R. R.; Koval, C. A.; Lisensky, G. C., Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. *Inorganic Chemistry* **1980**, *19* (9), 2854-2855.
22. Montenegro, M. I.; Pletcher, D., The determination of the kinetics of electron transfer using fast sweep cyclic voltammetry at microdisc electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1986**, *200* (1), 371-374.
23. Bond, A. M.; Henderson, T. L. E.; Mann, D. R.; Mann, T. F.; Thormann, W.; Zoski, C. G., A fast electron transfer rate for the oxidation of ferrocene in acetonitrile or dichloromethane at platinum disk ultramicroelectrodes. *Analytical Chemistry* **1988**, *60* (18), 1878-1882.
24. Lundgren, H.; Scheers, J.; Behm, M.; Lindbergh, G., Characterization of the Mass-Transport Phenomena in a Superconcentrated LiTFSI:Acetonitrile Electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society* **2015**, *162* (7), A1334-A1340.
25. Andersson, R.; Årén, F.; Franco, A. A.; Johansson, P., Ion Transport Mechanisms via Time-Dependent Local Structure and Dynamics in Highly Concentrated Electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society* **2020**, *167* (14), 140537.

26. Génèreux, S.; Gariépy, V.; Rochefort, D., On the Relevance of Reporting Water Content in Highly Concentrated Electrolytes: The LiTFSI-Acetonitrile Case. *Journal of the Electrochemical Society* **2020**, *167* (12), 120536.
27. Connelly, N. G.; Geiger, W. E., Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry. *Chemical Reviews* **1996**, *96* (2), 877-910.
28. Feng, Y.; Dionne, E. R.; Toader, V.; Beaudoin, G.; Badia, A., Odd–Even Effects in Electroactive Self-Assembled Monolayers Investigated by Electrochemical Surface Plasmon Resonance and Impedance Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (44), 24626-24640.
29. Ben Amara, F.; Dionne, E. R.; Kassir, S.; Pellerin, C.; Badia, A., Molecular Origin of the Odd–Even Effect of Macroscopic Properties of n-Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers: Bulk or Interface? *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142* (30), 13051-13061.
30. Sotgiu, G.; Tortora, L.; Petrucci, E., Influence of surface roughening of Titanium substrate in the electrochemical activity of Manganese oxide thin film electrode in anodic oxidation of dye-containing solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* **2015**, *45* (7), 787-797.
31. Rogers, E. I.; Silvester, D. S.; Poole, D. L.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G., Voltammetric Characterization of the Ferrocene|Ferrocenium and Cobaltocenium|Cobaltocene Redox Couples in RTILs. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (7), 2729-2735.
32. Tichter, T.; Schneider, J.; Andrae, D.; Gebhard, M.; Roth, C., Universal Algorithm for Simulating and Evaluating Cyclic Voltammetry at Macroporous Electrodes by Considering Random Arrays of Microelectrodes. *ChemPhysChem* **2020**, *21* (5), 428-441.
33. Tichter, T.; Schneider, J. *Polarographica/Polarographica_program*. https://github.com/Polarographica/Polarographica_program (accessed June 27).
34. Unni, B.; Burgess, I. J., Electrochemical and surface enhanced infrared absorption spectroscopy studies of TEMPO self-assembled monolayers. *Electrochimica Acta* **2021**, *381*, 138263.
35. Wang, L.; Uosaki, K.; Noguchi, H., Effect of Electrolyte Concentration on the Solvation Structure of Gold/LITFSI–DMSO Solution Interface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124* (23), 12381-12389.

36. Åvall, G.; Johansson, P., A novel approach to ligand-exchange rates applied to lithium-ion battery and sodium-ion battery electrolytes. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152* (23), 234104.
37. Nilsson, V.; Bernin, D.; Brandell, D.; Edström, K.; Johansson, P., Interactions and Transport in Highly Concentrated LiTFSI-based Electrolytes. *ChemPhysChem* **2020**, *21* (11), 1166-1176.
38. Ikeuchi, H., Accuracy of theoretical equations for diffusion currents at a disk electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *577* (1), 55-58.
39. Shoup, D.; Szabo, A., Chronoamperometric current at finite disk electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1982**, *140* (2), 237-245.
40. Zistler, M.; Wachter, P.; Wasserscheid, P.; Gerhard, D.; Hinsch, A.; Sastrawan, R.; Gores, H. J., Comparison of electrochemical methods for triiodide diffusion coefficient measurements and observation of non-Stokesian diffusion behaviour in binary mixtures of two ionic liquids. *Electrochimica Acta* **2006**, *52* (1), 161-169.
41. Clegg, A.; Rees, N.; Klymenko, O.; Coles, B.; Compton, R., Marcus theory of outer-sphere heterogeneous electron transfer reactions: High precision steady-state measurements of the standard electrochemical rate constant for ferrocene derivatives in alkyl cyanide solvents. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *580* (1), 78-86.
42. Zhang, X.; Leddy, J.; Bard, A. J., Dependence of rate constants of heterogeneous electron transfer reactions on viscosity. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107* (12), 3719-3721.
43. Bond, A. M.; Colton, R.; Harvey, J.; Hutton, R. S., Voltammetric studies of ferrocene and the mercury dithiophosphate system at mercury electrodes over a temperature range encompassing the mercury liquid-solid state transition. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *426* (1), 145-155.
44. Bentley, C. L.; Li, J.; Bond, A. M.; Zhang, J., Mass-Transport and Heterogeneous Electron-Transfer Kinetics Associated with the Ferrocene/Ferrocenium Process in Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (30), 16516-16525.

45. Iamprasertkun, P.; Ejigu, A.; Dryfe, R. A. W., Understanding the electrochemistry of “water-in-salt” electrolytes: basal plane highly ordered pyrolytic graphite as a model system. *Chemical Science* **2020**, *11* (27), 6978-6989.
46. Fawcett, W. R.; Opallo, M., The Kinetics of Heterogeneous Electron Transfer Reaction in Polar Solvents. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1994**, *33* (21), 2131-2143.
47. Mollerup, J. M.; Breil, M. P., Modeling the permittivity of electrolyte solutions. *AIChE Journal* **2015**, *61* (9), 2854-2860.
48. Dionne, E. R.; Sultana, T.; Norman, L. L.; Toader, V.; Badia, A., Redox-Induced Ion Pairing of Anionic Surfactants with Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers: Faradaic Electrochemistry and Surfactant Aggregation at the Monolayer/Liquid Interface. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (46), 17457-17468.
49. Wong, R. A.; Yokota, Y.; Wakisaka, M.; Inukai, J.; Kim, Y., Probing consequences of anion-dictated electrochemistry on the electrode/monolayer/electrolyte interfacial properties. *Nature Communications* **2020**, *11* (1), 4194.
50. Roobottom, H. K.; Jenkins, H. D. B.; Passmore, J.; Glasser, L., Thermochemical Radii of Complex Ions. *Journal of Chemical Education* **1999**, *76* (11), 1570.
51. Ju, H.; Leech, D., Effect of electrolytes on the electrochemical behaviour of 11-(ferrocenylcarbonyloxy)undecanethiol SAMs on gold disk electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1* (7), 1549-1554.
52. Wang, Z.; Chen, J.; Oyola-Reynoso, S.; Thuo, M., The Porter-Whitesides Discrepancy: Revisiting Odd-Even Effects in Wetting Properties of n-Alkanethiolate SAMs. *Coatings* **2015**, *5* (4), 1034-1055.
53. Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y. T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G., Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113* (19), 7152-7167.
54. Sun, Q.-W.; Murase, K.; Ichii, T.; Sugimura, H., Electrochemical Behavior of Ferrocenylthiol / Alkanethiol Binary SAM in Ionic Liquids. *ECS Transactions* **2009**, *16* (49), 575-581.

55. McOwen, D. W.; Seo, D. M.; Borodin, O.; Vatamanu, J.; Boyle, P. D.; Henderson, W. A., Concentrated electrolytes: decrypting electrolyte properties and reassessing Al corrosion mechanisms. *Energy & Environmental Science* **2014**, *7* (1), 416-426.
56. Sieben, J. M.; Ansón-Casaos, A.; Montilla, F.; Martínez, M. T.; Morallón, E., Electrochemical behaviour of different redox probes on single wall carbon nanotube buckypaper-modified electrodes. *Electrochimica Acta* **2014**, *135*, 404-411.
57. Seo, D. M.; Boyle, P. D.; Borodin, O.; Henderson, W. A., Li⁺ cation coordination by acetonitrile—insights from crystallography. *RSC Advances* **2012**, *2* (21), 8014-8019.
58. Troshin, V. P.; Zvyagina, E. V., ELECTRO-TRANSFER OF IONS IN HIGHLY CONCENTRATED HCL SOLUTIONS. *Soviet Electrochemistry* **1975**, *11* (4), 586-588.
59. Stokes, R. H.; Robinson, R. A., Solvation Equilibria in Very Concentrated Electrolyte Solutions. *Journal of Solution Chemistry* **1973**, *2* (2-3), 173-184.
60. Ziogas, I.; Abraham, M. C.; Abraham, M., ELECTRICAL CONDUCTANCE AND VISCOSITY OF SOLUTIONS OF WATER IN A TERNARY NITRATE MELT CONTAINING CADMIUM IONS AT HIGH-CONCENTRATION. *Electrochimica Acta* **1992**, *37* (2), 349-352.
61. Angell, C. A.; Bressel, R. D., FLUIDITY AND CONDUCTANCE IN AQUEOUS-ELECTROLYTE SOLUTIONS - APPROACH FROM GLASSY STATE AND HIGH-CONCENTRATION LIMIT .1. CA(NO₃)₂ SOLUTIONS. *Journal of Physical Chemistry* **1972**, *76* (22), 3244-&.

4.3 Supporting Information

Table S4.1 Physicochemical and electrochemical properties of the various molar ratio electrolytes

LiTFSI:ACN	Density (g/cm ³)	Viscosity (mPa s)	Diffusion coefficient (x10 ⁵ cm ² /s)	Heterogeneous electron transfer rate (cm/s)	ΔE_p at 10 V/s (mV)	ΔE_p at 70 V/s (mV)
1:62	0.830042	0.4291	2.18	0.164	93	133
	0.827119	0.4254	1.75	0.072	110	187
	0.826890	0.4225	1.78	0.157	90	124
1:40	0.852900	0.4919	2.00	0.110	100	146
1:16	0.956725	0.7367	1.01	0.117	84	129
	0.958332	0.7381	1.08	0.093	100	146
	0.957464	0.7352	1.05	0.170	77	108
1:9	1.067153	1.3461	0.663	0.094	83	114
	1.065595	1.3239	0.643	0.076	89	126
	1.064252	1.3098	0.701	0.105	79	112
1:6	1.164710	2.6668	0.430	0.108	77	100
1:3.5	1.313551	10.339	0.110	0.023	106	169*
	1.312138	9.9816	0.105	0.030	100	140
	1.314966	10.533	0.0993	0.027	98	150
1:2.5	1.408910	43.291	0.0280	0.0166	91	132
1:1.9	1.485381	124.32	0.0128	0.0063	116	191
	1.484743	121.75	0.0150	0.010	99	150
	1.485481	121.77	0.0165	0.0067	120	200

*scan rate of 65 V/s

Table S4.2 Heterogeneous electron transfer rate found with the Polarographica simulation software

LiTFSI: ACN	Heterogeneous electron transfer rate (cm/s)
1: 62	0.15
1: 40	0.08
1: 16	0.095
1: 9	0.09
1: 6	0.08

Table S4.3 Variation of the peak separation (ΔE_p) with Ψ , Nicholson-Shain kinetic parameter

ΔE_p x n (mV)	Kinetic parameter (Ψ)
61	20
63	7
65	5
66	4
68	3
72	2
84	1
90	0.77
92	0.75
105	0.5
121	0.35
135	0.269
141	0.25
212	0.1

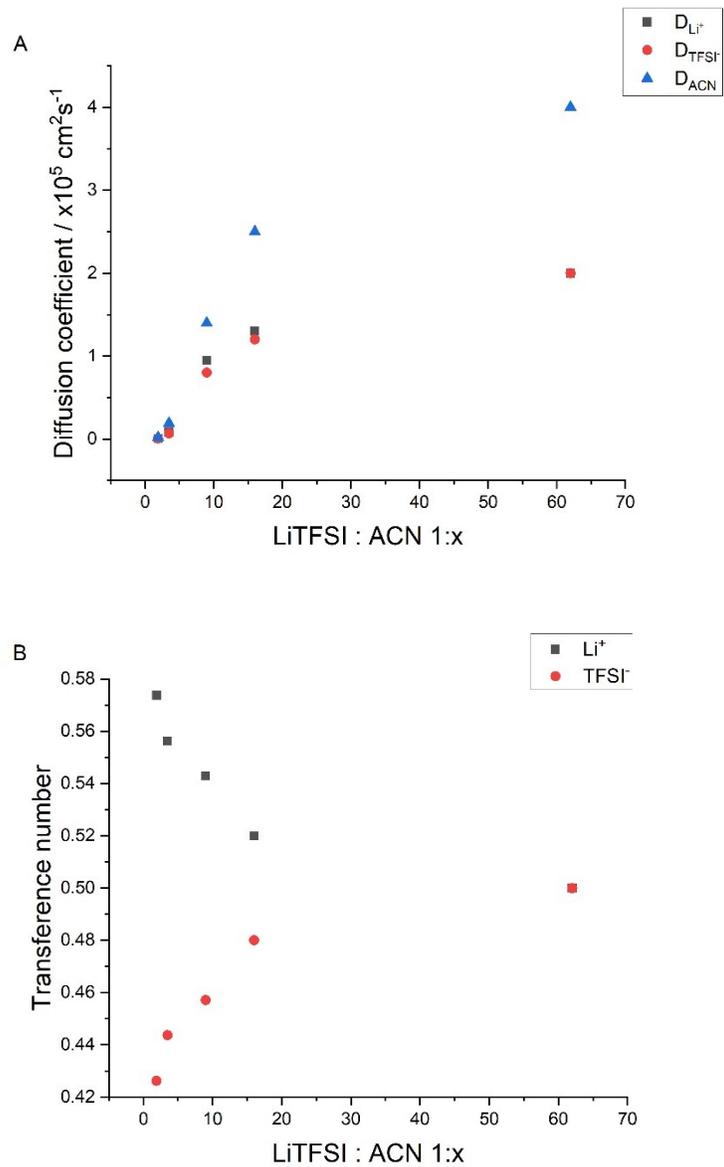


Figure S4.1 a) NMR diffusion coefficient of the acetonitrile, Li^+ and TFSI^- and b) the transference number of the TFSI^- and Li^+ in the various molar ratio of LiTFSI: ACN electrolyte.

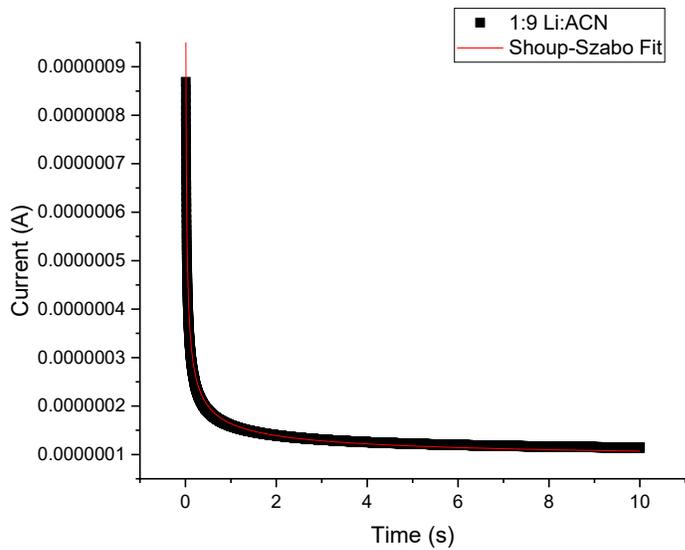


Figure S4.2 Chronoamperogram of a 1:9 LiTFSI: ACN electrolyte with 5 mM Fc measure with an overpotential of 300mV (black squares) fitted with the Shoup-Szabo equations (red line)

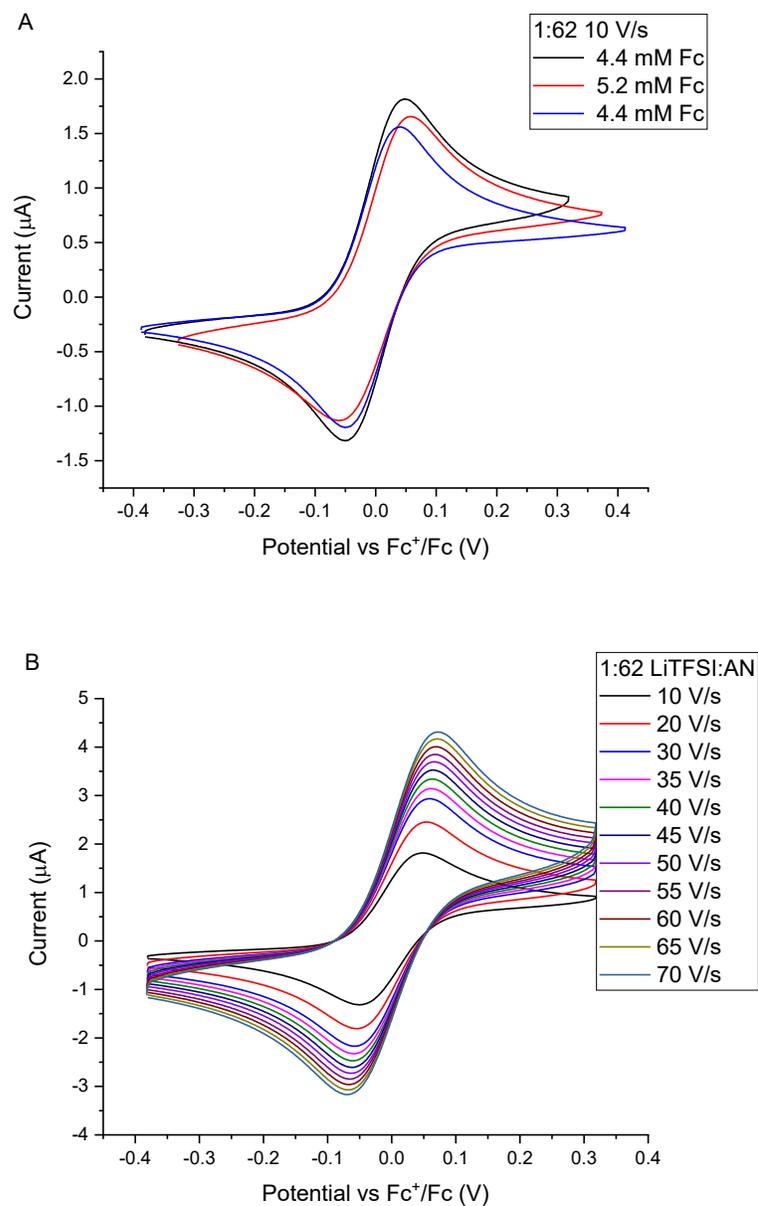


Figure S4.3 Cyclic voltammetry of a) the triplicate of the 1:62 LiTFSI: AN electrolyte at 10 V/s on 56 μm platinum electrodes and b) cyclic voltammetry at various scan rate of one triplicate.

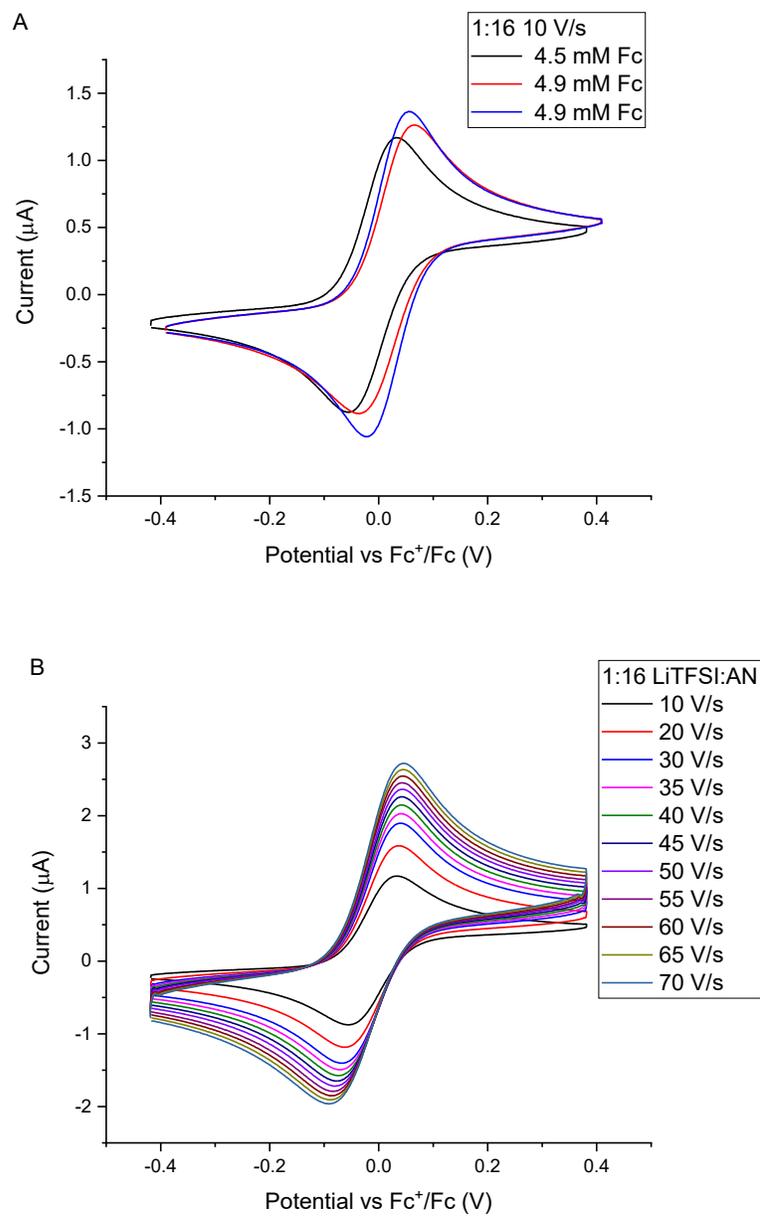


Figure S4.4 Cyclic voltammetry of a) the triplicate of the 1:16 LiTFSI: ACN electrolyte at 10 V/s on 56 μm platinum electrodes and b) cyclic voltammetry at various scan rate of one triplicate.

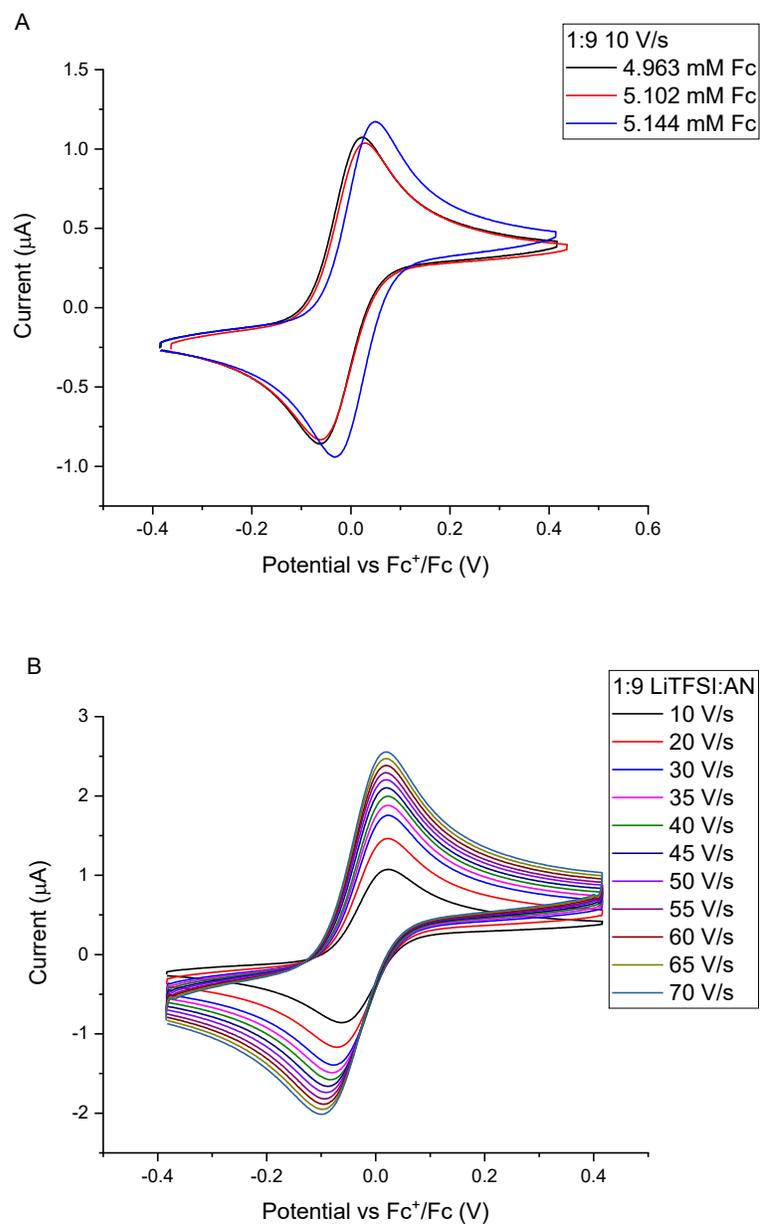


Figure S4.5 Cyclic voltammetry of a) the triplicate of the 1:9 LiTFSI: ACN electrolyte at 10 V/s on 56 μm platinum electrodes and b) cyclic voltammetry at various scan rate of one triplicate.

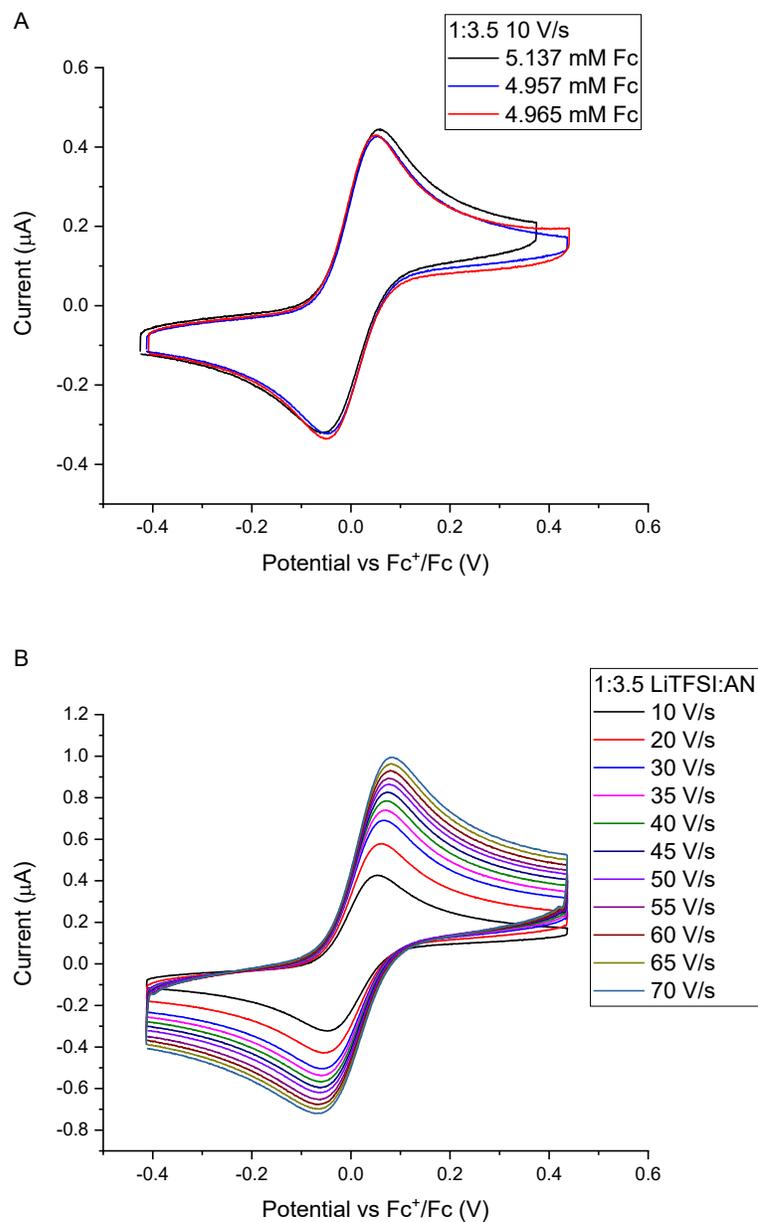


Figure S4.6 Cyclic voltammetry of a) the triplicate of the 1:3.5 LiTFSI: AN electrolyte at 10 V/s on 56 μm platinum electrodes and b) cyclic voltammetry at various scan rate of one triplicate.

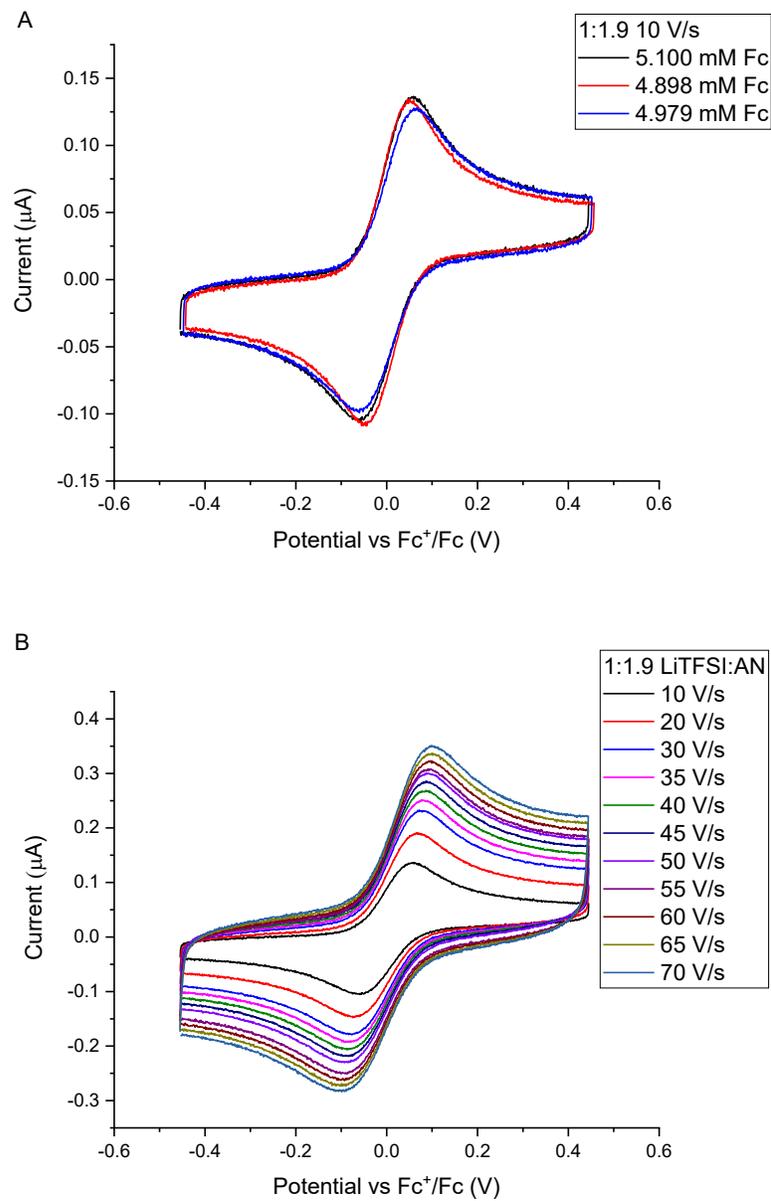


Figure S4.7 Cyclic voltammetry of a) the triplicate of the 1:1.9 LiTFSI: ACN electrolyte at 10 V/s on 56 μm platinum electrodes and b) cyclic voltammetry at various scan rate of one triplicate.

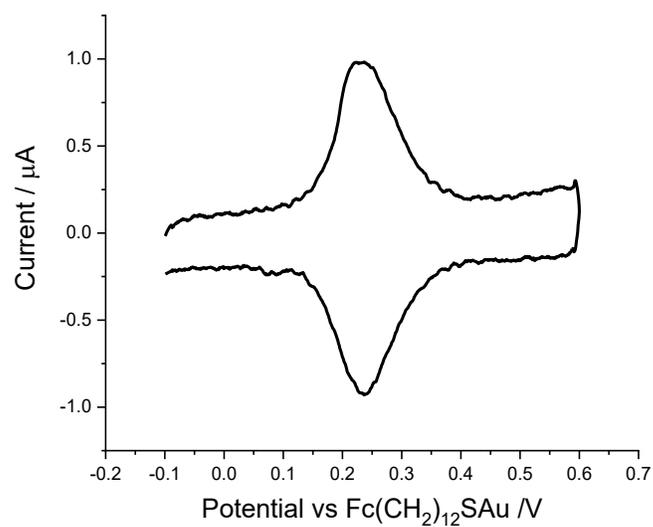


Figure S4.8 Cyclic voltammograms of binary SAMs of $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{SAu}/\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{SAu}$ in aqueous 1 M NaClO_4 at 300 mV s^{-1} at a gold bead electrode.

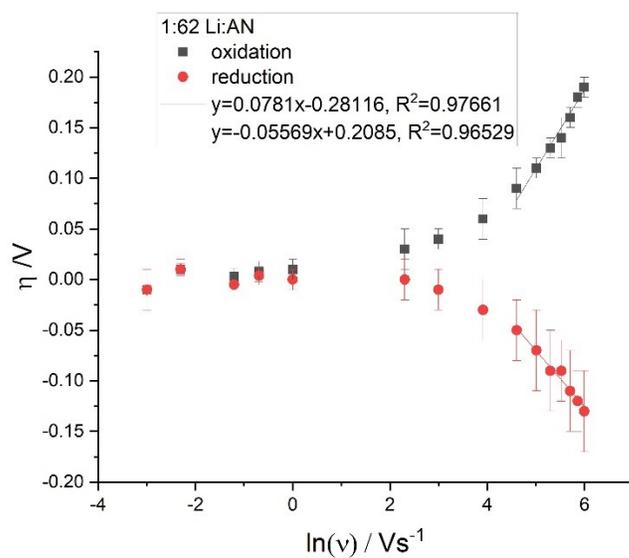


Figure S4.9 Laviron plot of the triplicate of the 1:62 LiTFSI: ACN electrolyte

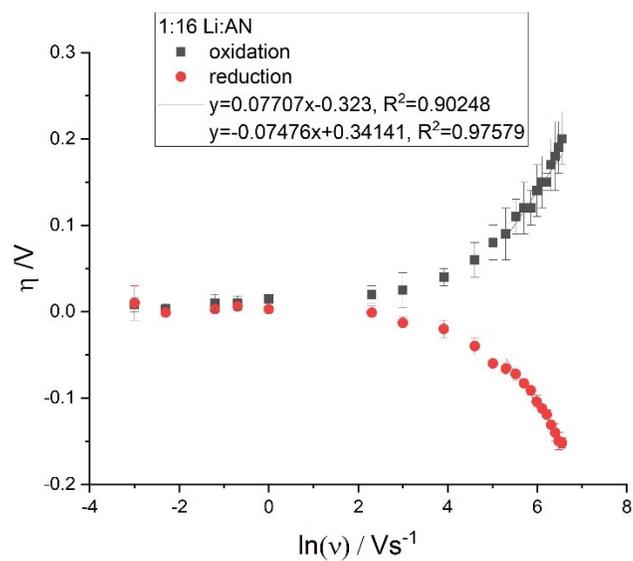


Figure S4.10 Laviron plot of the triplicate of the 1:16 LiTFSI: ACN electrolyte

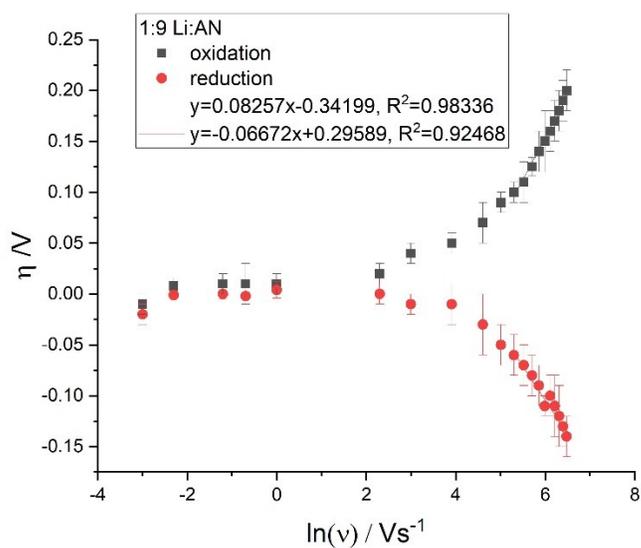


Figure S4.11 Laviron plot of the triplicate of the 1:9 LiTFSI: ACN electrolyte

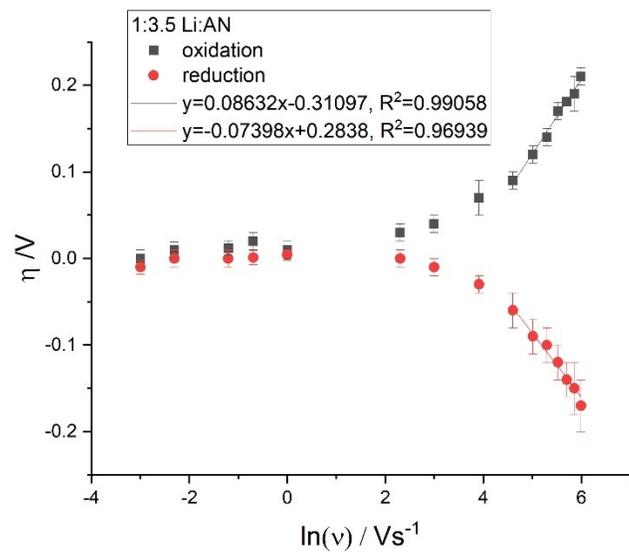


Figure S4.12 Laviron plot of the triplicate of the 1:3.5 LiTFSI: ACN electrolyte

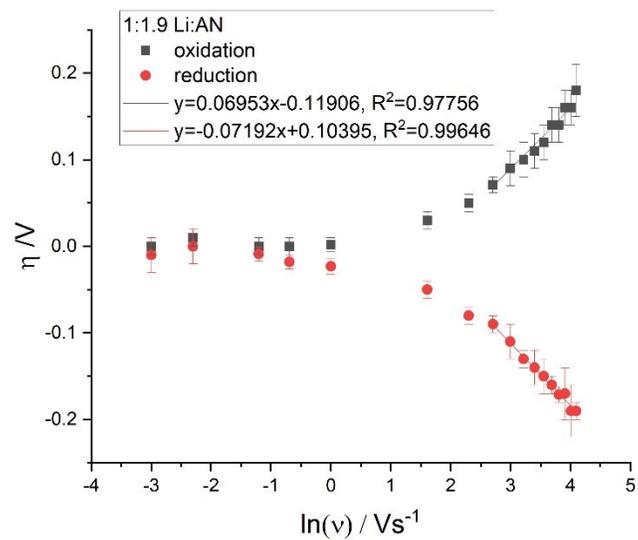


Figure S4.13 Laviron plot of the triplicate of the 1:1.9 LiTFSI: ACN electrolyte

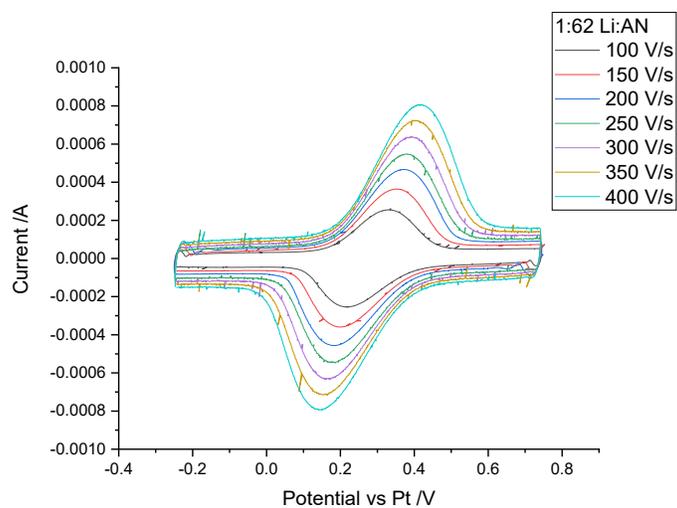


Figure S4.14 Cyclic voltammetry of 1:62 LiTFSI: ACN electrolyte at various scan rate of one triplicate on a gold bead.

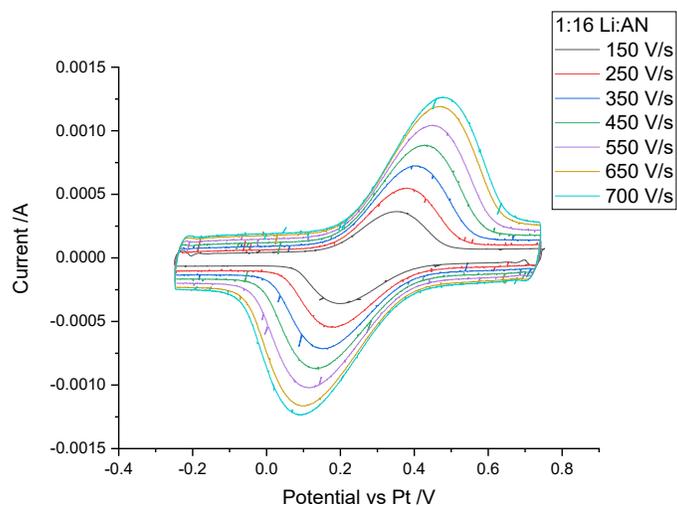


Figure S4.15 Cyclic voltammetry of 1:16 LiTFSI: ACN electrolyte at various scan rate of one triplicate on a gold bead.

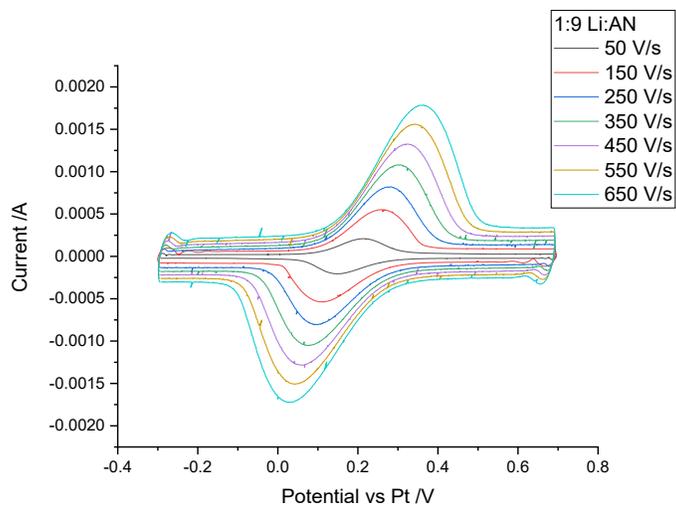


Figure S4.16 Cyclic voltammetry of 1:9 LiTFSI: ACN electrolyte at various scan rate of one triplicate on a gold bead.

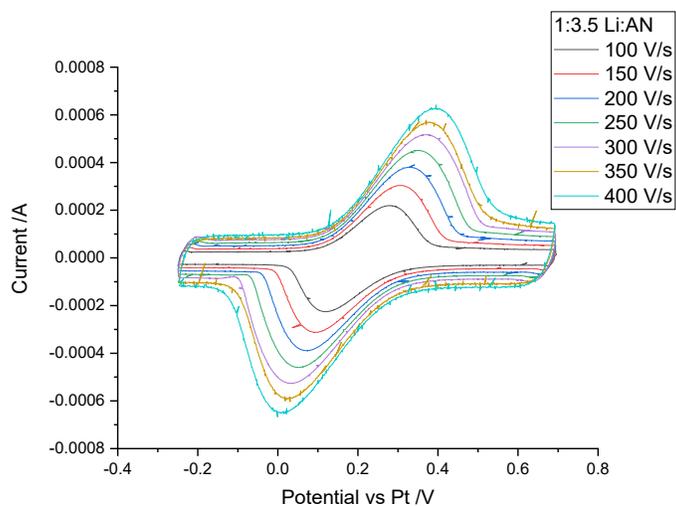


Figure S4.17 Cyclic voltammetry of 1:3.5 LiTFSI: ACN electrolyte at various scan rate of one triplicate on a gold bead.

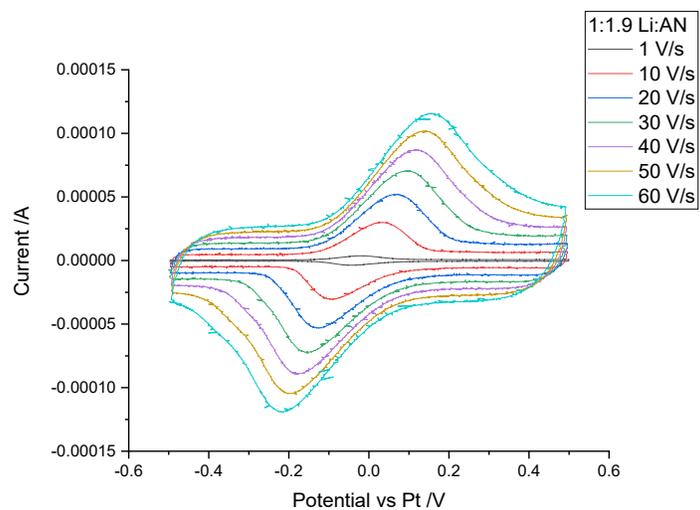


Figure S4.18 Cyclic voltammetry of 1:1.9 LiTFSI: ACN electrolyte at various scan rate of one triplicate on a gold bead.

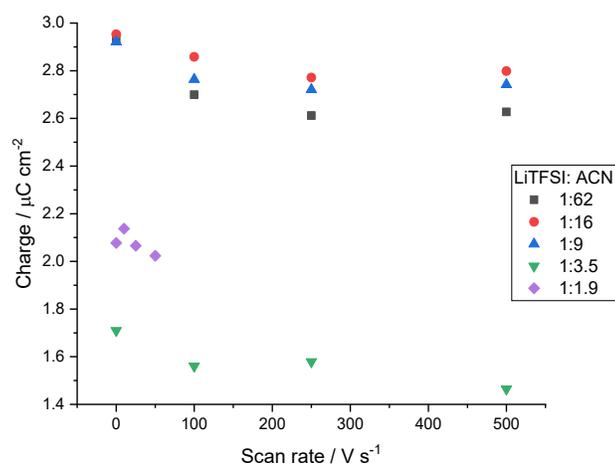


Figure S4.19 Charge density of the oxidation of the Fc to Fc⁺ at increasing scan rate in the various molar ratio of LiTFSI: ACN.

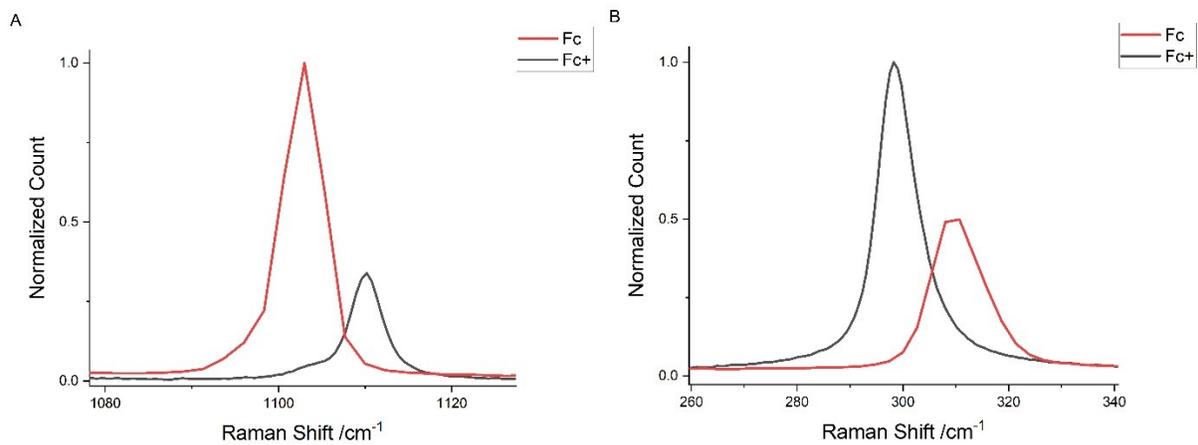


Figure S4.20 Raman spectra of solid ferrocene and ferrocenium a) ring breathing and b) Fe-Cp stretching

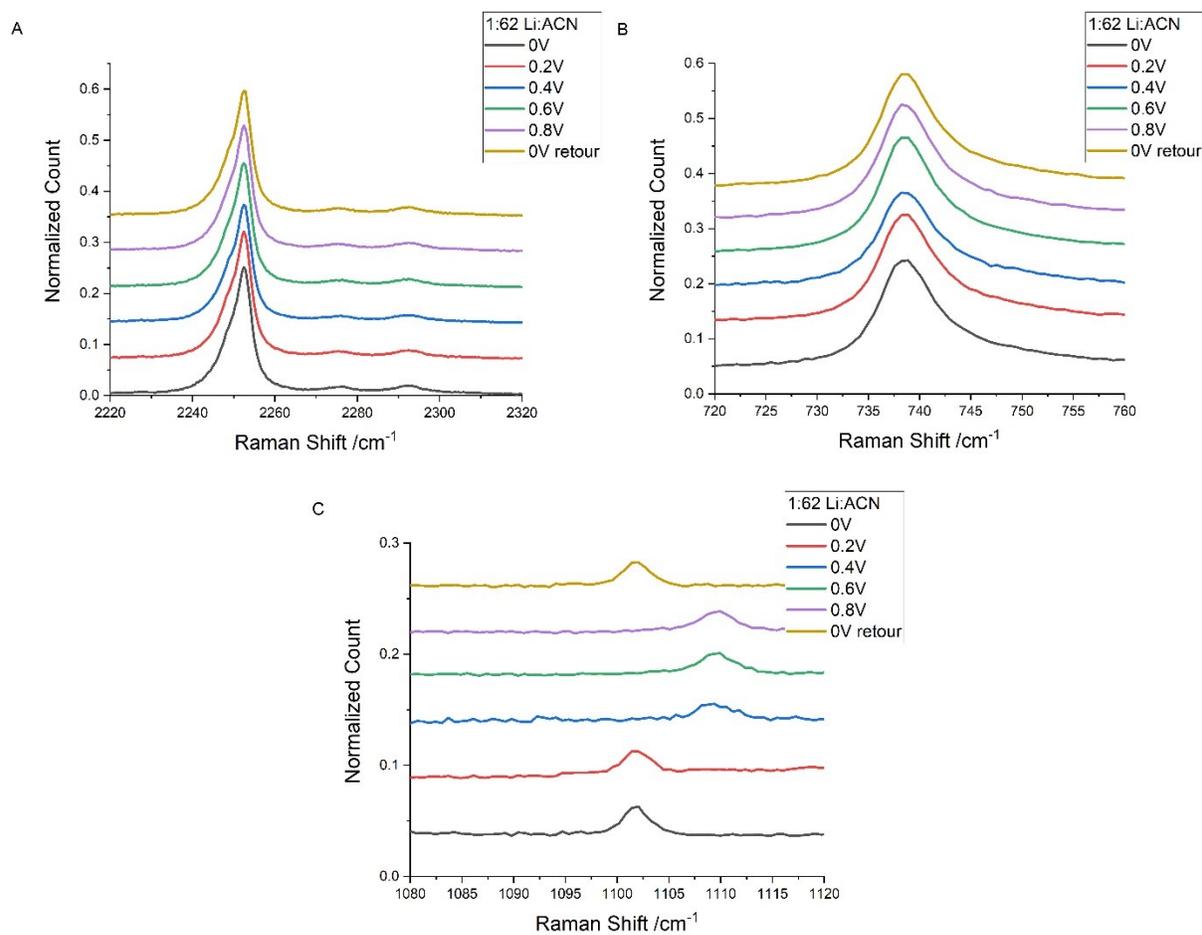


Figure S4.21 Impact of the potential on the SERS of a) the nitrile stretching of the acetonitrile, b) the SNS bending of the TFSI and c) the ring breathing of the ferrocene for the 1:62 LiTFSI:ACN electrolyte at the surface of the gold electrode without potential applied.

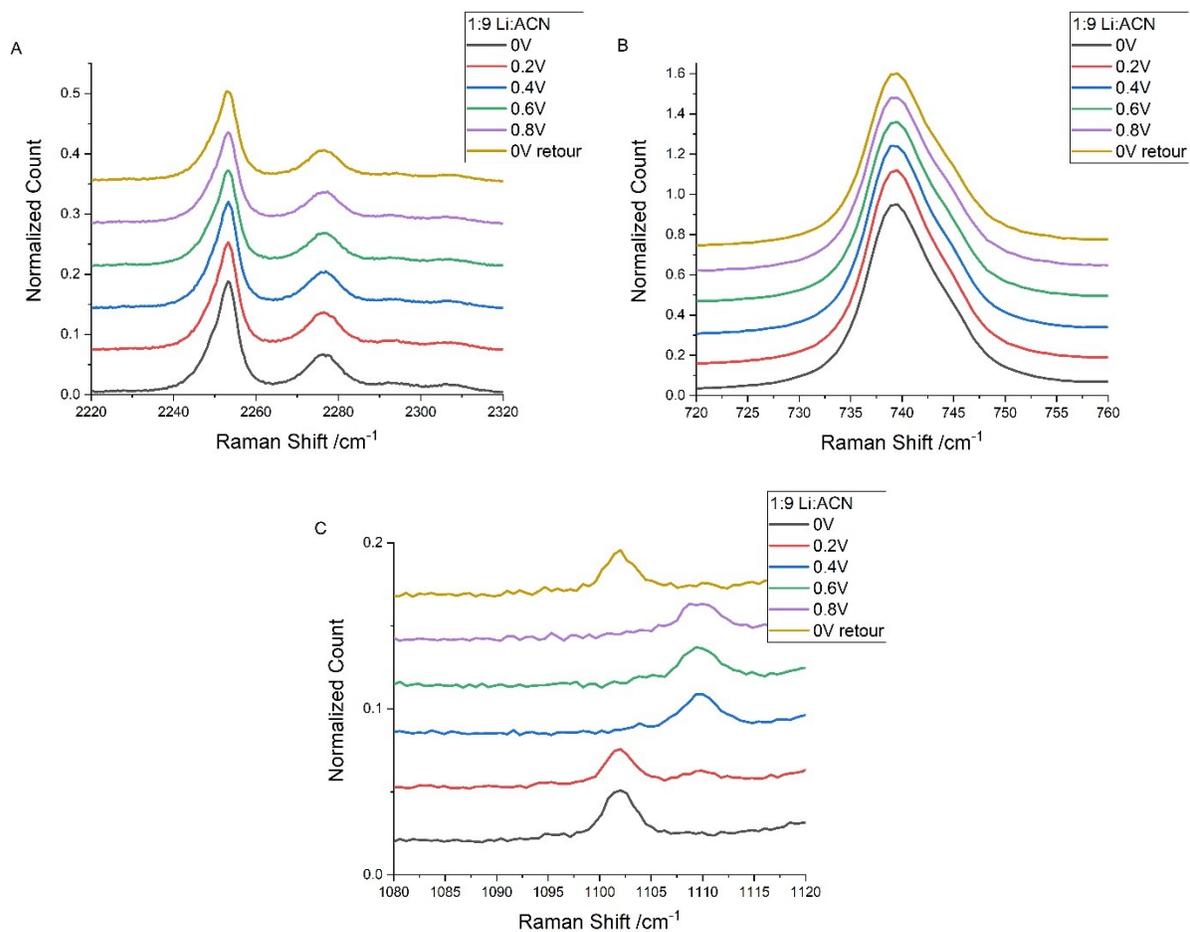


Figure S4.22 Impact of the potential on the SERS of a) the nitrile stretching of the acetonitrile, b) the SNS bending of the TFSI and c) the ring breathing of the ferrocene for the 1:9 LiTFSI:ACN electrolyte at the surface of the gold electrode without potential applied.

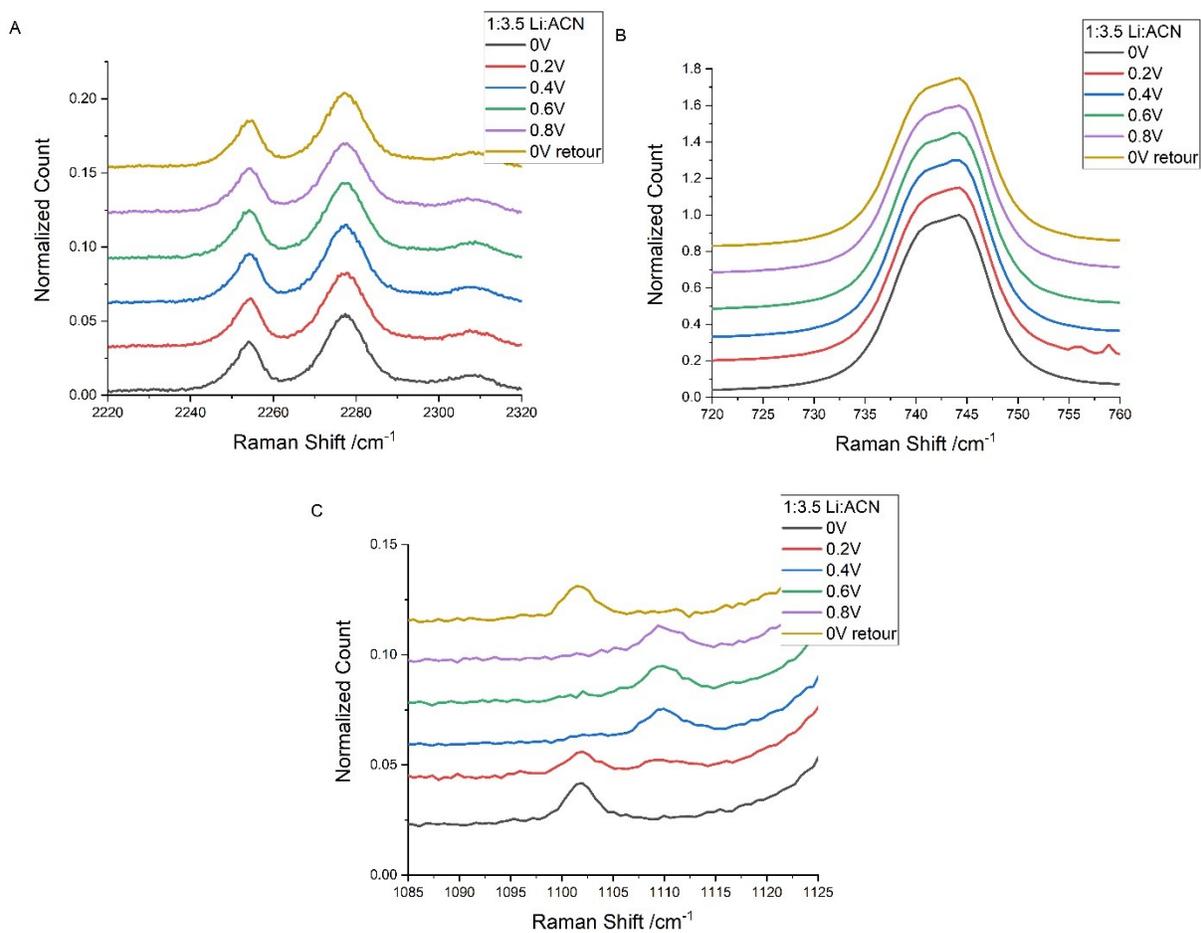


Figure S4.23 Impact of the potential on the SERS of a) the nitrile stretching of the acetonitrile, b) the SNS bending of the TFSI and c) the ring breathing of the ferrocene for the 1:3.5 LiTFSI: ACN electrolyte at the surface of the gold electrode without potential applied.

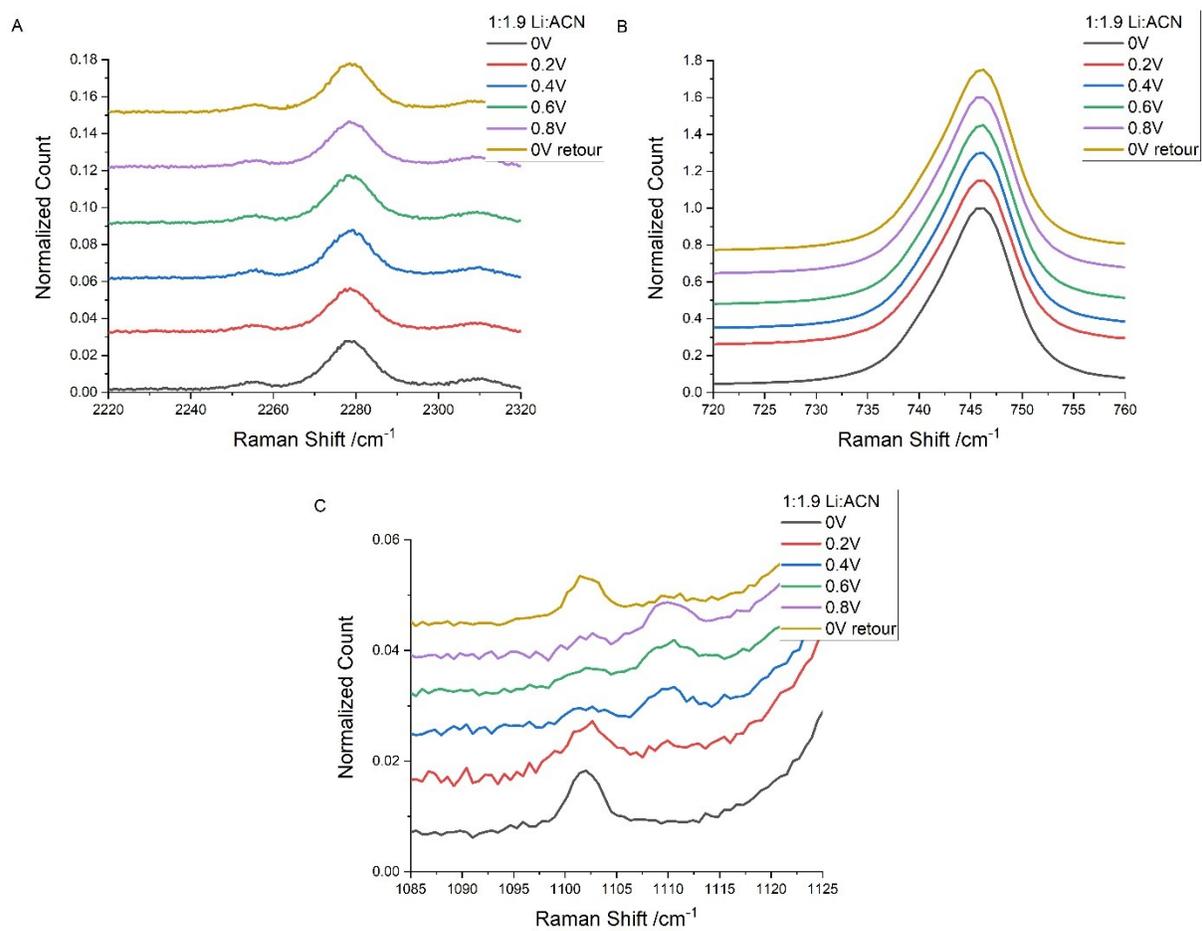


Figure S4.24 Impact of the potential on the SERS of a) the nitrile stretching of the acetonitrile, b) the SNS bending of the TFSI and c) the ring breathing of the ferrocene for the 1:1.9 LiTFSI:ACN electrolyte at the surface of the gold electrode without potential applied.

Chapitre 5 – Conclusions et perspectives

5.1 Résumé et conclusions générales

Les travaux de cette thèse ont pour objectif de répondre à la problématique : qu'elle est l'impact de la structure des ÉHC sur le transfert d'électron et si la structure a un impact qu'elles sont les interactions entre les différentes espèces en jeu. Précédemment, les études avec les ÉHC étaient presque exclusivement sur l'application de ceux-ci comme électrolyte dans les systèmes de stockage d'énergie. Les recherches avec les sondes électrochimiques sur la compréhension des propriétés de transport et le transfert d'électron hétérogène dans les ÉHC avec une sonde électrochimique étaient presque inexistantes. Nos travaux sont parmi les premiers à se pencher sur les impacts de la méthode de préparation des ÉHC et le transfert d'électron d'un couple redox (Fc^+/Fc) dans ces milieux.

Les travaux de cette thèse sont divisés en deux approches : la première est de comprendre et contrôler les propriétés des ÉHC et la seconde est l'étude du transfert d'électron du couple Fc^+/Fc dans les ÉHC. Pour la première approche, les travaux se sont concentrés sur les sources d'eau et l'impact de celle-ci sur les propriétés physicochimiques et la fenêtre de stabilité électrochimique. Au départ du projet, les méthodes de préparations des électrolytes variaient d'une publication à l'autre et la mention de la teneur d'eau dans les ÉHC était absente dans la plupart des cas cette problématique persiste encore à ce jour. L'utilisation de sel hygroscopique tel le LiTFSI et LiFSI pour atteindre le régime hautement concentré nécessite une attention particulière comme nous l'avons illustré dans la première étude du projet (**Chapitre 3**). Plusieurs facteurs ont un impact sur la teneur d'eau finale de l'électrolyte ceux dont le fournisseur du sel et le taux d'adsorption d'eau de l'électrolyte. La grande quantité de sel utilisée dans la préparation des ÉHC est la principale source d'humidité. Nos travaux montrent que la teneur d'eau varie significativement, plusieurs ordres de grandeurs, d'un fournisseur à l'autre, l'utilisation de sel sans prétraitement est déconseillée et une étape de séchage peut être nécessaire si le fournisseur ne garantit pas une teneur d'eau très faible (<50 ppm). Le temps d'entreposage a aussi un impact sur l'absorption de l'eau dans l'électrolyte, peu importe la

concentration, les électrolytes à base de ces sels hygroscopiques absorbent de l'eau même dans une atmosphère contrôlée telle une boîte à gant. Le temps entre la préparation de l'électrolyte et son analyse doit donc être minimisée, le taux d'absorption de l'eau dans les premières 48h est minimal, mais après 9 jours la teneur d'eau est près du triple, et ce pour une solution diluée ou hautement concentrée. Pour l'impact de la teneur d'eau sur les propriétés et la fenêtre de stabilité, les propriétés physicochimiques sont insensibles à l'eau sous 1000 ppm, cependant, une grande quantité d'eau (>4000 ppm) diminue significativement la densité et la viscosité. La fenêtre de stabilité électrochimique est très sensible à la présence d'eau, une faible teneur d'eau (<200 ppm) est suffisante pour diminuer la fenêtre de stabilité de 5.25V pour un électrolyte sec à 3.75V, la stabilité du côté de la réduction est particulièrement affectée par la présence d'eau. Cette étude montre l'importance de la préparation adéquate des ÉHC et l'effet de trace d'eau sur les propriétés de ces électrolytes. Les travaux montrent que la préparation des ÉHC est à considérer pour leur utilisation, pour les batteries Li-ions, la présence d'eau n'est pas un facteur puisque les électrolytes sont aussi sensibles, par contre, pour d'autres systèmes électrochimiques (électrocatalyse, électrolyse) il faut s'assurer de maintenir une atmosphère contrôlée en tout temps pour les systèmes organiques.

À la suite de l'établissement de la méthode de préparation des électrolytes, nous avons exploré l'électrochimie du couple Fc^+/Fc dans les ÉHC. Le couple Fc^+/Fc est un standard en électrochimie et ses propriétés sont connues des milieux classiques aux liquides ioniques. Ces derniers se rapprochent des ÉHC, les études du couple dans ces milieux ont révélé que la viscosité est en grande partie responsable des propriétés électrochimiques.¹⁻³ Au moment du dépôt, une seule publication avait étudié l'électrochimie du couple Fc^+/Fc dans les ÉHC, mais l'étude s'est limitée à une concentration molaire de 2 M LiTFSI dans le DMSO, à cette concentration, il reste encore une bonne proportion de solvant libre. Outre cette étude, aucun groupe, à notre connaissance, s'est penché sur l'électrochimie d'espèces électroactive dans les ÉHC. Les études sur ces électrolytes étaient principalement axées sur les dispositifs de stockage d'énergie (supercapaciteur et batterie Li), dans les dernières années, les études étaient axées sur la compréhension des propriétés de transport ionique et la formation de la SEI dans ces électrolytes. Nos travaux sur l'électrochimie du couple Fc^+/Fc dans les ÉHC (**Chapitre 4**) montrent la différence

de comportement électrochimique entre les milieux dilués et hautement concentrés, en plus de montrer que les théories développées dans les milieux idéalement dilués ne s'appliquent plus lorsqu'on atteint le régime hautement concentré. Les travaux présentés dans le chapitre 4 illustrent les différences entre les deux formes du couple Fc^+/Fc , la concentration de sel affecte différemment les deux espèces, la réduction du Fc^+ dans les ÉHC est plus difficile que dans les milieux dilués. Nous avons montré cette différence pour deux systèmes soit : pour le Fc dissout en solution et pour le Fc attaché à l'électrode à l'aide de monocouche auto assemblée fonctionnalisée avec une tête terminale Fc (Fc -SAM). Dans ces deux systèmes, la constante de transfert d'électron hétérogène est stable dans les milieux dilués et chute lorsqu'on atteint les milieux hautement concentrés ($> 1 : 4$ LiTFSI : ACN). Les CV montrent une réduction plus rapide que l'oxydation dans les milieux dilués et lorsqu'on atteint les ÉHC, la réduction devient plus difficile que l'oxydation. La constante de transfert d'électron hétérogène montre cette inversion avec les Fc -SAM, la réduction dans les ÉHC est plus lente due à l'énergie de réorganisation lors de la réduction du Fc^+ au Fc . La densité de charge ne diminue pas significativement avec l'augmentation de la vitesse de balayage ce qui signifie que le pairage d'ion ne limite pas la cinétique de transfert d'électron, mais bien l'énergie de réorganisation. Cette étude avec les deux systèmes montre que la sphère de solvation des deux espèces du couple Fc^+/Fc est affectée différemment par la concentration de sel et la structure des ÉHC.

En complément de l'étude de l'électrochimie du couple Fc^+/Fc dans les ÉHC, nous avons couplé l'électrochimie avec la spectroscopie Raman. La spectroscopie Raman est utilisée pour étudier la structure des ÉHC. Le lien de coordination formé lors de la solvation du Li^+ par le solvant affecte la vibration du solvant et de l'anion. Dans le cas du système étudié, la vibration d'élongation de la fonction nitrile de l'acétonitrile se déplace à plus haut nombre d'onde sur le spectre Raman dû à l'interaction entre le Li^+ et l'acétonitrile. Pour l'anion (TFSI⁻), il y a trois contributions : les anions libres, en pair d'ion et en agrégat, le nombre d'onde de la flexion du S-N-S du TFSI⁻ augmente vers de plus hauts nombres d'onde avec l'augmentation de la concentration de sel due à l'augmentation des CIP et AGG en solution. Pour notre étude, la vibration « ring breathing » du couple Fc^+/Fc devrait être affectée de la même façon que le solvant et le sel selon les espèces dans la sphère de solvation. Les résultats spectroscopiques montrent

un élargissement de la bande du Fc avec l'augmentation de la concentration de sel pour le Fc. Il est possible d'observer l'impact de la concentration sel sur le Fc⁺ en couplant la spectroscopie Raman avec l'application de potentiel pour générer le Fc⁺ à la surface de l'électrode. Dans le cas du Fc⁺, les pics sont plus larges que le Fc ce qui indique plus d'interactions électrostatiques avec le milieu à toutes les concentrations et dans les ÉHC le pic à deux contributions. Le ferrocénium se retrouve dans deux milieux ce qui coïncide avec les résultats de dynamique moléculaire précédemment publiés où dans les ÉHC il y a deux structures, la première est un réseau de Li⁺ partiellement solvato et de TFSI⁻ et la seconde structure à l'extérieur de ce réseau se trouve du solvant libre. Les résultats Raman montrent que le Fc⁺ se trouve dans ces deux environnements ce qui explique la différence de comportement électrochimique entre le Fc et le Fc⁺ dans les milieux hautement concentrés dus à la différence de sphère de solvation entre les deux espèces l'énergie de réorganisation des deux espèces lors du transfert d'électron diffère. Cette seconde partie de l'étude montre que le Fc⁺ à haute concentration de sel à deux contributions avec les connaissances actuelles sur la structure des ÉHC l'hypothèse proposée est que le Fc⁺ se trouve dans deux environnements différents et ces environnements ont un impact sur l'électrochimie de l'espèce.

Les avancées scientifiques présentées dans cette thèse mettent en évidence l'utilisation des ÉHC comme électrolyte pour les réactions de transfert d'électron ce qui permettra d'augmenter l'intérêt des ÉHC comme milieu pour les réactions de transfert électronique autre que les applications en système de stockage d'énergie et de continuer à explorer l'électrochimie de molécules redox dans ces électrolytes. Les travaux présentés montrent que la structure ÉHC a un impact sur le transfert d'électron du couple Fc⁺/Fc et qu'elle affecte différemment les deux états d'oxydation du couple. La cinétique de transfert d'électron est plus rapide pour le Fc⁺ dans les milieux dilués que le Fc, en revanche dans les ÉHC, la cinétique du Fc⁺ est plus lente due aux interactions électrostatiques entre le Fc⁺ et les complexes trouvés dans les ÉHC. Cette variation de l'électrochimie du couple montre l'influence de la structure des ÉHC sur le transfert d'électron. La différence de charge entre les deux espèces du couple est en cause pour expliquer cette différence, les complexes trouvés dans les ÉHC sont principalement chargés négativement pour le système LiTFSI : ACN et le Fc⁺ chargés positivement sont plus fortement affectés par la structure

des ÉHC que le Fc qui est neutre. Cette thèse montre qu'il reste beaucoup à comprendre sur la structure et l'impact de celle-ci sur le comportement électrochimique dans ces électrolytes. Les travaux montrent que l'impact du système LiTFSI-ACN sur l'électrochimie du couple Fc^+/Fc et la charge de la sonde électrochimique joue un rôle important dans l'interaction entre la sonde et le milieu.

5.2 Travaux futurs

Les prochains travaux à partir de cette thèse sont de confirmer l'hypothèse de la présence du Fc^+ dans deux milieux observés dans les spectres Raman à haute concentration de sel. Une meilleure compréhension de l'environnement chimique du Fc^+/Fc dans les ÉHC permettra de mieux comprendre les interactions entre la sonde électrochimique et les complexes trouvés dans les ÉHC.

Plusieurs techniques sont disponibles pour confirmer l'hypothèse que le Fc^+ se trouve dans deux environnements parmi celles-ci la spectroscopie de fine structure près du front d'absorption de rayons X (NEXAFS) et la résonance paramagnétique d'électron (EPR) sont les plus appropriées pour sonder l'environnement chimique du Fc^+ dans les électrolytes hautement concentrés. Le Fc^+ est une espèce paramagnétique ce qui rend son étude plus complexe, les techniques classiques comme la résonance magnétique nucléaire ne peuvent être utilisées, il faut donc se pencher vers des techniques plus complexes. L'utilisation de NEXAFS pour caractériser la structure et la sphère de solvation des LIs a déjà été rapportée ⁴, ces systèmes sont très similaires au ÉHC. Le NEXAFS est une technique qui envoie un faisceau d'électrons à haute énergie sur un substrat et trois phénomènes sont observables : 1) l'émission d'un photoélectron, 2) fluorescences et 3) émissions d'un électron Auger. Pour le Fc^+ , les deux premiers phénomènes sont d'intérêt, pour l'émission d'un photoélectron, il y aurait une duplication des raies du Fc^+ à deux déplacements chimiques et dans le cas de la fluorescence, un effet solvatochromique serait observé avec deux émissions à différentes longueurs d'onde dues aux différents environnements chimiques du Fc^+ . L'utilisation d'un synchrotron pour le NEXAFS permettrait de confirmer l'hypothèse que le Fc^+ se trouve dans deux environnements distincts

dans les ÉHC. La seconde technique est l'EPR très similaire à la RMN, mais le spin excité est celui d'électron non-pairé plutôt que le spin du noyau en RMN. Le Fc^+ est une espèce paramagnétique l'utilisation du EPR plutôt que la RMN pour sonder son environnement chimique permettrait d'observer un déplacement champ magnétique selon l'environnement du Fc^+ . L'amélioration de la compréhension de la sphère de solvation du Fc^+/Fc dans les ÉHC est essentielle pour mieux comprendre les ÉHC comme électrolyte pour les réactions de transfert d'électron hétérogène et relier l'impact de la sphère de solvation sur l'électrochimie d'espèce électroactive dans els ÉHC.

Il reste encore beaucoup de travail pour bien comprendre les propriétés de ces électrolytes particuliers. Cette thèse démontre qu'il est possible d'utiliser les ÉHC comme électrolyte pour les réactions de transfert d'électron hétérogène et que la structure de ces électrolytes affecte différemment l'électrochimie des espèces électroactives. Cette thèse s'est concentrée sur le système LiTFSI : ACN avec le couple Fc^+/Fc , mais plusieurs autres combinaisons de solvant et sels sont rapporté dans la littérature et couple redox disponibles. Les travaux présentés servent de base à la recherche sur l'électrochimie dans les ÉHC, quelles que soient les espèces de solvants, de sels ou d'électroactifs utilisés. Il y a très peu de publications voir aucune qui se sont penché sur cette problématique de l'utilisation des ÉHC comme électrolyte pour les réactions de transfert d'électron hétérogène autre que nos études. Les travaux présentés dans cette thèse montrent que la structure des ÉHC affecte le transfert d'électron par les interactions électrostatiques entre la sonde électrochimique et les complexes présents dans les ÉHC. Ces interactions supplémentaires sont responsables de la différence de comportement électrochimique entre les milieux dilués et hautement concentrés. Ces interactions supplémentaires avec les cations pourraient être bénéfiques dans des applications d'électrocatalyse pour réduire les réactions secondaires indésirables d'espèces chargées positivement ou ralentir la diffusion des cations de la surface de l'électron pour faciliter les réactions de transfert d'électron.⁵ Une compréhension plus approfondie de la sphère de solvation des espèces électroactives dans les milieux hautement concentrés autres que le système présenté LiTFSI : ACN avec le couple Fc^+/Fc est nécessaire pour permettre de développer des ÉHC adaptés aux différentes applications tel que la réduction du CO_2 , la production d'ammoniac et les systèmes de stockage d'énergie. Dans le futur, il n'est pas impossible avec une

meilleure compréhension des interactions dans les ÉHC que des électrolytes pourront être développés pour contrôler certaines réactions de transfert d'électron.

5.3 Références

1. Bentley, C. L.; Li, J.; Bond, A. M.; Zhang, J., Mass-Transport and Heterogeneous Electron-Transfer Kinetics Associated with the Ferrocene/Ferrocenium Process in Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (30), 16516-16525.
2. Fietkau, N.; Clegg, A. D.; Evans, R. G.; Villagrán, C.; Hardacre, C.; Compton, R. G., Electrochemical Rate Constants in Room Temperature Ionic Liquids: The Oxidation of a Series of Ferrocene Derivatives. *ChemPhysChem* **2006**, *7* (5), 1041-1045.
3. Fontaine, O.; Lagrost, C.; Ghilane, J.; Martin, P.; Trippé, G.; Fave, C.; Lacroix, J. C.; Hapiot, P.; Randriamahazaka, H. N., Mass transport and heterogeneous electron transfer of a ferrocene derivative in a room-temperature ionic liquid. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2009**, *632* (1), 88-96.
4. Fogarty, R. M.; Matthews, R. P.; Clough, M. T.; Ashworth, C. R.; Brandt-Talbot, A.; Corbett, P. J.; Palgrave, R. G.; Bourne, R. A.; Chamberlain, T. W.; Vander Hoogerstraete, T.; Thompson, P. B. J.; Hunt, P. A.; Besley, N. A.; Lovelock, K. R. J., NEXAFS spectroscopy of ionic liquids: experiments versus calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19* (46), 31156-31167.
5. Yan, C.; Xu, R.; Xiao, Y.; Ding, J.-F.; Xu, L.; Li, B.-Q.; Huang, J.-Q., Toward Critical Electrode/Electrolyte Interfaces in Rechargeable Batteries. *Advanced Functional Materials* **2020**, *30* (23), 1909887.