



HAL
open science

Cristaux liquides ioniques thermotropes : Relations structure/propriétés de transport ionique

Hélène Pung

► **To cite this version:**

Hélène Pung. Cristaux liquides ioniques thermotropes : Relations structure/propriétés de transport ionique. Autre. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2024. Français. NNT : 2024GRALV007 . tel-04652426

HAL Id: tel-04652426

<https://theses.hal.science/tel-04652426>

Submitted on 18 Jul 2024

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : CSV- Chimie et Sciences du Vivant

Spécialité : Sciences des Polymères

Unité de recherche : Systèmes Moléculaires et Nano Matériaux pour l'Énergie et la Santé

**Cristaux liquides ioniques thermotropes : Relations
structure/propriétés de transport ionique**

**Thermotropic Ionic Liquid Crystals: Structure/Ionic transport
properties relationships**

Présentée par :

Hélène PUNG

Direction de thèse :

Patrice RANNOU

DIRECTEUR DE RECHERCHE, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

Manuel MARECHAL

CHARGE DE RECHERCHE HDR, Université Grenoble Alpes

Co-directeur de thèse

Rapporteurs :

Christel LABERTY-ROBERT

PROFESSEURE DES UNIVERSITES, Sorbonne Université

Christophe SINTUREL

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université d'Orléans

Thèse soutenue publiquement le **15 mars 2024**, devant le jury composé de :

Patrick JUDEINSTEIN,

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Ile-de-France Sud

Président

Patrice RANNOU,

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Alpes

Directeur de thèse

Manuel MARECHAL,

CHARGE DE RECHERCHE HDR, CNRS délégation Alpes

Co-directeur de thèse

Christel LABERTY-ROBERT,

PROFESSEURE DES UNIVERSITES, Sorbonne Université

Rapporteuse

Christophe SINTUREL,

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université d'Orléans

Rapporteur

Renaud BOUCHET,

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Grenoble INP

Examineur



À mes parents et à mes grands-parents,

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire Systèmes Moléculaires et nanoMatériaux pour l'Energie et la Santé (UMR5819-SyMMES (CNRS/CEA/UGA/Grenoble-INP)) hébergé par l'Institut de Recherche Interdisciplinaire de Grenoble (IRIG) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) de Grenoble.

M'adressant tout d'abord à mes codirecteurs de thèse, les Dr. Patrice RANNOU et Dr. Manuel MARÉCHAL, je tiens à leur exprimer ma gratitude pour leur confiance ainsi que leur haut niveau d'exigence scientifique tout au long de ces 3 années de recherche doctorale. Je remercie chaleureusement Patrice pour son expertise dans les cristaux liquides ainsi que pour son rôle de directeur de thèse empreint d'exigence scientifique, de discipline et de persévérance. A Manuel, je te suis reconnaissante pour ton expertise dans le transport ionique. Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ma vie de doctorante au sein du laboratoire : les "permanents", les (post)doctorants, les stagiaires avec qui j'ai pu discuter et échanger. Je remercie plus particulièrement Galyna, Yassine, Harpalsinh, Lucas et Bertrand. Je n'oublie pas Pierre-Alain BAYLE pour m'avoir formé à la spectroscopie RMN, ni Jacques PECAUT pour ses enseignements en spectrométrie de masse et pour avoir effectué mes caractérisations, et enfin Stéphane LEQUIEN, pour m'avoir formé aux manipulations de diffusion des rayons X (SAXS/WAXS).

En second lieu je remercie les partenaires de mon projet ANR [CITADEL](#) : le Dr. Celso YASSUO OKADA JUNIOR, le Professeur Sébastien LIVI, le Professeur Jannick DUCHET-RUMEAU, le Dr. Mirella SIMOES SANTOS, le Professeur Agilio PADUA, le Professeur Johan JACQUEMIN et le Dr. Marc BLETRY. Ce fut un plaisir et un privilège d'avoir pu travailler avec vous. J'ai pu constater la valeur du travail d'équipe et l'expertise que chacun a apporté, afin de construire quelque chose de plus grand ensemble. Je tiens également à remercier les chercheurs des lignes de lumière (CRG BM02-D2AM et ID31) de l'[EBS-ESRF](#). Ce fut une exceptionnelle et formatrice expérience de travail : je tiens à adresser mes sincères remerciements au Dr. Isabelle MORFIN et au Dr. Gilbert CHAHINE de BM02-D2AM@ESRF et au Dr. Jakub DRNEC et au Dr. Marta MIROLO d'ID31@ESRF pour leur passion communicative de la recherche dans une Très Grande Infrastructure de Recherche (TGIR) d'exception comme l'est l'EBS-ESRF. Ce fut un plaisir d'avoir pu échanger et d'apprendre à vos côtés !

J'adresse mes chaleureux et sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mes travaux de thèse : les professeurs Christel LABERTY-ROBERT et Christophe SINTUREL dans leur fonction de rapporteurs et le professeur Renaud BOUCHET et Dr. Patrick JUDEINSTEIN dans leur rôle d'examinateurs.

Tout au long de mon cursus académique, j'ai eu l'immense chance et privilège d'avoir croisé sur ma route des personnes qui ont été une lumière dans mon parcours et je tiens absolument à leur témoigner ma profonde gratitude. En premier lieu, je rends hommage à mon cher professeur d'Histoire-Géographie de 1^{ère}, Mr. V. ANGELO, le premier à avoir su me transmettre sa passion pour le savoir. Sa bienveillance, sa grande humanité et sa sagesse sont restés gravés en moi et m'ont depuis accompagné et guidé tout au long de ma vie. Il y a certaines rencontres, qu'il est aisé de reconnaître comme des bénédictions, et ce en fut une. Je me dois également de remercier mon tuteur de stage aux Arts et Métiers de Paris, le Dr. Sébastien ROLAND, avec qui j'ai réellement apprécié travailler, je te remercie pour ta confiance et pour avoir toujours cru en moi. Enfin, mon tuteur de stage de fin d'études chez Michelin, le Dr. Régis SCHACH, avec qui j'ai énormément appris et apprécié travailler.

Je remercie mes amis, Yacine et ma famille qui m'ont soutenu, autant dans les moments de joie que dans les moments moins faciles. Je remercie mon frère, Vincent et ma sœur, Roseline, dont je suis très fière. Merci à Lilou, ma cousine et ma meilleure amie. Enfin, je suis éternellement reconnaissante envers mes parents et mes grands-parents pour leurs sacrifices. Je remercie ma mère, pour son amour inconditionnel, mon père, pour son courage, son intégrité et son honnêteté, mon grand-père, pour m'avoir transmis force et ambition, et ma grand-mère pour sa joie de vivre.

INTRODUCTION GENERALE	11
CHAPITRE I. CONTEXTE ET INTRODUCTION AUX MATERIAUX MESOMORPHES CONDUCTEURS IONIQUES	15
I.1 CONTEXTE DE L'ETUDE : DES MATERIAUX ORGANIQUES AUTOORGANISES VERS DES ELECTROLYTES POUR L'ENERGIE	15
I.2 CRISTAUX LIQUIDES (CLS)	16
I.2.1. <i>Mésomorphisme dans les CLs</i>	18
I. 2. 1. A. Ingénierie/architecture supramoléculaire des CLs.	18
I. 2. 1. B. Paramètre d'ordre (macro/supra)moléculaire des CLs.	21
I. 2. 1. C. Les mésophases les plus couramment formées par les CLs.	23
I.2.2. <i>Présence de défauts et processus de réparation dynamique dans les CLs : description qualitative des mésophases.</i>	26
LES CRISTAUX LIQUIDES IONIQUES THERMOTROPES (CLITs).....	28
I.3.1 <i>Mésomorphisme et dimensionnalité de transport ionique</i>	30
I.3.1 A Les mésophases colonnaires (transport ionique quasi-1D).....	31
I.3.1 B Les mésophases smectiques (transport ionique 2D & 3D)	32
I.3.1 C Les mésophases cubiques (transport ionique 3D)	34
I.3.2 <i>Les mécanismes de transport ionique au sein des CLITs</i>	37
I.3.2 A Les mécanismes de transport ionique élémentaires par "saut"	37
I.3.2 B Les mécanismes de transport ionique coordonnés véhiculaire	39
I.3.3 <i>La mosaïcité dynamique des CLITs</i>	39
I.3.3 A Influence de la mosaïcité dynamique sur les propriétés de transport ionique.....	40
I.3.4 <i>Influence de paramètres externes sur l'organisation supramoléculaire dynamique des CLITs</i>	41
I.3.4 A Influence des surfaces d'ancrage sur l'organisation supramoléculaire des CLITs	41
I.3.4 B Influence de la photo-irradiation sur l'organisation supramoléculaire des CLITs	42
I.3.4 C Influence d'un champ électrique/magnétique sur l'organisation supramoléculaire des CLITs.....	43
I.3.5 <i>CLITs : Electrolytes 2.0 pour l'énergie ?</i>	45
I.3.5 A Pour le stockage électrochimique de l'énergie	45
I.3.5 B Pour la conversion électrochimique de l'énergie	46
1.4 INTRODUCTION A MON PROJET DE RECHERCHE	48
I.4.1 <i>Objectifs et projet de recherche dans lequel s'inscrit la thèse</i>	48
I.4.2 <i>Ingénierie moléculaire, synthèses et caractérisations chimiques</i>	48
I.4.2 A Conducteurs anioniques (A-CLITs) de $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$	49
I.4.2 B Conducteurs cationiques (C-CLITs) de DHP^-/X^+	51
CONCLUSION DU CHAPITRE I.....	53
CHAPITRE II. ELECTROLYTES MESOMORPHES : CORRELATIONS STRUCTURE-PROPRIETES DE TRANSPORT IONIQUE	55
II.1 CRISTAUX LIQUIDES IONIQUES THERMOTROPES A BASE DE $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$	56
II.1.1 <i>Comportement thermique : Stabilité et transitions de phase des A-CLITs</i>	56
II.1.2 <i>Propriétés optiques des mésophases des A-CLITs</i>	59
II.1.3 <i>Organisation supramoléculaire des mésophases des A-CLITs</i>	61
II.1.4 <i>Conclusion sur le comportement mésomorphe : Effet de l'anion sur le confinement des A-CLITs</i>	77
II.1.5 <i>Propriétés de transport anionique des A-CLITs</i>	78
II.1.6 <i>Corrélations structure-propriétés de transport anionique au sein des A-CLITs</i>	83
II.2 CRISTAUX LIQUIDES IONIQUES THERMOTROPES DHP^-/X^+	84
II.2.1 <i>Comportement thermique : Stabilité et transitions de phase des C-CLITs</i>	84
II.2.2 <i>Propriétés optiques des mésophases formées par les C-CLITs</i>	86
II.2.3 <i>Organisation supramoléculaire des mésophases formées par les C-CLITs</i>	86
II.2.4 <i>Corrélations structure-propriétés de transport (cat)ionique</i>	102
II.3 CONCLUSION DU CHAPITRE II.....	104
II.3.1 <i>Conclusion sur les A-CLITs</i>	104
II.3.2 <i>Conclusion sur les C-CLITs</i>	105
CHAPITRE III. INFLUENCE DE LA MOSAÏCITE DYNAMIQUE SUR LE TRANSPORT IONIQUE	107
III.1 DEMARCHE SCIENTIFIQUE	108
III.2 METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	108

III.2.1 Ligne ID31 à l'EBS-ESRF.....	108
III.3 AU SEIN DE STRUCTURES CONDUCTEURS ANIONIQUES (A-CLITS)	113
III.3.1 Variations du comportement mésomorphe de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$	113
III.3.1. A. Effet du champ magnétique sur les distances inter-lamellaires de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$	113
III.3.1. B. Effet du champ magnétique sur l'alignement homogène de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$	116
III.3.1. C. Effet du champ magnétique sur les tailles de domaines de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$	117
III.3.2. A. Effet du champ magnétique sur le transport ionique de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$	118
III.3.3. A. Effet du champ magnétique sur l'épaisseur des sous-couches ioniques d_{ion} de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$	121
III.3.3. B. Effet du champ magnétique sur l'épaisseur des sous-couches aliphatiques d_{ch} de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$	122
III.3.3. C. Effet du champ magnétique sur le confinement de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$	123
III.3.3. D. Corrélations structure-propriétés de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$	124
III.4 AU SEIN DE STRUCTURES CONDUCTRICES CATIONIQUES (C-CLITS)	125
III.4.1 Variations du comportement mésomorphe de la mésophase monotrope $Cub_{bi}(1a3d)$ du C-CLIT DHP/ K^+	125
III.4.1. A. Effet du champ magnétique sur la maille cubique du C-CLIT DHP/ K^+	125
III.4.1. B. Effet du champ magnétique sur la taille de domaines du C-CLIT DHP/ K^+	128
III.4.2 Influence du champ magnétique sur les propriétés de transport de la mésophase $Cub_{bi}(1a3d)$ du C-CLIT DHP/ K^+	129
III.4.3 Variations du comportement mésomorphe de la mésophase Col_{hex} du C-CLIT DHP/ K^+	131
III.4.3. A. Effet du champ magnétique sur les distances inter-colonnaires a_{hex} du C-CLIT DHP/ K^+	131
III.4.3. B. Effet du champ magnétique sur la taille des domaines colonnaires du C-CLIT DHP/ K^+	134
III.4.4 Influence du champ magnétique sur le transport ionique quasi-1D (Col_{hex}), 3D ($Cub_{bi}(1a3d)$) et aux interfaces du C-CLIT DHP/ K^+	136
III.5 CONCLUSION DU CHAPITRE III	142
III.5.1 Conclusions sur l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$	142
III.5.2 Conclusions sur le C-CLIT DHP/ K^+	142
CHAPITRE IV – TECHNIQUES EXPERIMENTALES	145
IV. 1 SYNTHESSES DES A-CLITS.....	146
IV. 1. 1 Synthèse du synthon $C_{18}Im$	146
IV. 1. 2 Synthèse de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$	146
IV. 1. 3 Synthèse de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$	147
IV. 1. 4 Synthèse de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$	147
IV. 1. 5 Synthèse de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$	147
IV. 2 SYNTHESSES DES C-CLITS.....	148
IV. 2. 1 Synthèse des DHP/ X^+	148
IV. 3 SPECTROSCOPIE DE RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)	149
IV.3.1 Conditions expérimentales	149
IV.3.2 Caractérisations RMN 1H et ^{13}C du produit intermédiaire $C_{18}Im$	149
IV.3.3 Caractérisations RMN 1H et ^{13}C de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$	150
IV.3.4 Caractérisations RMN 1H et ^{13}C de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$	152
IV.3.5 Caractérisations RMN 1H et ^{13}C de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$	153
IV.3.6 Caractérisations RMN 1H et ^{13}C de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$	155
IV.3.7 Interaction entre le proton H_2 (imidazolium Im^+) et l'anion X^- : Déplacement chimique en RMN 1H des A-CLITS $C_{18}C_{18}Im^+$	157
IV.3.8 Caractérisation RMN 2D (g-COSY) du synthon $C_{18}Im$	158
IV.3.9 Caractérisation RMN 2D (g-HSQC) du synthon $C_{18}Im$	159
IV.3.10 Caractérisation RMN 2D (q-HMBC) du synthon $C_{18}Im$	160
IV.3.11 Caractérisation RMN 1H et ^{13}C du C-CLIT DHP/ Li^+	161
IV.3.12 Caractérisation RMN 1H , ^{13}C et ^{31}P du C-CLIT DHP/ Na^+	162
IV.3.13 Caractérisation RMN 1H , ^{13}C et ^{31}P du C-CLIT DHP/ K^+	163
IV. 4 SPECTROSCOPIE DE RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE A GRADIENT DE CHAMP PULSE (RMN-PFG)	165
IV.4.1 Conditions expérimentales	165
IV. 5 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)	168
IV.5.1 Conditions expérimentales	168

Table des matières

IV.5.2 Spectroscopie FTIR-ATR@RT et FTIR-ATR(T) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$	168
IV.5.3 Spectroscopie FTIR-ATR@RT et FTIR-ATR(T) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$	169
IV.5.4 Spectroscopie FTIR-ATR@RT et FTIR-ATR(T) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$	170
IV.5.5 Spectroscopie FTIR-ATR@RT et FTIR-ATR(T) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$	172
IV.5.6 Spectroscopie FTIR-ATR@RT (ici 30°C) et FTIR-ATR(T) du C-CLIT DHP $^-/Na^+$	173
IV.5.7 Spectroscopie FTIR-ATR@RT (ici 30°C) et FTIR-ATR(T) du C-CLIT DHP $^-/K^+$	174
IV. 5 SPECTROMETRIE DE MASSE (MS)	175
IV.5.1 Spectres de Masse de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ (SM-ESI en mode positif)	176
IV.5.2 Spectres de Masse de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ (SM-ESI en mode négatif)	177
IV.5.3 Spectres de Masse du C-CLIT DHP $^-/X^+$ (SM-ESI en mode négatif)	178
IV. 6 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)	179
IV.6.1 Conditions expérimentales	180
IV.6.2 Thermogrammes ATG des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$	180
IV. 7 CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC POUR DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY)	181
IV.7.1 Conditions expérimentales	181
IV. 8 THERMOMICROSCOPIE OPTIQUE POLARISEE (TMOP)	183
IV.8.1 Conditions expérimentales	183
IV. 9 DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS/GRANDS ANGLES (SAXS/WAXS)	184
IV.9.1 Diffusion des rayons X sur la ligne de laboratoire de l'institut IRIG : conditions expérimentales	185
IV.9.2 Diffusion des rayons X sur les lignes de lumière à l'ESRF de Grenoble	186
IV.9.2.A SAXS/WAXS(T) sur la ligne (CRG) BM02-D2AM@ESRF (C-CLITs DHP $^-/X^+$)	186
IV.9.2.B SAXS/WAXS(T) sur la ligne (CRG) BM02-D2AM@ESRF (A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$)	187
IV.9.2.C SAXS/WAXS(T) sur la ligne ID31@ESRF	188
IV. 10 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (EIS POUR ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY)	190
IV.10.1 Conditions expérimentales : Mesures en configuration "through-plane" (TP)	191
IV.10.2 Conditions expérimentales : Mesures en configuration "in-plane" (IP)	191
IV. 11 RESULTATS COMPLEMENTAIRES : ETUDE DE L'ORGANISATION SUPRAMOLECULAIRE SUR LA LIGNE DE LABORATOIRE INTERNE A L'INSTITUT IRIG DU CEA-GRENOBLE	193
IV.11.1 SAXS/WAXS(T) d'un batch (différent de celui présenté au cours du Chapitre II&III) d'A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$...	193
IV.11.1.A SAXS/WAXS(T) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$	193
IV.11.1.B SAXS/WAXS(T) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$	194
IV.11.1.C SAXS/WAXS(T) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$	195
IV.11.1.D SAXS/WAXS(T) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$	196
IV.11.1.E Influence de la nature de l'anion sur l'organisation supramoléculaire des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$	198
IV.11.1.F Simulations atomiques et volumes moléculaire des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$	200
IV.11.1.G Effet de l'anion sur l'épaisseur des sous-couches ioniques d_{ion} et du paramètre de confinement des porteurs de charge C2D des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$	202
IV. 12 ANNEXES SUR LES ETUDES DU TRANSPORT IONIQUE AU SEIN DES CELLULES MINCES CRISTAL-LIQUIDE SUR LA LIGNE DE LUMIERE ID31	204
IV.12.1 Diagrammes de Nyquist de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$	204
IV.12.2 Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP $^-/K^+$	217
IV. 13 ANNEXES SUR LES ETUDES DU TRANSPORT IONIQUE AU SEIN DES CELLULES MINCES CRISTAL-LIQUIDE SUR LA LIGNE DE LUMIERE ID31	233
V. CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES.....	235
V.1 CONCLUSION GENERALE	235
V.2 PERSPECTIVES	238
VI. CREDITS ECTS & ACTIONS DE DISSEMINATION DES TRAVAUX DE THESE.....	241
VI.1 CREDITS ECTS.....	241
VI.2 ACTIONS DE DISSEMINATION DES TRAVAUX DE THESE	241
VI.2.1 Communications	241
VI.2.1 Publications.....	241

- ATG** : Analyse ThermoGravimétrique (**TGA**, ThermoGravimetric Analysis)
- A-CLITs** : Cristaux Liquides Ioniques Thermotropes conducteurs Anioniques
- a_{Cub}** : Paramètre de maille cubique (en Å)
- a_{hex}** : Distance inter-colonnaire (en Å)
- A_{mol}** : Surface moléculaire (en Å²)
- BM02-D2AM** : Ligne de lumière CRG à l'EBS-ESRF (<https://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM02>)
- C-CLITs** : Cristaux Liquides Ioniques Thermotropes conducteurs Cationiques
- CLs** : Cristaux Liquides
- CLITs** : Cristaux Liquides Ioniques Thermotropes
- CLLs** : Cristaux Liquides Lyotropes
- CLTs** : Cristaux Liquides Thermotropes
- Col_{hex}** : Mésophase Colonnaire hexagonale
- CPE** : Constant Phase Element
- Cub_{bi}** : Mésophase Cubique bicontinue
- d₀₀₁** : Distance caractéristique liée à la réflexion d'indice de Miller (001) en Å
- DHP⁻** : Anion du Di-*n*-HexadecylPhosphate
- DSC** : Differential Scanning Calorimetry (Calorimétrie Différentielle à Balayage)
- DSSCs**: Dye-Sensitized Solar Cells (cellule solaire a pigment photosensible)
- EIS** : Electrochemical Impedance Spectroscopy (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique, SIE)
- ESRF** : European Synchrotron Radiation Facility (<https://www.esrf.fr/home.html>)
- EPCE**: External Power Conversion Efficiency (rendement externe de conversion photovoltaïque)
- FTIR**: Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy (**IRTF** : Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier)
- FWHM**: Full-Width at Half-Maximum (Largeur à mi-hauteur)
- ID31** : Ligne de lumière à l'ESRF <https://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/StructMaterials/ID31>
- IDE** : InterDigitated Electrodes (Electrodes interdigitées)
- ILs** : Ionic Liquids (Liquides Ioniques)
- Im⁺**: Cation Imidazolium
- IR** : InfraRed (Infrarouge)
- LCDs** : Liquid Crystal Displays (Ecrans à cristaux liquides)
- MS** : Mass Spectrometry (**SM** : Spectrométrie de Masse)
- Nem** : Mésophase Nématique

$N_{\text{hex,slice}}$: Nombre de paires d'ions au sein d'un tronçon hypothétique de colonne

OCV : **O**pen **C**ircuit **V**oltage (Tension en Circuit Ouvert)

POM : **P**olarized **O**ptical **M**icroscopy (Microscopie Optique Polarisée)

POO : **P**arameter of **O**rientational **O**rders (Paramètre d'ordre Orientationnel)

q : Module du vecteur de diffusion (en \AA^{-1})

RMN : **R**ésonance **M**agnétique **N**ucléaire (**NMR**, **N**uclear **M**agnetic **R**esonance)

RT : **R**oom **T**emperature (Température ambiante)

SAXS : **S**mall **A**ngle **X**-**R**ay **S**cattering (Diffusion des rayons X aux "petites angles")

Sm : Mésophase **S**mectique

SmA : Mésophase **S**mectique **A**

SmA_d : Mésophase **S**mectique **A** interdigitée

SmB_{cryst} : Mésophase **S**mectique **B** **crystal** (appelée aussi **CrystalB** : **CrB**)

SmC : Mésophase **S**mectique **C**

T_c : Température de clarification

T_f : Température de fusion

TGIR : **T**rès **G**rande **I**nfrastructure de **R**echerche (**TGIR**)

V_{mol} : **V**olume **mol**éculaire (\AA^3)

VTF : **V**ogel-**T**amman-**F**ulcher

WAXS : **W**ide **A**ngle **X**-**R**ay **S**cattering (Diffusion des rayons X aux "grands angles")

Introduction générale

Les Cristaux Liquides Ioniques Thermotropes (CLITs) suscitent un intérêt grandissant (*notamment depuis deux décennies*) en raison de leurs facultés d'organisation supramoléculaire en mésophases (*autoassemblage hiérarchique dynamique et fluidité*) semblables aux Cristaux Liquides (CLs) qui se combinent avantageusement à un transport ionique efficace de dimensionnalités quasi-1D et 2D (transport anisotrope) et 3D (transport isotrope) encodées dans leurs architectures (macro)moléculaires. Les propriétés uniques des CLITs, telles que leur conductivité ionique, leur stabilité chimique, leur thermostabilité ainsi qu'une compatibilité avec les substrats flexibles, en font des candidats prometteurs pour jouer le rôle de matériaux électrolytiques dans les dispositifs de stockage (*e.g. les batteries ou les supercondensateurs*) et de conversion (*e.g. les piles à combustible ou encore les cellules solaires à pigment photosensible*) électrochimique de l'énergie.

Le contrôle des interactions intermoléculaires (*e.g. ioniques, dipôle-dipôle et hydrogène dans la sous-couche ionophile et les interactions de van der Waals dans la sous-couche ionophobe*), de la nanostructuration entre des parties immiscibles (*e.g. groupements polaires ionophiles vs. fragments flexibles apolaires ionophobes*) et de leur ingénierie (macro/supra)moléculaires permet aux CLITs de présenter un riche mésomorphisme en fonction de la température. Les mésophases les plus couramment rencontrées parmi les CLITs sont la mésophase Colonnaire hexagonale (Col_{hex}) présentant un transport ionique quasi-1D, les mésophases Smectique (Sm) (*transport 2D et 3D en fonction de l'absence ou présence de corrélations intra- vs. inter-lamellaires*) et la mésophase Cubique bicontinue (Cub_{bi}) présentant un transport ionique 3D. Les mésophases des CLITs sont caractérisées par la présence d'ordre orientationnel avec un degré d'ordre positionnel plus ou moins prononcé (1D pour les mésophases Sm, 2D voir 3D pour les mésophases Col et 3D pour les mésophases cubiques).

Au sein de la mésophase Col_{hex} (*autoassemblage hiérarchique dynamique en colonnes*), le transport ionique est qualifié de "quasi-1D" car les colonnes sont de nature intrinsèquement sensibles au désordre et aux défauts structuraux. Au sein de la mésophase Sm (*autoassemblage par la structuration/stratification en couches avec une alternance de sous-couches polaires/ionophiles et apolaires/ionophobes*), les ions diffusent principalement dans le plan des couches. Cependant, la présence de défauts au sein des couches induit des "canaux de fuite" pour les ions dans la direction perpendiculaire aux couches, résultant en un transport 2D et 3D. Enfin, au sein de la mésophase Cub_{bi} composée de deux réseaux interconnectés s'interpénétrant selon une symétrie donnée, l'un polaires/ionophiles et l'autre composé des parties apolaires/ionophobes, le transport ionique est isotrope (3D).

Ce riche mésomorphisme dans le transport ionique offre des possibilités (quasi-)infinies de modulation de la conduction ionique en fonction de la structure chimique des molécules de CLITs. La dimensionnalité est un facteur clé affectant la densité de porteurs de charge, la distance inter-ionique et la connectivité ionique. Ainsi, le mécanisme de transport ionique dans les CLITs peut être décrit :

i) soit comme un processus de transport dit "par sauts" (*où les ions se déplacent de façon concertée de site ionique en site ionique dans la structure*),

ii) soit véhiculaire (*impliquant le mouvement coordonné d'ions et/ou de molécules comme les paires d'ions dans l'organisation supramoléculaire*).

La mosaïcité dynamique se réfère à la coexistence de différentes orientations de domaines et d'interphases qui évoluent/changent de manière continue/dynamique au cours du temps à l'intérieur d'une mésophase. Au-delà du cas d'école que constitue un monodomaine (*analogue dynamique d'un monocristal*), les CLITs s'organisent plus spontanément en polydomaines dynamiques séparés par des interfaces ou des défauts de structures qui jouent un rôle crucial dans le transport ionique dont les CLITs sont le siège. En outre, la capacité d'organisation à longue distance des CLITs, modulée par l'ancrage sur les substrats (*utilisation de groupes fonctionnels spécifiques*) et par l'application de stimuli externes (*e.g. tels que les contraintes mécaniques, les champs électrique ou magnétique externes, la lumière, etc.*) constitue une stratégie ambitieuse pour ultimement mener à l'obtention de monodomaines. Ces stimuli provoquent des changements (*à plus ou moins longue*

portée) réversibles de l'organisation supramoléculaire des CLITs en jouant sur la nature, le type et la densité des défauts structuraux qui régulent les propriétés de transport ionique de ces électrolytes stimuli-sensibles. Leur caractère stimuli-sensible leur confère des facultés d'auto-réparation/cicatrisation/guérison de défauts et d'organisation à longue portée d'intérêt pour optimiser le transport ionique.

Malgré les avancées significatives dans l'ingénierie (macro)moléculaire et la synthèse de CLITs, leur exploitation optimale dans des applications liées à l'énergie demeure un défi en raison de la complexité des relations existantes entre leur architecture (macro)moléculaire, leur organisation supramoléculaire (*autoassemblage dynamique*) et leurs propriétés de transport ionique. Comprendre et maîtriser ces relations est essentiel pour rationaliser la conception de nouveaux CLITs présentant des performances améliorées et des fonctionnalités sur mesure. Plus précisément, ce travail de recherche porte sur les corrélations indirectes et directes entre l'organisation supramoléculaire et les propriétés de transport ionique d'électrolytes stimuli-sensibles servant de modèles à la matière molle fonctionnelle, et plus particulièrement électrolytique. Dans ce domaine, les échelles intermédiaires de temps et d'espace représentent des verrous scientifiques clés afin de décrire le transport ionique mésoscopique. La description de la mosaïcité dynamique est ainsi cruciale pour comprendre l'évolution du transport ionique entre l'échelle locale et micro/macro-scopique. La **Figure 1** résume synoptiquement les enjeux de ce travail.

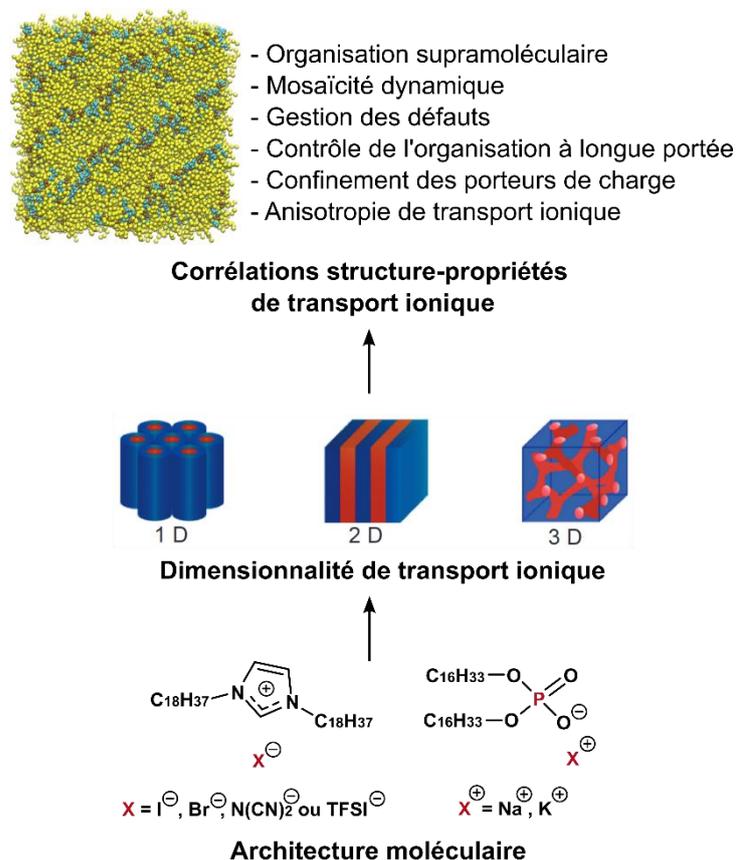


Figure 1 : Représentation synoptique du travail effectué au cours de cette thèse : Les architectures moléculaires des CLITs étudiés sont présentées (en bas), les différentes dimensionnalités de transport ionique obtenues (le schéma a été adapté de **1**, au milieu) et les corrélations structure/propriétés de transport ionique dans le cas d'une organisation lamellaire d'un CLIT où les anions apparaissent en bleu dans cette simulation numérique (en haut).

¹ Kato, T., Gupta, M., Yamaguchi, D., Gan, K. P., & Nakayama, M., Supramolecular Association and Nanostructure Formation of Liquid Crystals and Polymers for New Functional Materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 94(1), 357–376 (2021). <https://dx.doi.org/10.1246/bcsj.20200304>

Le premier chapitre de ce manuscrit porte sur une introduction aux matériaux mésomorphes conducteurs ioniques et sur le contexte général de leur étude. Plus spécifiquement, le mésomorphisme liquide-cristallin et les mécanismes de transport ionique liés à la dimensionnalité quasi-1D, 2D & 3D des mésophases de CLITs sont présentés dans le chapitre I. Le potentiel applicatif des CLITs en tant qu'électrolytes pour le stockage et la conversion électrochimique de l'énergie est ensuite discuté. Une présentation du projet de recherche que j'ai mené durant 3 années est ensuite effectuée. Elle s'attache à détailler l'architecture moléculaire, les synthèses et les caractérisations chimiques de conducteurs anioniques (A-CLITs) $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ ($X^- = Br^-, I^-, N(CN)_2^-$ et TFSI⁻) et cationiques (C-CLITs) DHP^+/X^+ ($X^+ = Na^+$ et K^+) qui représentent la dimension matériau de ce travail de thèse. Enfin, le positionnement scientifique ainsi que les questions fondamentales auxquelles ce travail de recherche a cherché à répondre seront présentés en fin de chapitre I.

Le second chapitre porte sur les corrélations indirectes existantes entre l'organisation supramoléculaire et les propriétés de transport ionique des A-CLITs et C-CLITs. Plus spécifiquement, j'y rapporte, analyse et commente leur comportement thermique et leurs propriétés optiques. Une attention toute particulière est portée sur l'étude structurale de l'organisation supramoléculaire de ces CLITs et la notion de mosaïcité dynamique est ainsi introduite expérimentalement. Le chapitre II en propose notamment une étude détaillée par diffusion des rayons X aux "petits/grands angles" sur une plateforme de laboratoire et des lignes de lumière de l'EBS-ESRF pour tirer de premières corrélations (de nature indirecte) entre organisation supramoléculaire et propriétés de transport ionique.

Le chapitre III consiste en une étude des corrélations directes existantes entre l'organisation supramoléculaire et les propriétés de transport ionique de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ et du C-CLIT DHP^+/K^+ . La notion de mosaïcité dynamique peut ainsi être étudiée via des paramètres (dimensionnalité, nanoconfinement, équilibre entre les forces de van der Waals et électrostatiques) égaux par ailleurs. La discussion scientifique des résultats permet de prendre en compte la nature particulière de ces familles d'électrolytes stimuli-sensibles, c'est-à-dire leur autoassemblage dynamique encodé par leurs structures chimiques et leurs facultés d'auto-réparation des défauts, modulés par le paramètre physique que constitue la température. Pour explorer ce champ d'investigation d'intérêt fondamental (*progrès de la connaissance pour la matière molle fonctionnelle*) et appliquée (*électrolytes bio-inspirés au travers de l'autoassemblage dynamique et des facultés d'auto-réparation*), nous avons proposé une approche expérimentale originale combinant des mesures de diffusion des rayons X aux petits/grands angles (SAXS/WAXS) en fonction de la température, de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en absence ou présence d'un champ magnétique externe modulable jusqu'à 1 Tesla. Cette étude permet ainsi d'éclairer d'un jour nouveau les résultats présentés dans le chapitre II ainsi que ceux provenant de la littérature.

Le chapitre IV est un chapitre expérimental regroupant l'ensemble des techniques ainsi que les conditions expérimentales utilisées au cours de ce travail de recherche. Des résultats expérimentaux non essentiels pour suivre le cours des idées des chapitres II et III (études chimiques, modèles d'impédance) y sont également regroupés et développés.

Enfin, ce manuscrit de thèse se termine sur une conclusion générale et des perspectives de poursuite de ces travaux. Une brève section décrivant les formations suivies au cours de ses 3 années de thèse et les actions de dissémination des résultats clôturent le manuscrit.

Chapitre I. Contexte et introduction aux matériaux mésomorphes conducteurs ioniques

I.1 Contexte de l'étude : des matériaux organiques autoorganisés vers des électrolytes pour l'énergie

Au sein de la matière molle², les conducteurs ioniques organiques³⁻⁴⁻⁵ autoorganisés⁶ sont des matériaux fonctionnels complexes présentant une organisation structurale multi-échelle⁷, modulables à façon, encodée par ingénierie (macro)moléculaire dans leurs architectures (macro)moléculaires. Des représentants emblématiques en sont les architectures (macro)moléculaires multiblocs douées de propriétés de transport ionique. Depuis leur émergence, ces matériaux électrolytiques⁸ ont suscité un intérêt croissant en raison de leur potentiel pour des applications dans le domaine du stockage et de la conversion électrochimique de l'énergie. Leur étude s'inscrit dans un changement de paradigme vis-à-vis des électrolytes liquides (*e.g. solvant avec un sel*) qui ont permis, avec les matériaux actifs d'électrodes négative et positive ad hoc, l'essor notamment (*1^{ère} commercialisation en 1991*) de la technologie de batteries Lithium-ion (LiBs, [Prix Nobel de Chimie 2019](#)) depuis plus de 3 décennies.

² Weitz, D. A., Soft materials evolution and revolution. *Nature Materials*, 21(9), 986-988 (2022). <https://dx.doi.org/10.1038/s41563-022-01356-5>

³ Gadsby, D. C., Ion channels versus ion pumps: The principal difference, in principle. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 10(5), 344–352 (2009). <https://dx.doi.org/10.1038/nrm2668>

⁴ Gouaux, E., & MacKinnon, R., Principles of Selective Ion Transport in Channels and Pumps. *Science*, 310(5753), 1461–1465 (2005). <https://dx.doi.org/10.1126/science.1113666>

⁵ Arbring Sjöström, T., Berggren, M., Gabrielsson, E. O., Janson, P., Poxson, D. J., Seitanidou, M., & Simon, D. T., A Decade of Iontronic Delivery Devices. *Advanced Materials Technologies*, 3(5), 1700360 (2018). <https://dx.doi.org/10.1002/admt.201700360>

⁶ Philp, D., & Stoddart, J. F., Self-Assembly in Natural and Unnatural Systems. *Angewandte Chemie International Edition*, 35(11), 1154–1196 (1996). <https://dx.doi.org/10.1002/anie.199611541>

⁷ Whitesides, G. M., & Grzybowski, B., Self-Assembly at All Scales. *Science*, 295(5564), 2418–2421 (2002). <https://dx.doi.org/10.1126/science.1070821>

⁸ Cho, B.-K., Nanostructured organic electrolytes. *RSC Advances*, 4(1), 395–405 (2014). <https://dx.doi.org/10.1039/C3RA45044A>

I.2 Cristaux Liquides (CLs)

La science des CLs constitue un véritable champ de recherche multi/inter-disciplinaire, trouvant de nombreuses applications non seulement dans la technologie (*écrans d'affichage LCs, dispositifs optiques, thermomètres LC, films de compensation, nanoréacteurs, matériaux à base de carbone ou polymères tels que le Vectra ou le Kevlar*), mais également dans la biologie (*virus, les membranes phospholipidiques, l'ADN, les microtubules, l'autoassemblage des protéines et la biominéralisation*).

Définition des CLs. Parmi les matériaux autoorganisés ordonnés, les CLs⁹ occupent une place particulière en raison de leur capacité unique à combiner les propriétés antagonistes des liquides et des solides. Dans l'autobiographie de Pierre Gilles de Gennes ([Prix Nobel de Physique 1991](#))¹⁰, ayant édifié de nombreuses théories sur les CLs, celui-ci expliquait : "*De fait, ce sont de curieux objets : quand ils sont chauffés, ils fondent, se transformant en un fluide laiteux, mais leurs molécules, au lieu d'être désordonnées comme dans n'importe quel liquide habituel, adoptent un certain ordre, par exemple, elles s'orientent toutes dans la même direction comme des allumettes dans une boîte. Quand les cristaux liquides sont chauffés à plus haute température, ils deviennent transparents et leurs molécules ne présentent alors plus d'ordre, comme dans un "vrai" liquide. Tout se passe comme si ces objets avaient deux "points de fusion", la phase située entre les deux étant appelée "cristal liquide", car elle est à la fois organisée (comme dans un cristal) et liquide.*"

Ainsi, les CLs sont des matériaux mésomorphes¹¹⁻¹²⁻¹³⁻¹⁴⁻¹⁵, c'est-à-dire qu'ils possèdent des états d'ordre (*organisation supramoléculaire hiérarchique et dynamique*) et de désordre, leur permettant de s'écouler à la manière des fluides aux travers de différentes échelles, caractérisés par la présence d'une mosaïcité dynamique. Leur caractère stimuli-sensible leur confère des facultés d'auto-réparation/cicatrisation/guérison de défauts et d'organisation à longue portée d'intérêt pour optimiser les corrélations structure/propriétés. La **Figure 2** représente de manière schématique l'agencement dans l'espace de mésogènes (*e.g. de forme calamitique*) en fonction de l'ordre supramoléculaire dynamique et de la température dans la phase cristalline, les mésophases SmA et Nem ainsi que la phase isotrope (ces mésophases seront présentées dans la section I.2.1 de ce manuscrit).

⁹ Geelhaar, T., Griesar, K., & Reckmann, B., 125 Years of Liquid Crystals—A Scientific Revolution in the Home. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(34), 8798–8809 (2013). <https://dx.doi.org/10.1002/anie.201301457>

¹⁰ Plévert, L., *Pierre-Gilles de Gennes : Gentleman physicien*. Ed. Belin. 496 pages (2009). ISBN-13 : 978-2701152288

¹¹ Jáklí, A., & Saupe, A., One- and two-dimensional fluids: Properties of smectic, lamellar and columnar liquid crystals. Taylor & Francis (2006). ISBN: 978-0-7503-0969-1 ou 0-7503-0969-5

¹² Kato, T., Mizoshita, N., & Kishimoto, K., Functional Liquid-Crystalline Assemblies: Self-Organized Soft Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(1), 38–68 (2006). <https://dx.doi.org/10.1002/anie.200501384>

¹³ Goodby, J. W., Materials and Phase Structures of Calamitic and Discotic Liquid Crystals. In J. Chen, W. Cranton, & M. Fihn (Eds.), *Handbook of Visual Display Technology* (pp. 1243–1287). Springer Berlin Heidelberg (2012). https://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-79567-4_81

¹⁴ Tschierske, C., Development of Structural Complexity by Liquid-Crystal Self-assembly. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(34), 8828–8878 (2013). <https://dx.doi.org/10.1002/anie.201300872>

¹⁵ Ciferri, A., Translation of Molecular Order to the Macroscopic Level. *Chemical Reviews*, 116(3), 1353–1374 (2016). <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00143>

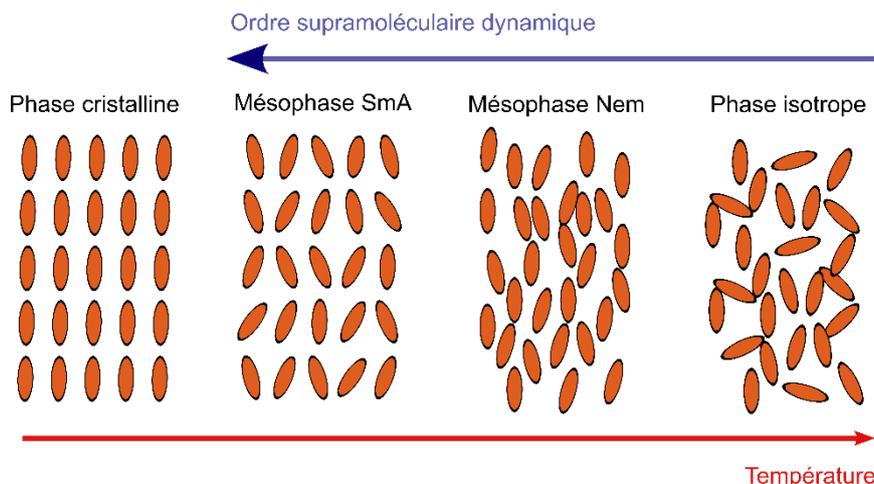


Figure 2 : Représentation schématique de l'agencement dans l'espace de mésogènes (*e.g. de forme calamitique par exemple*) en fonction de l'ordre supramoléculaire dynamique et de la température dans la phase cristalline, les mésophases SmA & Nem et la phase isotrope.

Découverte des CLs. Les premières observations de CLs ont (*probablement*) été répertoriées par Wilhelm Heintz¹⁶⁻¹⁷, un biologiste Allemand, qui a observé pour la première fois au milieu du 19^{ème} siècle (1854) les propriétés optiques particulières de certains matériaux. Il a notamment observé qu'entre deux polariseurs, lorsque la stéarine était chauffée au-dessus de 52 °C, le solide devenait un liquide laiteux. Puis, en continuant de chauffer au-dessus de 58 °C, le liquide devenait opaque et au-delà de 62.5 °C, le liquide opaque laisse place à l'observation d'un liquide clair, indiquant un changement de propriétés. La **Figure 3** présente la structure chimique ainsi que l'évolution des propriétés physiques de ce composé en fonction de la température.

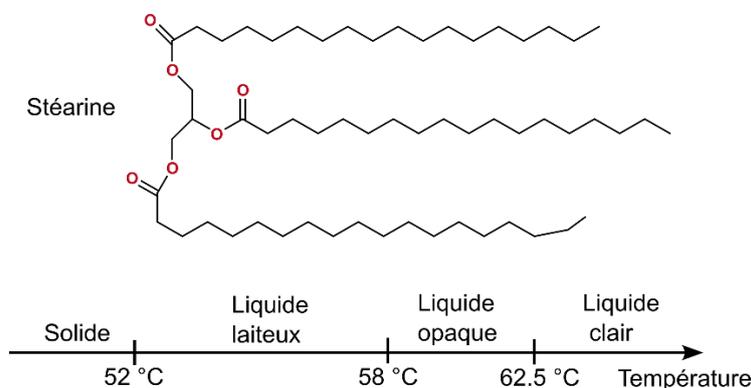


Figure 3 : Structure chimique de la stéarine et évolution des propriétés physiques en fonction de la température ayant permis les premières observations du comportement CL par le biologiste Allemand Wilhelm Heintz.

En 1888, un botaniste Autrichien, Friedrich Reinitzer¹⁸ a observé qu'un cristal de benzoate de cholestéryle, formait une phase fluide entre deux états (*liquide et solide à une température supérieure/inférieure à environ 145/179 °C, respectivement*) présentant des propriétés optiques étonnantes, telle que la biréfringence. Avec l'aide d'Otto Lehmann, un physicien Allemand, qui fut le premier à coupler une platine chauffante à un microscope optique polarisé, ces découvertes ont permis d'identifier cette nouvelle phase de la matière qu'Otto Lehmann nomme "cristal liquide". Il est à noter que G. A. Knight et B.D. Shaw ont synthétisé les premiers CLs

¹⁶ Heintz, W., Ueber den Wallrath. *Annalen der Physik und Chemie*, 168(8), 588–612 (1854). <https://dx.doi.org/10.1002/andp.18541680807>

¹⁷ Heintz, W., Ueber die Fette. *Journal für Praktische Chemie*, 66(1), 1–51 (1855). <https://dx.doi.org/10.1002/prac.18550660101>

¹⁸ Reinitzer, F., Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. *Monatshfte für Chemie*, 9(1), 421–441 (1888). <https://dx.doi.org/10.1007/BF01516710>

à base de sels de pyridinium en 1938¹⁹. Pierre-Gilles de Gennes a permis un essor de ce champ disciplinaire en développant des méthodes pour étudier et comprendre les phénomènes d'ordre/désordre dans des systèmes simples qui peuvent être généralisés à des formes plus complexes de la matière, tels que les CLs et les polymères.

Potentiel applicatif des CLs. Ce n'est qu'à la fin des années 1960 que les CLs ont pris leur essor technologique en raison de leurs potentiels applicatifs dans les écrans à CLs ("Liquid Crystal Displays", LCDs en anglais)²⁰⁻²¹ accompagnant l'essor de la microélectronique. Depuis lors, ces utilisations se sont développées vers d'autres domaines technologiques²²⁻²³⁻²⁴⁻²⁵⁻²⁶⁻²⁷ tels que les fenêtres intelligentes (*modulation du taux de transmission de lumière et de chaleur*), les biocapteurs (*détection de protéines, de virus*) ou encore les membranes poreuses (*séparation d'ions, de virus*) pour ne citer que quelques exemples. Les CLs présentent de nombreuses propriétés qui en font des matériaux d'intérêts scientifiques et technologiques, notamment leur biréfringence (*anisotropie optique*), leur réponse électrique et leur polarisabilité. Les CLs peuvent notamment être utilisés comme substrat structurant pour organiser la matière molle au travers des échelles nanométriques, mésoscopiques voire micrométriques²⁸.

I.2.1. Mésomorphisme dans les CLs

Il existe deux classes principales de CLs. Elles se différencient par le paramètre de modulation de leurs propriétés : les CLs peuvent être thermotropes (*présentent des transitions de phase en fonction de la température*) ou lyotropes (*présentent des transitions de phase en fonction de la concentration de (macro)molécules dans un milieu solubilisant (e.g. un solvant)*). La section I.2.1 traitera quasi-exclusivement du mésomorphisme au sein des CLs Thermotropes (CLTs).

I. 2. 1. A. Ingénierie/architecture supramoléculaire des CLs.

L'état cristal-liquide est un état thermodynamiquement stable intermédiaire entre les solides cristallins et les liquides désordonnés. Pour qu'une architecture (macro/supra)moléculaire puisse présenter un caractère liquide-cristallin, elle doit posséder certaines caractéristiques chimiques et physiques²⁹. Les mésogènes CLTs conventionnels sont généralement constitués d'un fragment hautement polarisable (*nuage électronique qui se déforme en présence d'un champ électrique tels que les cycles aromatiques ou hétérocycles*), de forme anisotrope (*influençant l'ordre orientationnel et positionnel de la mésophase formée*) décorée par un certain nombre de chaînes flexibles (*assurant la mobilité entre les mésogènes*). La taille de l'architecture

¹⁹ Knight, A., & Shaw, B. D., Long-chain Alkylpyridines and their Derivatives. New Examples of Liquid Crystals. *Journal of the Chemical Society*, 682-683 (1938). <https://dx.doi.org/10.1039/JR9380000682>

²⁰ Kawamoto, H., The history of liquid-crystal displays. *Proceedings of the IEEE*, 90(4), 460-500 (2002). <https://dx.doi.org/10.1109/JPROC.2002.1002521>

²¹ Bremer, M., Kirsch, P., Klasen-Memmer, M., & Tarumi, K., The TV in Your Pocket: Development of Liquid-Crystal Materials for the New Millennium. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(34), 8880-8896 (2013). <https://dx.doi.org/10.1002/anie.201300903>

²² Fleischmann, E.-K., & Zentel, R., Liquid-Crystalline Ordering as a Concept in Materials Science: From Semiconductors to Stimuli-Responsive Devices. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(34), 8810-8827 (2013). <https://dx.doi.org/10.1002/anie.201300371>

²³ Kato, T., Uchida, J., Ichikawa, T., & Sakamoto, T., Functional Liquid Crystals towards the Next Generation of Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(16), 4355-4371 (2018). <https://dx.doi.org/10.1002/anie.201711163>

²⁴ Bisoyi, H. K., & Li, Q., Liquid Crystals: Versatile Self-Organized Smart Soft Materials. *Chemical Reviews*, 122(5), 4887-4926 (2022). <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00761>

²⁵ Uchida, J., Soberats, B., Gupta, M., & Kato, T., Advanced Functional Liquid Crystals. *Advanced Materials*, 34(23), 2109063 (2022). <https://dx.doi.org/10.1002/adma.202109063>

²⁶ Wei, W., & Xiong, H., Liquid-Crystalline Polymers: Molecular Engineering, Hierarchical Structures, and Applications. *Langmuir*, 38(38), 11514-11520 (2022). <https://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01768>

²⁷ Fleischmann, E., & Zentel, R., Liquid-Crystalline Ordering as a Concept in Materials Science: From Semiconductors to Stimuli-Responsive Devices. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(34), 8810-8827 (2013). <https://dx.doi.org/10.1002/anie.201300371>

²⁸ van der Asdonk, P., & Kowser, P. H. J., Liquid crystal templating as an approach to spatially and temporally organise soft matter. *Chemical Society Reviews*, 46(19), 5935-5949 (2017). <https://dx.doi.org/10.1039/C7CS00029D>

²⁹ Goossens, K., Lava, K., Bielawski, C. W., & Binnemans, K., Ionic Liquid Crystals: Versatile Materials. *Chemical Reviews*, 116(8), 4643-4807 (2016). <https://dx.doi.org/10.1021/cr400334b>

(macro/supra)moléculaire CL peut varier de quelques nanomètres (*molécules et macromolécules*) à plusieurs micromètres, notamment pour les "particules colloïdales" et les virus.

Contrôle de l'organisation supramoléculaire par celle des interactions intermoléculaires à courte portée au sein des CLs. Le contrôle des interactions³⁰ non-covalentes³¹ intermoléculaires est crucial car l'organisation (macro/supra)moléculaire des CLTs est étroitement lié à l'équilibre délicat entre ces interactions³²⁻³³.

i) Les interactions de van der Waals. A courte portée et d'énergie modérée (énergies de l'ordre de quelques kJ pour les forces de London à une dizaine de kJ pour les forces de Keesom), ces interactions sont non-sélectives, non-directionnelles et résultent de la polarisation des mésogènes. Elles sont dues à des fluctuations aléatoires dans la distribution des charges électriques dans les mésogènes, ce qui entraîne la formation de dipôles électriques temporaires. Ces dipôles induisent à leur tour des dipôles dans les mésogènes voisins, ce qui conduit à une attraction entre les mésogènes.

ii) Les interactions π - π ($E \sim 10$ à $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont également importantes dans la formation des mésophases. Elles font référence aux interactions attractives non-covalentes entre les cycles aromatiques ; ces derniers contiennent des liaisons σ et π . Cette interaction résulte de l'interaction entre les orbitales π des mésogènes aromatiques, tels que le benzène ou le naphthalène.

iii) Les liaisons hydrogène³⁴ (*Liaisons H*) sont une autre forme d'interaction intermoléculaire sélective et directionnelle à courte portée, toujours d'énergie faible à modérée ($E = 5$ à $65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), qui résultent de l'interaction entre un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif et un autre atome électronégatif. Ces interactions sont importantes dans la formation des CLs car elles déterminent la façon dont les mésogènes interagissent les uns avec les autres. Les liaisons H font parties des interactions les plus importantes au sein des processus chimiques et biologiques.

Anisotropie de forme des CLs. Un des paramètres facilement ajustable par ingénierie (macro/supra)moléculaire régissant la nature des mésophases formées est l'anisotropie de forme de l'architecture des CLTs. Les formes classiques de mésogènes sont les mésogènes de forme calamitique et discoïde (**Figure 4**).

i) La forme calamitique. Les mésogènes calamitiques possèdent une forme allongée (dite de "bâtonnet"), avec une partie polaire rigide et une ou plusieurs parties apolaires flexibles. Les mésogènes calamitiques ont tendance à former des mésophases nématiques et smectiques.

ii) La forme discoïde. Les mésogènes discoïdes³⁵, développés depuis les années 1970, possèdent une forme plate et une symétrie de rotation autour de l'axe perpendiculaire à leur plan. Ces mésogènes sont généralement constitués d'un cœur aromatique rigide (*e.g. benzènes, naphthalènes, triphénylènes, phtalocyanines et/ou de porphyrines*) et de chaînes périphériques flexibles apolaires. Les mésogènes discoïdes ont tendance à former des mésophases colonnaires (*empilement ordonné ou désordonné des mésogènes discoïdes en colonnes*) et rarement des mésophases nématiques (*nématique discoïde (N_D), nématique chirale (N_D^*), nématique colonnaire (N_C) ou nématique latéral (N_L)*), ou éventuellement des mésophases cubiques.

³⁰ Faul, C. F. J., & Antonietti, M., Ionic Self-Assembly: Facile Synthesis of Supramolecular Materials. *Advanced Materials*, 15(9), 673-683 (2003). <https://dx.doi.org/10.1002/adma.200300379>

³¹ Rest, C., Kandaneli, R., & Fernández, G., Strategies to create hierarchical self-assembled structures via cooperative non-covalent interactions. *Chemical Society Reviews*, 44(8), 2543-2572 (2015). <https://dx.doi.org/10.1039/C4CS00497C>

³² Kato, T., Mizoshita, N., & Kishimoto, K., Functional Liquid-Crystalline Assemblies: Self-Organized Soft Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(1), 38-68 (2006). <https://dx.doi.org/10.1002/anie.200501384>

³³ Tschierske, C., Development of Structural Complexity by Liquid-Crystal Self-assembly. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(34), 8828-8878 (2013). <https://dx.doi.org/10.1002/anie.201300872>

³⁴ Kato, T., Hydrogen-Bonded Liquid Crystals: Molecular Self-Assembly for Dynamically Functional Materials. In M. Fuiita (Ed.), *Molecular Self-Assembly Organic Versus Inorganic Approaches* (Vol. 96, pp. 95-146). Springer Berlin Heidelberg (2000). https://dx.doi.org/10.1007/3-540-46591-X_4

³⁵ Wöhrle, T., Wurzbach, I., Kirres, J., Kostidou, A., Kapernaum, N., Litterscheidt, J., Haenle, J. C., Staffeld, P., Baro, A., Giesselmann, F., & Laschat, S., Discotic Liquid Crystals. *Chemical Reviews*, 116(3), 1139-1241 (2016). <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00190>

iii) D'autres formes dites "non-classiques" ont également été rapportées dans la littérature : des mésogènes de forme ovoïde, à ramification, des dendrons et des dendrimères, des métallomésogènes et des mésogènes tels que les architectures amphiphiles (e.g. *les bolaamphiphiles*).

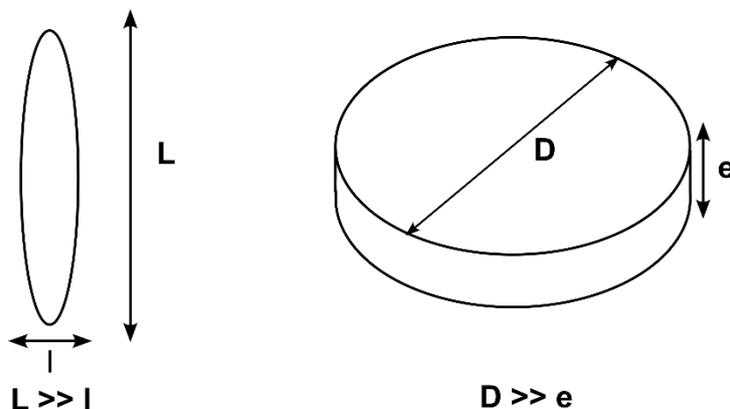


Figure 4 : Formes géométriques classique de CLs induisant une anisotropie de forme de mésogènes calamitiques, dont la largeur l est négligeable devant sa longueur L (à gauche), et discoïdes dont l'épaisseur e est négligeable face au diamètre du disque (à droite).

Nanostructuration et minimisation de la courbure interfaciale au sein des mésophases. Un troisième facteur important dans la formation des mésophases est la nanostructuration de "blocs" physiquement ou chimiquement incompatibles et la minimisation de la courbure interfaciale des mésophases. Ce concept partage des similarités avec les concepts développés pour les copolymères à blocs et les CLs Lyotropes (CLLs). Il ne s'applique que pour les mésophases présentant un certain degré d'ordre positionnel telles que les mésophases smectiques, colonnaires et cubiques.

Dans les architectures multiblocs, le modèle thermodynamique des mélanges de Flory-Huggins datant de 1942³⁶⁻³⁷, repose sur la minimisation de l'énergie libre en équilibrant les contributions entre les termes enthalpiques (*liés à l'énergie de mélange*) et entropiques (*liés au désordre*) en fonction de la température et de la pression de sous-blocs macromoléculaires interagissant entre eux. Pour un copolymère diblocs (e.g. A-b-B) dont les deux blocs occupent le même volume, celui-ci forme une phase lamellaire dont la courbure interfaciale est nulle. En augmentant au fur et à mesure la fraction volumique d'un bloc, la minimisation de la courbure interfaciale entre les blocs liés mais chimiquement incompatibles entraîne l'apparition de réseaux bicontinus, des phases spongieuses, des phases colonnaires et enfin des phases cubiques micellaires.

Dans les CLLs, la (nano)structuration entre constituants hydrophobes et hydrophiles est régie par deux facteurs clés : le rapport volumique et la courbure interfaciale entre les phases distinctes³⁸. Cette séquence de formation des mésophases lyotropes est intrinsèquement influencée par la variation de ces deux paramètres ainsi que par la concentration dans le milieu solvant. Plus précisément, lorsque les volumes occupés par les phases hydrophobes et hydrophiles sont équivalents (ce qui implique une courbure interfaciale nulle), la formation d'une phase lamellaire (L_α) est induite. Les fluctuations dans ces paramètres entraînent la progression vers la phase cubique bicontinue (V), suivie des phases hexagonales (H), puis des phases cubiques micellaires (I) et enfin des phases en solution micellaire (L). La séquence complète peut être représentée comme suit :



³⁶ Flory, P. J., Thermodynamics of High Polymer Solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 10(1), 51–61 (1942). <https://dx.doi.org/10.1063/1.1723621>

³⁷ Huggins, M. L., Theory of Solutions of High Polymers 1. *Journal of the American Chemical Society*, 64(7), 1712–1719 (1942). <https://dx.doi.org/10.1021/ja01259a068>

³⁸ Diele, S. On thermotropic cubic mesophases. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7(5-6), 333-342 (2002). [https://dx.doi.org/10.1016/S1359-0294\(02\)00086-9](https://dx.doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00086-9)

Avec "1" désignant les phases directes et "2" les phases inverses.

Des auteurs ont montré que ces mêmes modèles pouvaient s'appliquer à la formation des mésophases thermotropes, en ajustant le rapport entre les parties polaires et apolaires (représenté par $R_{p/ap}$). Ce ratio est l'analogie du rapport entre les parties hydrophiles et lipophiles/hydrophobes pour les CLLs. En adoptant cette approche, il est possible de recréer la séquence de formation des mésogènes thermotropes³⁹⁻⁴⁰⁻⁴¹, en ajustant les conditions afin de favoriser une organisation supramoléculaire spécifique.

Frustration. Une autre façon d'expliquer la formation des mésophases est le concept de frustration⁴². Une définition théorique très générale est donnée par Kamien et Selinger⁴³ : "*La frustration est la compétition entre différentes influences sur un système physique qui favorisent des états fondamentaux incompatibles*". Dans le cas d'un mésogène amphiphile doté de chaînes aliphatiques flexibles et une unité aromatique rigide par exemple, deux unités incompatibles avec des états fondamentaux incompatibles différents sont liées par une liaison covalente. Cette frustration peut être résolue par la formation de la mésophase nématique par exemple. L'inadéquation des besoins en espace des différentes unités moléculaires peut également entraîner des ondulations des couches smectiques, pouvant ensuite se transformer en structures colonnaires. De même, la frustration moléculaire entraîne l'ondulation de mésophases colonnaires qui se transforment en structures cubiques bicontinues.

I. 2. 1. B. Paramètre d'ordre (macro/supra)moléculaire des CLs.

Les mésophases peuvent être classées selon leur degré d'ordre (orientationnel, translationnel, positionnel). **Ordre orientationnel S_0 de la mésophase Nem uniaxiale.** Toutes les mésophases possèdent un certain niveau d'ordre orientationnel à longue distance pouvant être décrit par un paramètre d'ordre orientationnel S_0 . Il est supposé que dans un repère tridimensionnel (x, y, z), l'angle formé entre l'axe long des mésogènes \hat{p}_i et l'axe z est nommé θ_i et l'angle formé par la projection du vecteur \hat{p}_i sur le plan (x,y) et l'axe est nommé φ_i et que les mésogènes sont globalement orientés selon un vecteur directeur \hat{n} (Figure 5).

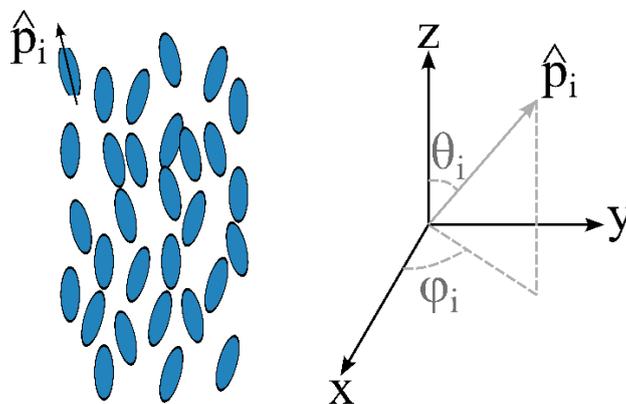


Figure 5 : Illustration du vecteur de l'axe long des mésogènes \hat{p}_i au sein de la mésophase Nem uniaxiale formant un angle θ_i avec l'axe z et un angle φ_i avec l'axe x.

³⁹ Tschierske, C., Non-conventional liquid crystals—The importance of micro-segregation for self-organisation. *Journal of Materials Chemistry*, 8(7), 1485-1508 (1998). <https://dx.doi.org/10.1039/a800946e>

⁴⁰ West, J. J., Bonsergent, G., Mackenzie, G., Ewing, D. F., Goodby, J. W., Benvegnu, T., Plusquellec, D., Bachir, S., Bault, P., Douillet, O., Godé, P., Goethals, G., Martin, P., & Villa, P., The Effect of Molecular Shape and Microphase Segregation on the Formation of Liquid Crystal Phases in Poly-Ols. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 362(1), 23-44 (2001). <https://dx.doi.org/10.1080/10587250108025758>

⁴¹ Borisch, K., Diele, S., Göring, P., Kresse, H., & Tschierske, C., Tailoring thermotropic cubic mesophases : Amphiphilic polyhydroxy derivatives. *Journal of Materials Chemistry*, 8(3), 529-543 (1998). <https://dx.doi.org/10.1039/a705359b>

⁴² Oswald, P., & Pieranski, P., Nematic and Cholesteric Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments (0 ed.). CRC Press (2005). <https://dx.doi.org/10.1201/9780203023013>

⁴³ Kamien, R. D., & Selinger, J. V., Order and frustration in chiral liquid crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(3), R1–R22 (2001). <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/13/3/201>

Le paramètre d'ordre orientationnel S_θ ⁴⁴⁻⁴⁵ (Eq1) est une grandeur thermodynamique locale mesurant qualitativement la proportion de mésogènes alignés selon l'axe du vecteur directeur \hat{n} , en moyennant sur un volume V :

$$S_\theta = \frac{1}{2} \langle 3(\hat{n} \cdot \hat{p}_i)^2 - 1 \rangle_V = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2(\theta) - 1 \rangle_V \quad (\text{Eq1})$$

avec θ , l'écart angulaire entre l'axe long des CLs et la direction du vecteur directeur n .

Ce paramètre permet plus particulièrement de décrire la mésophase Nem, car elle ne possède qu'un ordre orientationnel à longue distance, alors qu'une mésophase Sm possède additionnellement un ordre translationnel à longue distance (*degré d'ordre globalement plus élevé*), ne permettant pas de décrire de manière plus exhaustive cette dernière mésophase. En outre, la valeur de S_θ permet de savoir si le CL est dans sa phase cristalline, mésomorphe ou phase isotrope, et donne une indication sur le degré d'ordre de la mésophase.

Dans la phase cristalline (*ordre*), la valeur de S_θ est proche toutefois inférieure à 1 (*valeur maximale*) et dans la phase isotrope (*désordre*), S_θ est nul. Au sein de la mésophase Nem, la valeur du paramètre d'ordre est typiquement comprise entre 0.4 et 0.7. Dans un CL, S_θ décroît lorsque la température augmente. Le paramètre d'ordre diminue au fur et à mesure en raison de l'augmentation du mouvement thermique des mésogènes. A la transition de phase vers l'état isotrope est constaté une chute abrupte du paramètre d'ordre, c'est-à-dire pour une température supérieure à la température de clarification.

Paramètre d'ordre translationnel Σ de la mésophase SmA. Au-delà d'une certaine valeur seuil d'ordre orientationnel S , un ordre translationnel Σ ⁴⁶ peut être induit. Le paramètre d'ordre translationnel Σ est une mesure qualitative de l'empilement moléculaire périodique 1D dans les structures en couches, telles que la mésophase SmA. Ainsi, dans une mésophase SmA, S quantifie la qualité de l'orientation parallèle des axes longs des mésogènes, tandis que Σ décrit la qualité de la stratification des couches smectiques. En notant d la distance inter-lamellaire de la mésophase SmA et z la position des mésogènes, la probabilité $P(z)$ de trouver un mésogène en fonction de la position z d'un CL peut être décrite par une fonction sinusoïdale (**Figure 6**).

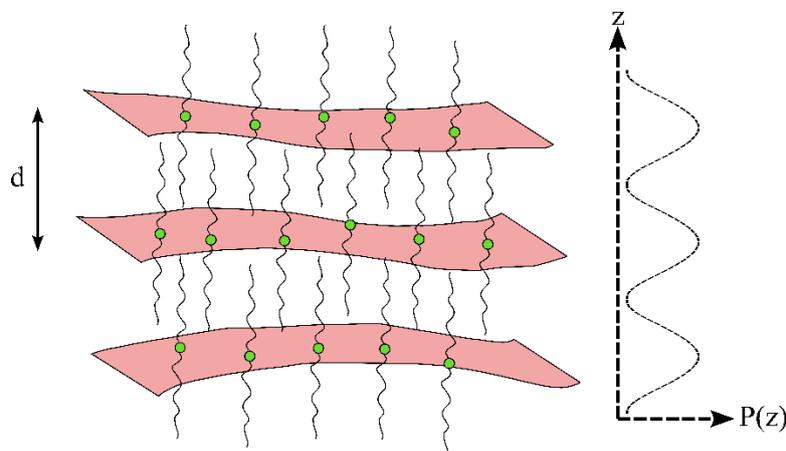


Figure 6 : Représentation schématique des sous-couches (d la distance inter-lamellaire) d'une mésophase SmA d'un CL (à gauche) et représentation graphique de la probabilité de trouver les groupes ioniques des mésogènes en fonction de la position z (à droite).

⁴⁴ Agra-Kooijman, D. M., & Kumar, S., X-Ray Scattering Investigations of Liquid Crystals (2014). Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1, Part III. Wiley-VCH, Weinheim (Germany) <http://dx.doi.org/10.1002/9783527671403.hlc014>

⁴⁵ Kapernaum, N., Lange, A., Ebert, M., Grunwald, M. A., Haeger, C., Marino, S., Zens, A., Taubert, A., Giesselmann, F., & Laschat, S., Current Topics in Ionic Liquid Crystals. *ChemPlusChem*, 87(1), e202100397 (2022). <https://dx.doi.org/10.1002/cplu.202100397>

⁴⁶ McMillan, W. L., Simple Molecular Model for the Smectic A Phase of Liquid Crystals. *Physical Review A*, 4(3), 1238-1246 (1971). <https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.4.1238>

Le paramètre d'ordre translationnel Σ peut être défini mathématiquement selon l'équation Eq2.

$$\Sigma = \langle \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) \rangle_V = \frac{\int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) P(z) dz}{\int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} P(z) dz} \quad (Eq2)$$

Théoriquement, l'ordre translationnel à longue distance parfait correspond à $\Sigma = 1$ (lorsque les positions de tous les mésogènes z_i sont des multiples de d). Expérimentalement, cette valeur est d'environ $\sim 0.73-0.74$ dans le cas des CLs. Dans le cas de la mésophase Nem, ainsi que dans la phase isotrope, le paramètre d'ordre translationnel est nul. La **Figure 7** présente l'évolution des paramètres d'ordre orientationnel S et translationnel Σ d'un CL présentant une mésophase Sm pour des valeurs inférieures de $T/T_{Nem \rightarrow Iso} \sim 0.94$ (cette valeur correspond à la température de transition $Sm \leftrightarrow Nem$) et une mésophase Nem entre ~ 0.94 et 1.00 . Le paramètre d'ordre orientationnel S possédant toujours des valeurs plus élevées que Σ , le paramètre S est considéré comme étant le paramètre primaire et Σ secondaire. Nous verrons dans la section I.3.1 que dans le cas des CLITs, la tendance inverse est observée.

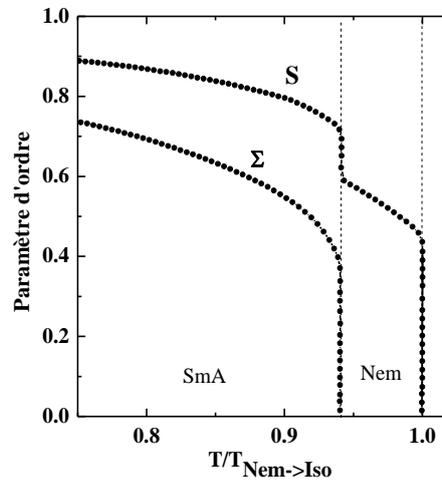


Figure 7 : Evolution des valeurs des paramètres d'ordre orientationnel S et translationnel Σ en fonction de $T/T_{Nem \rightarrow Iso}$ d'un CL présentant une mésophase SmA à basse température et une mésophase Nem à plus haute température. La Figure a été adaptée de la référence ⁴⁶.

Ordre positionnel. Le paramètre d'ordre positionnel se réfère à la périodicité des positions spatiales des mésogènes les uns par rapport aux autres. La phase cristalline (*arrangement périodique*) possède un ordre positionnel à longue distance alors que la phase isotrope n'en possède pas. Au sein des mésophases, l'ordre positionnel est 0D pour les mésophases Nem, 1D pour les mésophases Sm, 2D voire 3D pour les mésophases Col et les mésophases cubiques possèdent un ordre positionnel 3D. Le degré d'ordre positionnel s'exprime en termes de longueurs de corrélation (ξ), de quelques nanomètres à plusieurs micromètres, en fonction de la nature de la mésophase et des mésogènes.

I. 2. 1. C. Les mésophases les plus couramment formées par les CLs.

Les mésophases CLs nématiques (Nem). La mésophase nématique (Nem) est la mésophase la plus fluide et la plus courante dans les CLs. Sa formation repose sur l'anisotropie de forme de ses mésogènes. Ces mésophases sont généralement formées par les CLTs calamitiques et discotiques (*nématique discotique* (N_D)). Dans les CLTs calamitiques, la mésophase Nem la plus connue et la plus utilisée (*e.g. dans les écrans LCDs modernes*) est la mésophase Nem uniaxiale, au sein de laquelle les mésogènes calamitiques sont alignés selon le vecteur directeur \hat{n} . Un autre type de mésophase nématique correspond à la mésophase Nem chirale. Lorsque les mésogènes sont intrinsèquement chiraux ou lorsqu'une molécule à fort pouvoir rotatoire (+ ou -) est ajoutée dans une mésophase Nem, le directeur dessine une hélicoïde à angle droit et perpendiculaire à l'axe de l'hélice.

Des équipes de chercheurs⁴⁷ ont mis en évidence en 2013 l'existence d'une nouvelle mésophase Nem de torsion-flexion formée par des molécules achirales, au sein de laquelle le vecteur directeur est en forme d'hélicoïde oblique, maintenant un angle oblique constant avec l'axe de l'hélice tout en subissant des torsions et des flexions. La **Figure 8** représente ces différentes mésophases.

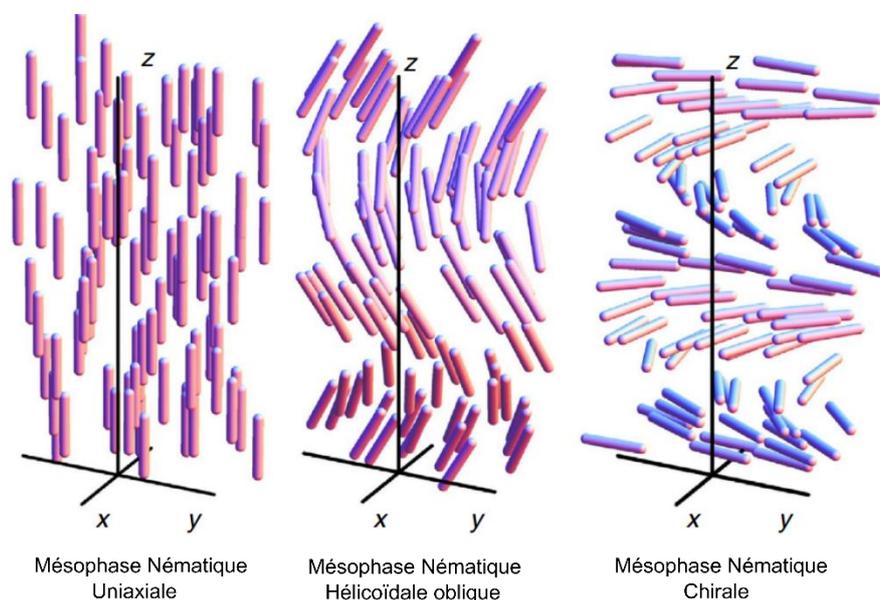


Figure 8 : Représentation schématique de l'organisation supramoléculaire des mésogènes CLs dans la mésophase Nem uniaxiale (à gauche), Nem hélicoïdale oblique (au milieu) et Nem chirale N* (à droite), hélicoïde droite (selon la chiralité de la molécule, la torsion peut être vers la gauche ou vers la droite). Adapté de⁴⁷.

Les mésophases CLs smectiques (Sm). Les mésophases smectiques (Sm)⁴⁸ (**Figure 9**) sont souvent formées par des CLTs calamitiques. Les mésogènes forment des couches périodiques et présentent un ordre orientationnel et positionnel 2D voire 3D dans certains cas. L'incompatibilité entre les parties aliphatiques et aromatiques est responsable de la structuration des mésophases à l'échelle nanométrique. Les CLs calamitiques forment généralement des mésophases smectiques A (SmA) et C (SmC)⁴⁵.

i) La mésophase SmA est caractérisée par une organisation en couche des mésogènes avec une orientation préférentielle des mésogènes le long de l'axe normal au plan des couches. Les mésogènes ont une mobilité élevée perpendiculairement au vecteur directeur de la couche pour glisser les uns par rapport aux autres dans le plan des couches mais sont relativement confinés dans les autres directions. Les mésophases SmA sont caractérisées par l'absence de corrélation intra-lamellaire ($\xi \sim$ la longueur du mésogène calamitique L) et une très faible corrélation inter-lamellaire dans le plan des couches ($\xi \sim L$).

ii) La mésophase SmC est similaire à la SmA en ce qui concerne la structure en couches, mais avec une différence clé : les mésogènes sont inclinés et tournés dans une direction spécifique par rapport à la normale des couches.

iii) d'autres mésophases à ordre positionnel 2D Hexatic B (*orthogonal*), SmI, SmF (*inclinés*) ainsi qu'à ordre positionnel 3D Crystal B, E (*orthogonaux*) et Cristal J, G, K et H (*inclinés*)⁴⁹ peuvent être formées mais sont observées plus rarement.

⁴⁷ Borshch, V., Kim, Y.-K., Xiang, J., Gao, M., Jáklí, A., Panov, V. P., Vij, J. K., Imrie, C. T., Tamba, M. G., Mehl, G. H., & Lavrentovich, O. D., Nematic twist-bend phase with nanoscale modulation of molecular orientation. *Nature Communications*, 4(1), 2635 (2013). <https://dx.doi.org/10.1038/ncomms3635>

⁴⁸ Hamley, I. W. Diffuse scattering from lamellar structures. *Soft Matter*, 18(4), 711–721. (2022). <https://dx.doi.org/10.1039/D1SM01758F>

⁴⁹ Demus, D., Goodby, J., Gray, G. W., Spiess, H. -W., & Vill, V., Handbook of Liquid Crystals Set (1st ed.). Wiley, Part IV (1998). <https://dx.doi.org/10.1002/9783527619276>

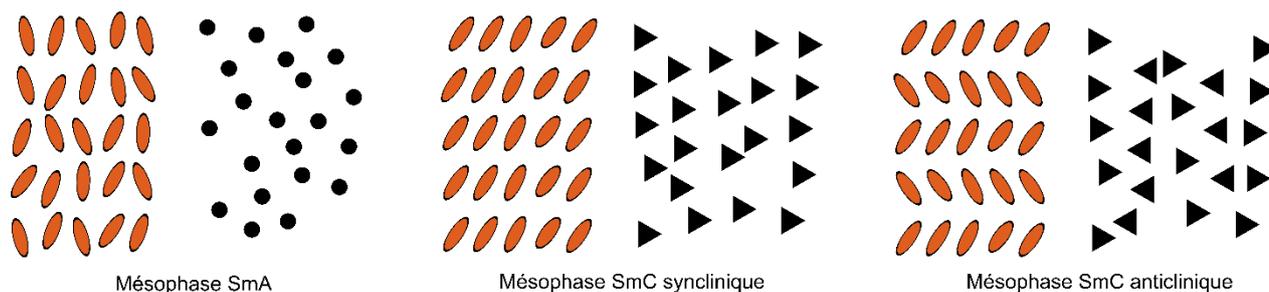


Figure 9 : Mésophases Smectiques (Sm) les plus courantes dans les CLs : la mésophase (orthogonale) SmA et les mésophases SmC (inclinaées) synclinique et anticlinique. Les cercles et triangles en noir représentent la vue du dessus d'une couche smectique.

Les mésophases CLs colonnaires (Col). Les mésophases colonnaires⁵⁰ possèdent un ordre positionnel à deux dimensions (*selon un réseau hexagonal, rectangulaire, tétragonal ou oblique*). Les molécules CLTs discoïdiques peuvent facilement s'autoassembler en colonnes en s'empilant les unes sur les autres. A noter que les composés dits polycaténaires peuvent également s'autoassembler pour former des disques et s'empiler en colonnes. Ces deux types de mésophases sont représentés dans la **Figure 10**. Cet empilement peut s'effectuer de manière ordonnée (Col_o) ou désordonnée (Col_d).

i) Col_d . A haute température, les mésogènes discoïdes possèdent un degré relativement élevé de désordre translationnel et rotationnel à l'intérieur d'une colonne. Ces mésophases colonnaires présentent un faible ordre positionnel colonnaire et presque sans ordre intra-colonnaire, c'est-à-dire aucune distance d'empilement régulière.

ii) Col_o . En réduisant la température, le mouvement moléculaire diminue et la séparation des mésogènes le long de la colonne devient régulière. Même s'il existe un ordre positionnel intercolonnaire et intracolonnaire, la position des mésogènes dans une colonne n'est pas définie par rapport à une autre colonne ; par conséquent, l'ordre positionnel est celui des colonnes et reste 2D.

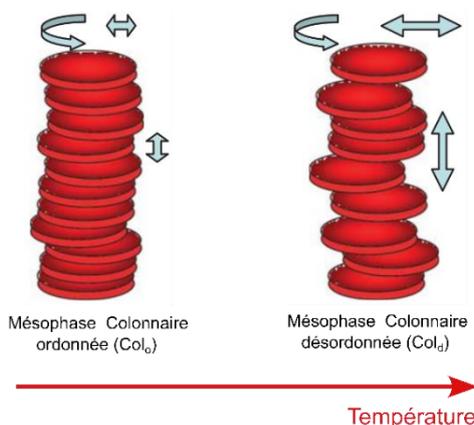


Figure 10 : Illustration du degré d'ordre intra-colonnaire désordonné (Col_d) et ordonné (Col_o). Figure adaptée de ⁵¹.

Les mésophases colonnaires peuvent s'autoassembler selon différentes mailles 2D : hexagonale (Col_{hex}), tétragonale (Col_t), rectangulaire (Col_{rec}) ou oblique (Col_{ob})⁵². Les différentes organisations supramoléculaires selon les différentes mailles et groupes d'espace sont représentées dans la **Figure 11**.

⁵⁰ Swager, T. M., Molecular Shape and Polar Order in Columnar Liquid Crystals. *Accounts of Chemical Research*, 55(20), 3010–3019 (2022). <https://dx.doi.org/10.1021/acs.accounts.2c00452>

⁵¹ Lehmann, M., & Jahr, M., Mesogens and Mesophases. In *Comprehensive Nanoscience and Technology* (pp. 277–357). Elsevier (2011). <https://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-374396-1.00059-3>

⁵² Godbert, N., Crispini, A., Ghedini, M., Carini, M., Chiaravalloti, F., & Ferrise, A. LCDiXRay : A user-friendly program for powder diffraction indexing of columnar liquid crystals. *Journal of Applied Crystallography*, 47(2), 668-679 (2014). <https://dx.doi.org/10.1107/S1600576714003240>

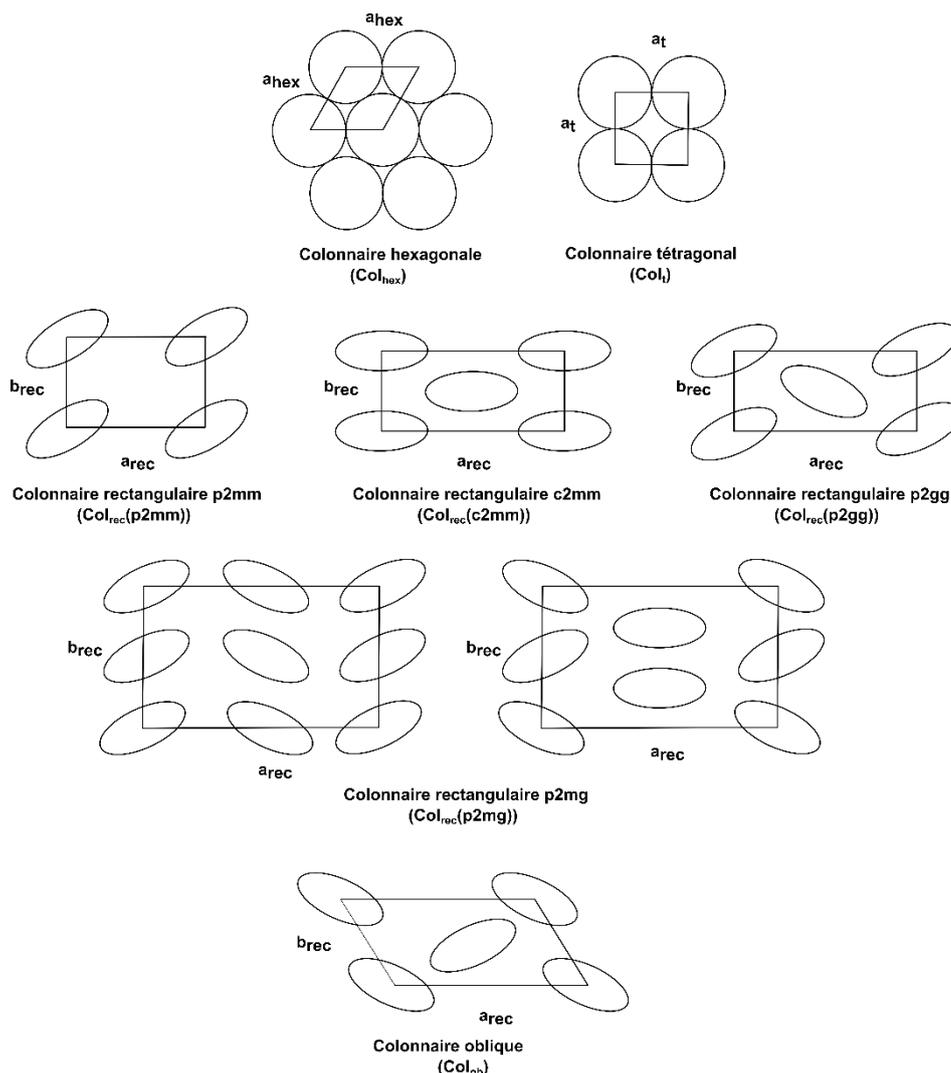


Figure 11 : Représentations schématiques des mailles de répétition 2D de mésophases colonnaires.

I.2.2. Présence de défauts et processus de réparation dynamique dans les CLs : description qualitative des mésophases.

Les CLTs présentent des défauts qui impactent de manière significative leur organisation structurale et leurs propriétés. Les défauts dans les matériaux organiques⁵³⁻⁵⁴, et plus particulièrement dans les CLs peuvent être classés en plusieurs types, selon leur nature et leur géométrie. Les principaux types de défauts incluent les dislocations, les défauts topologiques, les défauts de surface et de texture.

Défauts de dislocations, défauts topologiques, défauts de surface et de texture au sein des CLs. Les dislocations sont des lignes de défauts qui se forment lorsqu'un plan cristallin est interrompu. Elles sont souvent associées à des défauts de structure, tels que des défauts d'empilement π - π qui se produisent lorsque les couches moléculaires ne sont pas correctement empilées. Les défauts topologiques sont des singularités dans le champ de direction des mésogènes, qui résultent souvent de la torsion de ces mésogènes. Les plus courants sont les nœuds, les étoiles, les disinclinaisons, les vortex, etc. Les défauts de surface sont des défauts qui se produisent à la surface du CL, généralement causés par des interactions avec les surfaces. Les défauts de texture sont des

⁵³ Jangizehi, A., Schmid, F., Besenius, P., Kremer, K., & Seiffert, S., Defects and defect engineering in Soft Matter. *Soft Matter*, 16(48), 10809–10859 (2020). <https://dx.doi.org/10.1039/D0SM01371D>

⁵⁴ Müllen, K., Molecular defects in organic materials. *Nature Reviews Materials*, 1(2), 15013 (2016). <https://dx.doi.org/10.1038/natrevmats.2015.13>

inhomogénéités d'orientation des mésogènes dans certaines parties du cristal liquide. Les défauts de texture peuvent être causés par des gradients de température, de champ électrique ou de concentration, etc.

Réparation dynamique de défauts au sein des CLs. Le processus de réparation dynamique dans les CLTs est un mécanisme par lequel les défauts de structure peuvent être corrigés voire réparés de façon dynamique. Ce processus se développe en raison de la capacité des mésogènes à se réorganiser et à se déplacer de manière cohérente en réponse à des perturbations dans la structure de l'ensemble du matériau. Par exemple, dans les CLs smectiques, l'organisation lamellaire des mésogènes peut facilement être déformée (*e.g. corrigée/réparée si besoin est*) par des contraintes externes. Lorsqu'un défaut de structure se produit dans une couche, les mésogènes adjacents se déplacent pour combler le défaut et restaurer la structure ordonnée. Ce processus de réparation dynamique est important dans les applications des CLTs, en particulier dans les dispositifs optoélectroniques, tels que les écrans d'affichage à CLTs. En effet, la réparation dynamique permet de maintenir la qualité de l'image et d'assurer l'affichage à long terme en corrigeant les défauts de structure qui peuvent se produire lors de leur utilisation.

Les Cristaux Liquides Ioniques Thermotropes (CLITs)

Les Cristaux Liquides Ioniques Thermotropes (CLITs)⁵⁵⁻⁵⁶⁻⁴⁵ sont des CLs présentant un riche mésomorphisme en fonction de la température issu de la combinaison de plusieurs facteurs : contrôle des interactions intermoléculaires (*interactions de van der Waals, ioniques voire des liaisons hydrogène*), de la nanostructuration entre des parties immiscibles (*e.g. polaires/ionophiles et apolaires/ionophobes*) et de la forme des architectures (macro)moléculaires (*anisotropie de forme et contrôle la courbure interfaciale entre des "sous-blocs" liés mais chimiquement incompatibles*). Contrairement aux CLTs, les CLITs sont des conducteurs ioniques nécessitant la présence de groupements ioniques chargés dans l'architecture (macro/supra)moléculaire, tels que des cations et/ou anions, ou d'ions additionnés à un CLT. Ce dernier joue alors le rôle de matrice pour des sels (*e.g. de métaux alcalins*). Ujiie & Imura⁵⁷ ont démontré dès 1990 que la présence d'interactions ioniques dans les CLITs augmente la stabilité thermique de mésophases smectiques (*organisation lamellaire*). Ces CLITs peuvent également, tout comme les CLTs, être constitués de mésogènes discotiques⁵⁸ ou calamitiques.

Modulation de la dimensionnalité des mésophases CLITs induite par le contrôle de la fraction volumique ionophobe vs. ionophile. Le paramètre de contrôle du mésomorphisme des CLITs⁵⁹ est la température alors que le mésomorphisme des cristaux liquides ioniques lyotropes est piloté par la concentration⁶⁰. De la même manière que pour les CLTs, le modèle de nanostructuration des "sous-blocs" incompatibles est apparenté aux théories développées pour les copolymères à blocs et des CLLs et peut être appliqué pour les CLITs. En augmentant la fraction volumique ionophobe d'une mésophase lamellaire, un changement de dimensionnalité des mésophases inverses est observé, alors que dans le cas de l'augmentation de la fraction volumique ionophile, le changement de dimensionnalité des mésophases s'effectue dans le sens direct⁶¹ (Figure 12).

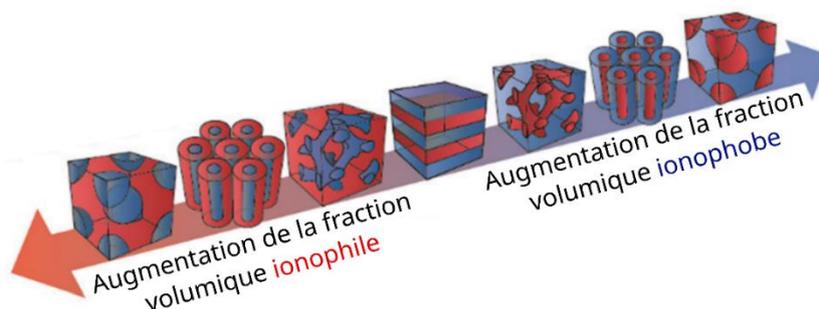


Figure 12 : Représentation de la modulation de la dimensionnalité des mésophases CLITs induite par le contrôle de la fraction volumique ionophobe vs. ionophile. La Figure a été adaptée de⁶¹.

⁵⁵ Bowlas, C. J., Bruce, D. W., & Seddon, K. R., Liquid-crystalline ionic liquids. *Chemical Communications*, 14, 1625 (1996). <https://dx.doi.org/10.1039/cc9960001625>

⁵⁶ Binnemans, K., Ionic Liquid Crystals. *Chemical Reviews*, 105(11), 4148–4204 (2005). <https://dx.doi.org/10.1021/cr0400919>

⁵⁷ Ujiie, S., & Imura, K., Ammonium Halide Type Thermotropic Liquid-Crystalline Polyethylenimines and Those Low-Mass Model Compounds. *Chemistry Letters*, 19(6), 995-998 (1990). <https://dx.doi.org/10.1246/cl.1990.995>

⁵⁸ Chen, S., & Eichhorn, S. H., Ionic Discotic Liquid Crystals. *Israel Journal of Chemistry*, 52(10), 830–843 (2012). <https://dx.doi.org/10.1002/ijch.201200046>

⁵⁹ Axenov, K. V., & Laschat, S., Thermotropic Ionic Liquid Crystals. *Materials*, 4(1), 206–259 (2011). <https://dx.doi.org/10.3390/ma4010206>

⁶⁰ Ichikawa, T., Kuwana, M., & Suda, K., Chromonic Ionic Liquid Crystals Forming Nematic and Hexagonal Columnar Phases. *Crystals*, 12(11), 1548 (2022). <https://dx.doi.org/10.3390/cryst12111548>

⁶¹ Ichikawa, T., Kato, T., & Ohno, H., Dimension control of ionic liquids. *Chemical Communications*, 55(57), 8205–8214 (2019). <https://dx.doi.org/10.1039/C9CC04280F>

De nombreux auteurs se sont appuyés sur ce concept pour développer un riche mésomorphisme des CLITs⁶²⁻⁶³. Plus particulièrement, C. W. Bielawski *et coll.*⁶³ ont synthétisé une série de CLITs à base de cations ammoniums conducteurs d'anions dicyanamide $N(CN)_2^-$ formant des mésophases Col_{hex} , SmA et $Cub_{bi}(Ia3d)$ en fonction de la variation de la fraction volumique ionophobe (**Figure 13**). Les auteurs expliquent que la transformation de la mésophase SmA (formée par les CLITs 1 et 2) en mésophase $Cub_{bi}(Ia3d)$ et/ou Col_{hex} (CLITs 3 et 4) puis exclusivement en mésophase Col_{hex} (CLITs 5 et 6) est le résultat de l'augmentation progressive de la courbure interfaciale entre les "sous-blocs" incompatibles via l'augmentation de la fraction volumique ionophobe (*dans ce cas l'augmentation de la longueur des chaînes n-alkyles*).

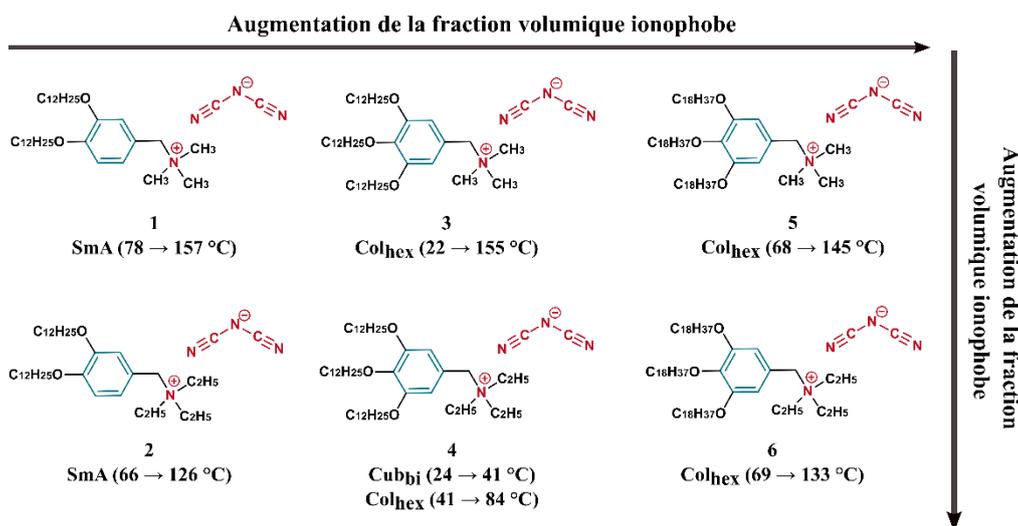


Figure 13 : Architectures moléculaires d'une série de CLITs à base de cations ammonium conducteurs d'anions $N(CN)_2^-$ présentant des mésophases SmA , $Cub_{bi}(Ia3d)$ et Col_{hex} en fonction de la fraction volumique ionophobe⁶³.

Des CLITs peuvent être obtenus selon deux approches principales :

Stratégie d'obtention d'un CLIT dite "non-covalente". La première stratégie, également appelée stratégie hôte-invitée (*host-guest*), consiste en l'incorporation d'un sel de métal alcalin, tel que le Lithium, le Sodium ou le Potassium dans une matrice hôte liquide-cristalline¹⁻⁶⁴. Le mélange avec un sel est relativement simple et aisé à mettre en œuvre permettant d'obtenir des CLITs sans avoir à synthétiser de nouveaux matériaux. Elle permet de générer à façon des bibliothèques dans lesquelles différents sels de métaux alcalins sont intégrés à une variété de matrices hôtes afin d'obtenir des CLITs présentant des propriétés ajustables à façon.

Stratégie d'obtention d'un CLIT dite "covalente". La seconde stratégie consiste à synthétiser des molécules incorporant des groupements ioniques pouvant s'autoassembler pour former des CLITs. Cette stratégie vise à concevoir et synthétiser des structures chimiques sur-mesure encodant des propriétés précises et définies. Les inconvénients sont que la synthèse et la purification de ces molécules peuvent s'avérer être complexes et coûteuses. Les structures chimiques les plus couramment utilisées incluent les anions imidazolium, pyridinium et ammonium quaternaire, pouvant être fonctionnalisés avec des groupements alkyles ou des groupes aromatiques (pro)mésogènes pour ajuster leurs propriétés. Ces architectures (macro)moléculaires

⁶² Giudice, N., L'Her, M., Scafton, E., Atoini, Y., Gentile, G., Heinrich, B., Berthiot, R., Aliprandi, A., & Douce, L., Luminescent Ionic Liquid Crystals Based on Naphthalene-Imidazolium Unit. *European Journal of Organic Chemistry*, 14, 2091–2098 (2021). <https://dx.doi.org/10.1002/ejoc.202100047>

⁶³ Park, G., Goossens, K., Shin, T. J., & Bielawski, C. W. Dicyanamide Salts that Adopt Smectic, Columnar, or Bicontinuous Cubic Liquid-Crystalline Mesophases. *Chemistry-A European Journal*, 24(24), 6399–6411 (2018). <https://dx.doi.org/10.1002/chem.201705794>

⁶⁴ Mizumura, Y., Högberg, D., Arai, K., Sakuda, J., Soberats, B., Yoshio, M., & Kato, T., Self-Assembled Liquid-Crystalline Ion Conductors: Odd-Even Effects of Flexible Spacers Binding a Carbonate Moiety and an Aliphatic Rod-Like Core on Phase Transition Properties and Ion Conductivities. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 92(7), 1226–1233 (2019). <https://dx.doi.org/10.1246/bcsj.20190076>

peuvent également être fonctionnalisées avec des groupements réactifs pour faciliter leur incorporation dans des matériaux polymères ou sur des surfaces.

Paramètre d'ordre orientationnel S et translationnel Σ dans les CLITs. Les niveaux de paramètres d'ordre diffèrent par rapport à ceux observés dans les CLs. Dans les CLITs, les valeurs du paramètre translationnel Σ sont plus élevées que celles du paramètre orientationnel S , en effet, la force motrice de la formation des mésophases CLITs est la tendance à séparer les parties ioniques et non-ioniques de la (macro)molécule. L'ordre de translation dans les CLITs est élevé et le paramètre d'ordre de translation Σ est le paramètre d'ordre principal. Le paramètre d'ordre orientationnel S est souvent faible (paramètre d'ordre secondaire).

1.3.1 Mésomorphisme et dimensionnalité de transport ionique

Les propriétés remarquables des CLITs sont leurs propriétés mésomorphes dynamiques couplées à leurs facultés à transporter des ions. Les différences entre les mésophases formées par les CLTs et les CLITs résident principalement dans les propriétés induites par la présence de groupements ioniques. En effet, l'équilibre entre les différents jeux d'interaction joue un rôle spécifique dans l'autoassemblage des CLITs et son évolution avec la température. Ainsi, les interactions de van der Waals sont importantes pour l'organisation des chaînes n -alkyles, tandis que les interactions ioniques favorisent l'organisation des ions en structures ordonnées. Les interactions ioniques sont des forces à longue portée (*non sélectives avec des énergies E variant de 50 à 250 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$*) d'attraction ou de répulsion entre les charges électriques des ions. Les interactions hydrophobes et aromatiques jouent également un rôle important dans la formation des mésophases des CLITs. La nature des contre-ions joue quant à elle un rôle prépondérant⁶⁵⁻⁶⁶⁻⁶⁷.

Les CLITs et les CLTs partagent les mêmes organisations supramoléculaires. Une différence importante réside cependant dans leur fréquence d'apparition : alors que les mésophases SmA et les colonnaires sont très courantes dans les CLITs, les mésophases Nem et SmC sont plus rarement formées et observées⁴⁵. Une des raisons de cette différenciation réside dans la nature et l'équilibre des interactions donnant lieu aux comportements mésomorphes des mésophases dans les CLTs et les CLITs. Ces derniers sont caractérisés par la présence additionnelle d'interactions ioniques, qui ont tendance à favoriser la formation de structures ordonnées plutôt que des arrangements orientés sans ordre de positionnement à longue distance.

Mésomorphisme dynamique. A l'instar des CLTs, les caractéristiques mésomorphes des CLITs sont dynamiques. Cette fluidité est liée à la flexibilité des chaînes n -alkyles et à la présence de groupements ioniques, leur permettent de s'ordonner, mais également de se reconfigurer dynamiquement. En effet, les chaînes alkyles possèdent une certaine liberté de rotation autour de leur axe leur permettant de s'adapter aux contraintes imposées par l'environnement. De plus, les groupements ioniques peuvent interagir avec les contre-ions et les molécules voisines, créant des forces attractives et répulsives contribuant à la réorganisation des (macro)molécules. Cette dynamique peut également être influencée par des facteurs externes, tels que la température, la pression, des champs électriques ou magnétiques, la lumière, etc.

Dimensionnalité des mésophases et transport ionique. Au sein d'une mésophase quasi-1D, le transport ionique est efficace au sein de l'axe des colonnes. Cependant, les CLITs forment généralement des petites colonnes qui sont très sensibles au désordre et aux défauts (*organisation difficile à longue distance*). Au sein d'une structure 2D (*telle que les mésophases smectiques*), cependant le transport ionique est efficace dans le plan des couches ionophiles (*au sein de la sous-couche ionique*), la présence de défauts dans les couches peut

⁶⁵ Bartsch, H., Bier, M., & Dietrich, S., The role of counterions in ionic liquid crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 154(1), 014901 (2021). <https://dx.doi.org/10.1063/5.0034314>

⁶⁶ Kohnen, G., Tosoni, M., Tussetschläger, S., Baro, A., & Laschat, S., Counterion Effects on the Mesomorphic Properties of Chiral Imidazolium and Pyridinium Ionic Liquids. *European Journal of Organic Chemistry*, 2009(32), 5601–5609 (2009). <https://dx.doi.org/10.1002/ejoc.200900730>

⁶⁷ Yoshio, M., Ichikawa, T., Shimura, H., Kagata, T., Hamasaki, A., Mukai, T., Ohno, H., & Kato, T., Columnar Liquid-Crystalline Imidazolium Salts. Effects of Anions and Cations on Mesomorphic Properties and Ionic Conductivities. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 80(9), 1836–1841 (2007). <https://dx.doi.org/10.1246/bcsj.80.1836>

induire un transport normal au plan des couches (quasi-2D). Dans le cas du transport 3D, le transport ionique est isotrope et l'organisation à longue distance ne devrait pas avoir à priori d'impact sur le transport ionique. La compréhension du rôle de la dimensionnalité du transport ionique dans les CLITs est essentielle pour concevoir des matériaux électrolytiques efficaces pour des applications dans le domaine de l'énergie.

Anisotropie de transport ionique. L'anisotropie de transport des CLITs se réfère à la capacité à transporter des ions de manière préférentielle selon une direction donnée, en tirant partie de la structure ordonnée anisotrope de certaines mésophases des CLITs. Cette propriété permet de moduler à façon les propriétés de transport ionique et est notamment liée à la dimensionnalité (quasi-1D & 2D) de la mésophase formée. La dimensionnalité du transport ionique a un impact significatif sur les propriétés de transport.

I.3.1 A Les mésophases colonnaires (transport ionique quasi-1D)

Les CLITs peuvent former des mésophases colonnaires telles que la mésophase colonnaire hexagonale (Col_{hex}) qui est très courante⁴⁵. Les mésogènes s'auto-assemblent en agrégats cylindriques fluides au sein desquels les parties ioniques (polaires) sont disposées aux cœurs des colonnes et les parties non-ioniques (apolaires) en périphéries des colonnes. Les colonnes forment alors un réseau hexagonal 2D, avec des "interstices vides" (appelés pores) entre elles. La mésophase Col_{hex} possède un ordre orientationnel à longue portée le long des axes des colonnes suivant une direction préférentielle et un ordre translationnel 2D à longue portée. Le processus de transport ionique est quasi-1D en raison de la présence de fluctuations des chaînes alkyles en périphérie des colonnes. Ces fluctuations entraînent une certaine distribution des ions dans les cœurs des colonnes, induisant des fluctuations transverses de l'arrangement colonnaire. De plus, les interactions latérales entre les chaînes peuvent également influencer la dynamique intra-colonnaire des ions. En outre, les colonnes sont très sensibles au désordre et à la présence de défauts.

Transport ionique le long des colonnes vs. perpendiculaire à celle-ci. Une des particularités des organisations supramoléculaires colonnaires est la possibilité d'induire une orientation à longue distance des colonnes et d'augmenter l'anisotropie de transport ionique. En 2004 et 2006, Kato *et coll.*⁶⁸⁻⁶⁹ ont induit une organisation à longue distance (obtention de monodomains dynamiques) de colonnes au sein d'une mésophase Col_{hex} d'un CLIT par l'application de contraintes mécaniques (cisaillement // vs. \perp aux électrodes). Les résultats ont montré que la conductivité ionique mesurée le long des colonnes est supérieure à celle mesurée dans la direction perpendiculaire aux colonnes (**Figure 14**).

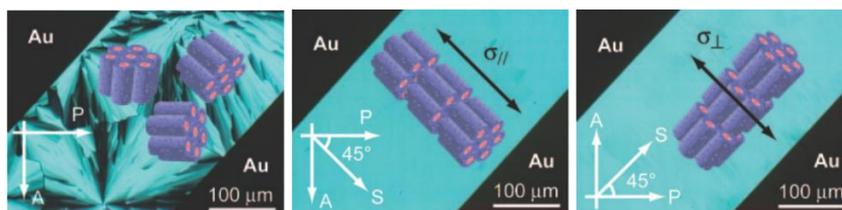


Figure 14 : Illustration de l'ordre à longue distance (obtention de monodomains dynamiques Col_{hex} d'un CLIT) induite par l'application de contraintes mécaniques (cisaillement // vs. \perp) au sein d'une cellule cristal-liquide en configuration orthogonale. La Figure a été adaptée de⁶⁸.

Approche non-covalente vs. covalente. Une approche non-covalente (**Figure 15**) d'accès à des mésophases colonnaires Col_{hex} a été développée dans la littérature (stratégie 1) en effectuant le mélange de sels de bromure de 1-butyl-3-méthylimidazolium avec des molécules comportant des groupements mésogènes. Ces CLITs supramoléculaires ont été alignés à l'échelle macroscopique sous l'application d'un cisaillement mécanique perpendiculaire et parallèle aux électrodes. Des valeurs de conductivités ioniques élevées, de l'ordre de $1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ @RT, ont été obtenues dans la direction d'orientation des colonnes. Les valeurs de conductivités ioniques

⁶⁸ Yoshio, M., Mukai, T., Ohno, H., & Kato, T., One-Dimensional Ion Transport in Self-Organized Columnar Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 126(4), 994–995 (2004). <https://dx.doi.org/10.1021/ja0382516>

⁶⁹ Yoshio, M., Kagata, T., Hoshino, K., Mukai, T., Ohno, H., & Kato, T., One-Dimensional Ion-Conductive Polymer Films: Alignment and Fixation of Ionic Channels Formed by Self-Organization of Polymerizable Columnar Liquid Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 128(16), 5570–5577 (2006). <https://dx.doi.org/10.1021/ja0606935>

mesurées pour ces CLITs supramoléculaires (Stratégie 1) se sont révélées supérieures à celles obtenues pour des analogues covalents (Stratégie 2) synthétisés par modification chimique de la structure d'un liquide ionique⁷⁰.

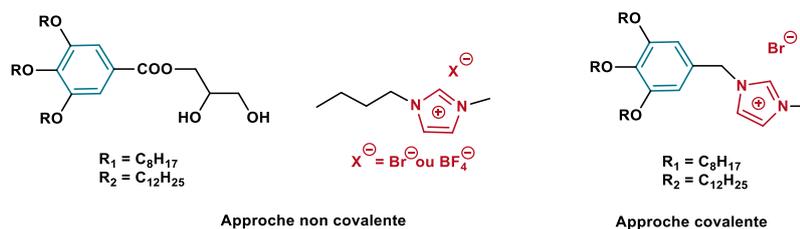


Figure 15 : Architecture moléculaire des CLITs, obtenus selon une approche non covalente (à gauche) vs. une approche covalente (à droite), de conducteurs ioniques à base de cations imidazolium Im^+ et d'anions Br^- .

Nature de la mésophase colonnaire et transport ionique. Kato et *coll.* ont montré que la nature de la mésophase colonnaire influence de manière considérable le transport ionique des CLITs au travers d'une comparaison entre des mésophases colonnaires hexagonale (Col_{hex}) vs. rectangulaire (Col_{rec})⁷¹ (Figure 16). En chauffant un CLIT à base de benzenammonium au-dessus d'une température de 140 °C (pour l'A-CLIT conducteur de BF_4^-) et 122 °C (pour l'A-CLIT conducteur de PF_6^-), la mésophase Col_{rec} se transforme en une mésophase Col_{hex} . Ce changement de mésophase dans le cas de l'A-CLIT conducteur d'anions BF_4^- est associée à une augmentation des valeurs de conductivité de 4 ordres de grandeur à 140 °C de 10^{-5} à 10^{-1} $mS \cdot cm^{-1}$.

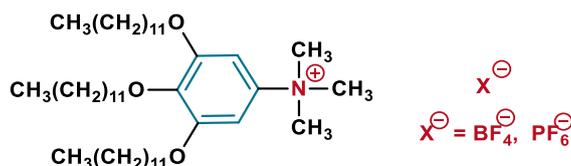


Figure 16 : Architecture supramoléculaire des CLITs présentant des mésophases Col_{rec} et Col_{hex} utilisés dans la référence⁷¹.

I.3.1 B Les mésophases smectiques (transport ionique 2D & 3D)

Les CLITs ont une forte tendance à former des phases smectiques (comme les CLTs calamitiques) et principalement des mésophases smectiques A (SmA)⁴⁵. Les SmA sont des organisations supramoléculaires se caractérisant par des organisations en couches régulièrement espacées, au sein desquelles les mésogènes s'autoassemblent dynamiquement en lamelles avec une faible corrélation d'une couche à l'autre (la mésophase est qualifiée de quasi-2D). Ces mésophases possèdent un ordre orientationnel à longue distance selon la direction normale au plan des couches et un ordre positionnel. Dans les SmA de CLITs, les mésogènes sont orientés perpendiculairement à ces couches, induisant une anisotropie de transport. Dans la littérature, de nombreux auteurs ont montré que la conductivité ionique mesurée dans le plan des couches est plus importante que celle mesurée dans la direction perpendiculaire aux couches⁷²⁻⁷³⁻⁷⁴.

⁷⁰ Shimura, H., Yoshio, M., Hoshino, K., Mukai, T., Ohno, H., & Kato, T., Noncovalent Approach to One-Dimensional Ion Conductors: Enhancement of Ionic Conductivities in Nanostructured Columnar Liquid Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 130(5), 1759–1765 (2008). <https://dx.doi.org/10.1021/ja0775220>

⁷¹ Soberats, B., Yoshio, M., Ichikawa, T., Zeng, X., Ohno, H., Ungar, G., & Kato, T., Ionic Switch Induced by a Rectangular–Hexagonal Phase Transition in Benzenammonium Columnar Liquid Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 137(41), 13212–13215 (2015). <https://dx.doi.org/10.1021/jacs.5b09076>

⁷² Uchida, Y., Matsumoto, T., Akita, T., & Nishiyama, N., Ion conductive properties in ionic liquid crystalline phases confined in a porous membrane. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(24), 6144–6147 (2015). <https://dx.doi.org/10.1039/C5TC00314H>

⁷³ Cherian, T., Nunes, D. R., Dane, T. G., Jacquemin, J., Vainio, U., Myllymäki, T. T. T., Timonen, J. V. I., Houbenov, N., Maréchal, M., Rannou, P., & Ikkala, O., Supramolecular Self-Assembly of Nanoconfined Ionic Liquids for Fast Anisotropic Ion Transport. *Advanced Functional Materials*, 29(49), 1905054 (2019). <https://dx.doi.org/10.1002/adfm.201905054>

⁷⁴ Ohtake, T., Ogasawara, M., Ito-Akita, K., Nishina, N., Ujiie, S., Ohno, H., & Kato, T., Liquid-Crystalline Complexes of Mesogenic Dimers Containing Oxyethylene Moieties with LiCF₃SO₃: Self-Organized Ion Conductive Materials. *Chemistry of Materials*, 12(3), 782–789 (2000). <https://dx.doi.org/10.1021/cm990706w>

Mésophase Smectique A (SmA). Il existe plusieurs sous-types de SmA qui se différencient par leurs types d'organisation⁷⁵ (Figure 17). Les mésogènes sont généralement de forme allongée, avec des groupements polaires à une ou deux extrémités favorisant leur orientation.

i) Les mésophases SmA₁ sont constituées de monocouches au sein desquelles les chaînes *n*-alkyles sont complètement interdigitées.

ii) Les mésophases SmA_d sont constituées de couches au sein desquelles les chaînes *n*-alkyles sont partiellement interdigitées.

iii) Enfin, au sein des mésophases smectiques SmA₂, les chaînes *n*-alkyles ne sont (*pratiquement*) pas interdigitées, résultant en une stratification lamellaire bicouche.

Les mésophases SmA₂ (*bicouches*) et les mésophases SmA_d (*partiellement interdigitées*) sont les mésophases les plus couramment rencontrées dans les mésophases formées par les CLITs.

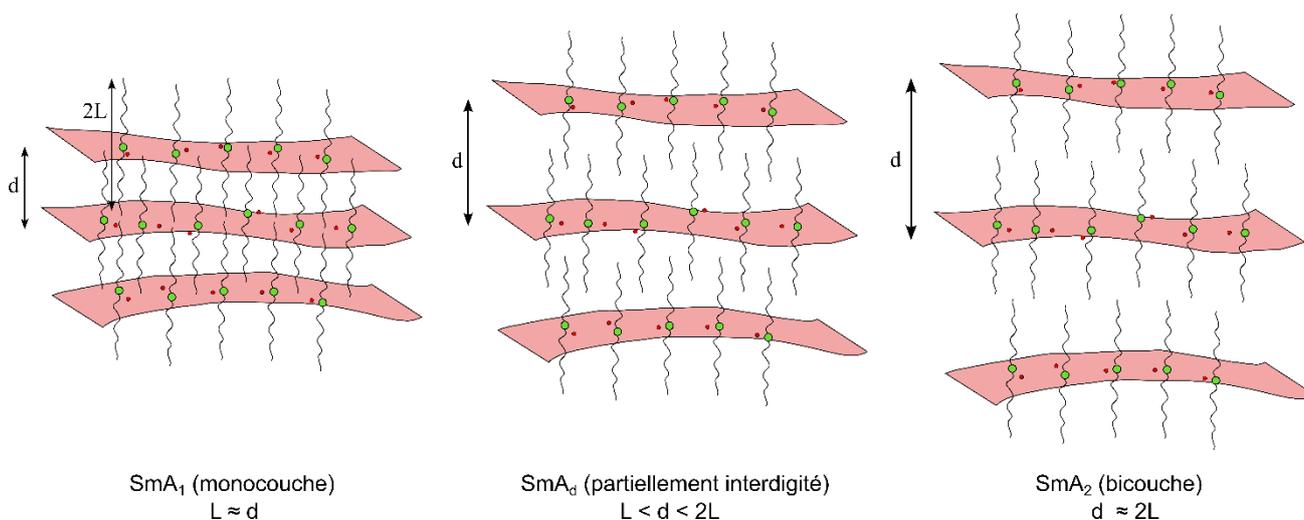


Figure 17 : Représentations schématiques des différents types de mésophases SmA : stratification monocouche SmA₁ avec la longueur d'un mésogène L ~ égale à la distance inter-lamellaire d (à gauche), partiellement interdigitée (SmA_d) avec L < d < 2L (au milieu) et bicouche (SmA₂) avec d ~ 2L (à droite).

Mésophase Smectique C (SmC). Une autre classe très courante de mésophases smectiques dans les CLs est la mésophase smectique C (SmC). A l'instar des mésophases SmA, il s'agit d'une organisation lamellaire mais avec la différence notable que l'axe long des mésogènes est incliné par rapport à la normale des couches d'un angle θ , dépendant de la température. Comme pour les mésophases nématiques (Nem), les phases SmC sont plus rarement formées par les CLITs alors qu'elles sont très communes dans les CLTs calamitiques.

Mésophase Smectique B (SmB). La mésophase SmB peut être qualifiée de 2D-3D car il y existe i) une corrélation intralamellaire des mésogènes qui s'organisent sous forme d'un réseau hexagonal au sein d'une lamelle et ii) des corrélations inter-lamellaires à plus (mésophase smectique B crystal : CrB) ou moins (mésophase smectique B hexatique : SmB_{hex}) longue portée.

Mésophase Smectique E (SmE). A l'instar de la mésophase SmB_{Cryst}, la mésophase SmE se caractérise elle aussi par son caractère 2D-3D avec comme différence principale une corrélation intralamellaire des mésogènes organisés sous forme d'un réseau rectangulaire au sein d'une lamelle.

⁷⁵ Mandle, R. J., Abbott, L. C., Fritsch, L., Parker, R. R., Hart, S., Whitwood, A. C., Cowling, S. J., Moore, J. N., & Goodby, J. W., Engineering mesophase stability and structure via incorporation of cyclic terminal groups. *Journal of Materials Chemistry C*, 10(15), 5934–5943 (2022). <https://dx.doi.org/10.1039/D1TC05954H>

Au sein des mésophases smectiques, l'organisation supramoléculaire est constituée de couches dynamiquement autoassemblées. Le transport ionique dans les mésophases SmA⁷⁶⁻⁷⁷⁻⁷⁸⁻⁷⁹ et SmC où les mésogènes n'ont pas ou peu de corrélations intra-lamellaires est quasi-2D et 2D-3D dans les mésophases smectiques ordonnées, telles que SmB (SmB_{hex} vs. CrB et SmE), où des corrélations intra-lamellaires (réseaux hexagonal vs. rectangulaire) à plus ou moins longue distance ouvrent la voie à un transport 3D qui diffère néanmoins du régime de conduction "purement" 3D autorisé par les mésophases cubiques bicontinues (*vide infra*).

Au sein des mésophases smectiques, des mesures d'autodiffusion des ions au sein de mésophases SmA ont été étudiées. Cifelli *et coll.*⁸⁰ ont effectué des mesures de RMN à gradient de champ pulsé (PGF-NMR) pour mesurer des coefficients d'autodiffusion d'un A-CLIT à base de cations imidazolium Im⁺ et d'anions BF₄⁻ (C₁C₁₂Im⁺/BF₄⁻) formant une mésophase SmA (**Figure 18**). Les auteurs ont montré que les cations et les anions diffusent le plus rapidement selon la direction \perp (coefficient de diffusion D_{\perp}) aux mésogènes. Par rapport à la diffusion des cations, celle des anions est plus rapide (anisotropie de diffusion des anions $D_{\perp}/D_{\parallel} \sim 1.2$ et celle des cations $D_{\perp}/D_{\parallel} \sim 1.8$). Ce résultat est expliqué en raison de la plus petite taille et la symétrie présentée par l'anion alors que les cations de forme anisotrope possèdent une taille plus importante et sont pénalisés par les interactions de van der Waals avec les cations voisins, en plus des interactions électrostatiques avec les anions.

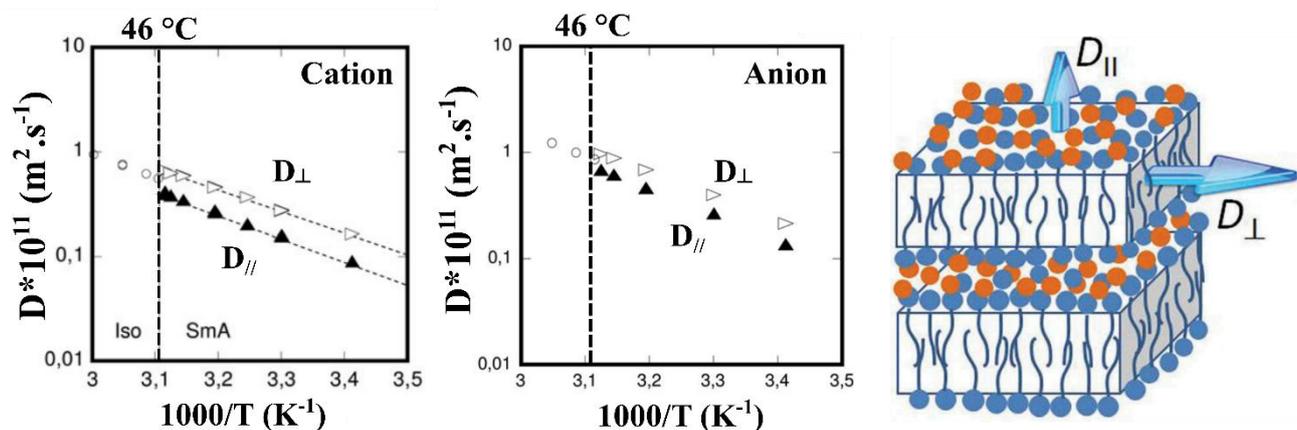


Figure 18 : Evolution des valeurs de coefficients d'autodiffusion de cations C₁C₁₂Im⁺ et d'anions BF₄⁻ d'un A-CLIT C₁C₁₂Im⁺/BF₄⁻ s'autoassemblant en mésophase SmA en fonction de 1000/T (K⁻¹) (à gauche) et illustration schématisant des directions de diffusion des ions, \perp et \parallel au sein des couches lamellaires. La Figure a été adaptée de⁸⁰ et⁸¹.

I.3.1 C Les mésophases cubiques (transport ionique 3D)

Dans les CLITs, la mésophase cubique bicontinue (Cub_{bi}) est caractérisée par une morphologie constituée de deux réseaux co-continus résultant de la nanostructuration entre parties ionophiles (polaires) et ionophobes (apolaires) de leurs architectures (macro)moléculaires, dont l'une assure une conduction ionique

⁷⁶ Fischer, M., Lieser, G., Rapp, A., Schnell, I., Mamdouh, W., De Feyter, S., De Schryver, F. C., & Höger, S., Shape-Persistent Macrocycles with Intraannular Polar Groups: Synthesis, Liquid Crystallinity, and 2D Organization. *Journal of the American Chemical Society*, 126(1), 214–222 (2004). <https://dx.doi.org/10.1021/ja038484x>

⁷⁷ Kishimoto, K., Suzawa, T., Yokota, T., Mukai, T., Ohno, H., & Kato, T., Nano-Segregated Polymeric Film Exhibiting High Ionic Conductivities. *Journal of the American Chemical Society*, 127(44), 15618–15623 (2005). <https://dx.doi.org/10.1021/ja0549594>

⁷⁸ Kishimoto, K., Yoshio, M., Mukai, T., Yoshizawa, M., Ohno, H., & Kato, T., Nanostructured Anisotropic Ion-Conductive Films. *Journal of the American Chemical Society*, 125(11), 3196–3197 (2003). <https://dx.doi.org/10.1021/ja029750u>

⁷⁹ Ohtake, T., Takamitsu, Y., Ito-Akita, K., Kanie, K., Yoshizawa, M., Mukai, T., Ohno, H., & Kato, T., Liquid-Crystalline Ion-Conductive Materials: Self-Organization Behavior and Ion-Transporting Properties of Mesogenic Dimers Containing Oxyethylene Moieties Complexed with Metal Salts. *Macromolecules*, 33(21), 8109–8111 (2000). <https://dx.doi.org/10.1021/ma000878a>

⁸⁰ Cifelli, M., Domenici, V., Kharkov, B. B., & Dvinskikh, S. V., Study of Translational Diffusion Anisotropy of Ionic Smectogens by NMR Diffusometry. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 614(1), 30–38 (2015). <https://dx.doi.org/10.1080/15421406.2015.1049902>

⁸¹ Dvinskikh, S. V., Nuclear magnetic resonance studies of translational diffusion in thermotropic ionic liquid crystals. *Liquid Crystals*, 47(13), 1975–1985 (2020). <https://dx.doi.org/10.1080/02678292.2019.1647569>

tridimensionnelle. Les propriétés de transport ionique 3D dans les CLITs Cub_{bi} sont remarquables en raison de leur conductivité ionique "intrinsèquement" 3D, de leur sélectivité ionique et de l'absence d'une nécessité de contrôler l'ancrage⁸² de ces mésophases vis-à-vis des électrodes. Les canaux ioniques nanométriques offrent des voies/canaux efficaces de transport 3D pour les ions. La sélectivité ionique est due à l'ingénierie moléculaire qui via la présence de groupements ioniques chargés et polarisables permet d'encoder une organisation supramoléculaire 3D particulière via les dimensions du réseau ionophile. Le caractère co-continu des 2 réseaux assure une percolation (*processus de propagation continue des ions au sein de canaux/voies de conduction connectés entre eux*) des ions, via la nature intrinsèquement 3D de cette mésophase, entre deux électrodes.

Parmi les mésophases cubiques formées par les CLITs, la mésophase cubique bicontinue à symétrie Ia3d est la plus courante. La **Figure 19** illustre la maille cubique bicontinue formée au sein de la mésophase $\text{Cub}_{\text{bi}}(\text{Ia3d})$. Les parties en couleur rose correspondent à la sous-couche ionophile/polaire et les parties en bleu clair le continuum constitué de chaînes aliphatiques flexibles. En traits pointillés est représenté la zone de transport des ions (réseau ionophile). Le paramètre de la maille cubique (côté du cube) est appelé a_{Cub} .

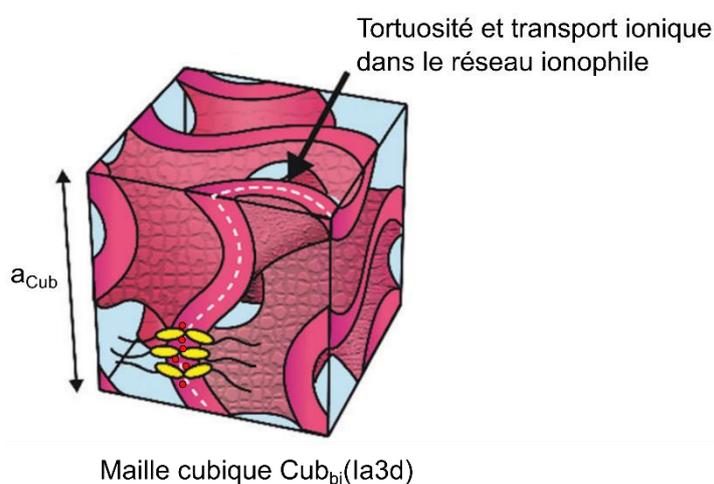


Figure 19 : Représentation schématique d'une unité cubique de la mésophase cubique bicontinue à symétrie Ia3d ($\text{Cub}_{\text{bi}}(\text{Ia3d})$). La Figure a été adaptée de ⁶¹.

Coefficients d'autodiffusion au sein de mésophases cubiques bicontinues $\text{Cub}_{\text{bi}}(\text{Ia3d})$. Une étude sur le transport ionique au sein d'une mésophase cubique bicontinue⁸³ d'un sel d'ammonium lié à un groupement promésogène lié de manière covalente à trois chaînes n -alkyles (composées de 10 carbones (C_{10}) chacune) a montré par PFG-NMR que la diffusion des anions au sein de la mésophase $\text{Cub}_{\text{bi}}(\text{Ia3d})$ est environ deux fois plus rapide à $1000/T = 2.9 \text{ K}^{-1}$ (soit à $71.7 \text{ }^\circ\text{C}$) que celle des cations (**Figure 20**).

Cette étude montre que l'anion se dissocie du cation et se déplace de cation en cation au sein de cette organisation supramoléculaire dynamiquement auto-assemblée. Les valeurs des coefficients d'autodiffusion restent tout de même significatives aux basses températures (aux alentours de $\sim 3.05 \text{ K}^{-1} \sim 55 \text{ }^\circ\text{C}$), indicateur du caractère relativement dynamique de l'organisation supramoléculaire. A plus haute température (au-dessus de $1000/T = 2.88 \text{ K}^{-1}$, $\sim 72 \text{ }^\circ\text{C}$), les coefficients d'autodiffusion sont quasiment du même ordre de grandeur. A priori, il était plutôt attendu que les coefficients d'autodiffusion de l'anion soient plus importants, compte-tenu de la taille des cations. Afin de réconcilier les résultats mesurés expérimentalement avec un scénario plausible, les

⁸² Castellano, J. A., Surface Anchoring of Liquid Crystal Molecules on Various Substrates. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 94(1–2), 33–41 (1983). <https://dx.doi.org/10.1080/00268948308084245>

⁸³ Frise, A. E., Ichikawa, T., Yoshio, M., Ohno, H., Dvinskikh, S. V., Kato, T., & Furó, I., Ion conductive behaviour in a confined nanostructure: NMR observation of self-diffusion in a liquid-crystalline bicontinuous cubic phase. *Chemical Communications*, 46(5), 728–730 (2010). <https://dx.doi.org/10.1039/B915931B>

Photoréticulation de la mésophase cubique bicontinue. Des chercheurs⁸⁶⁻⁸⁷ ont démontré la possible conservation de l'organisation issue d'une mésophase cubique bicontinue de CLITs via des films minces photopolymérisés sous rayonnement UV. En figeant (*réticulation chimique*) le réseau ionophobe, un matériau présentant un réseau de canaux nanométriques interconnectés autorisant un transport ionique à longue distance et présentant des valeurs (*notables*) de conductivité de $3.1 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} @ 90^\circ \text{C}$ dans une matrice polymère (*assurant la tenue mécanique de l'électrolyte*) est ainsi obtenu.

I.3.2 Les mécanismes de transport ionique au sein des CLITs

La compréhension des mécanismes de transport ionique dans les CLITs⁸⁸ est cruciale pour leur utilisation en tant qu'électrolytes dans les dispositifs de stockage et de conversion (*électrochimique*) de l'énergie. En effet, la performance de ces dispositifs est en partie liée à la conductivité ionique de l'électrolyte. Une meilleure compréhension de ces mécanismes aide à concevoir des électrolytes plus efficaces en termes de conductivité ionique, de stabilité, de sécurité et de durabilité. Dans les CLITs, le transport ionique peut avoir lieu par deux mécanismes principaux⁸⁹⁻⁹⁰ se produisant à différentes échelles de temps et de longueurs caractéristiques : le transport ionique dit "par saut" et le transport ionique dit véhiculaire. Ces deux mécanismes élémentaires de transport ionique peuvent être influencés par la présence de défauts dans les CLITs. Par exemple, les défauts tels que les lacunes peuvent fournir des sites de coordination supplémentaires pour les ions et favoriser ainsi le transport ionique par saut.

I.3.2 A Les mécanismes de transport ionique élémentaires par "saut"

Le transport ionique par saut est un mécanisme élémentaire de transferts intermoléculaires concertés d'ions concomitamment à une réorganisation structurale locale via l'établissement ou la disparition d'interactions ioniques. Plusieurs modèles décrivent le transport ionique par sauts et sont classés selon le type de mécanismes de transport : sans corrélations inter-ions et avec corrélations inter-ions.

Modèle de marche aléatoire/de sauts d'activation (*sans corrélations inter-ions*). Le modèle de marche aléatoire⁹¹/de sauts d'activation est un modèle théorique développé pour la description du transport ionique dans lequel les ions diffusent de manière indépendante et sans corrélation entre eux (*dans l'espace et dans le temps*). En supposant que les ions se déplacent d'un site à un autre par sauts thermiquement activés (sauts de quelques angströms) selon un mouvement aléatoire, où l'énergie d'activation est nécessaire pour surmonter la barrière d'énergie entre les sites, la fréquence des sauts ν (à l'échelle microscopique) peut être définie par l'Equation Eq3.

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) = \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq3})$$

Avec ν_0 la fréquence correspondant au nombre de tentatives de sauts par seconde, incluant les tentatives fructueuses (*contribuant à la diffusion à l'échelle macroscopique*) et non fructueuses de sauts, ΔG l'énergie libre d'activation (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔS l'entropie d'activation (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), ΔH l'enthalpie d'activation (*souvent appelée énergie d'activation ou de barrière d'activation et notée E_a*) en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, T la température absolue (en K) et k_B la constante de Boltzmann (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$). La signification physique de l'enthalpie d'activation ΔH est

⁸⁷ Ichikawa, T., Yoshio, M., Hamasaki, A., Kagimoto, J., Ohno, H., & Kato, T., 3D Interconnected Ionic Nano-Channels Formed in Polymer Films: Self-Organization and Polymerization of Thermotropic Bicontinuous Cubic Liquid Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 133(7), 2163–2169 (2011). <https://dx.doi.org/10.1021/ja106707z>

⁸⁸ Kato, T., Yoshio, M., Ichikawa, T., Soberats, B., Ohno, H., & Funahashi, M., Transport of ions and electrons in nanostructured liquid crystals. *Nature Reviews Materials*, 2(4), 17001 (2017). <https://dx.doi.org/10.1038/natrevmats.2017.1>

⁸⁹ Gao, Y., Nolan, A. M., Du, P., Wu, Y., Yang, C., Chen, Q., Mo, Y., & Bo, S.-H., Classical and Emerging Characterization Techniques for Investigation of Ion Transport Mechanisms in Crystalline Fast Ionic Conductors. *Chemical Reviews*, 120(13), 5954–6008 (2020). <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00747>

⁹⁰ Ruan, Q., Yao, M., Yuan, D., Dong, H., Liu, J., Yuan, X., Fang, W., Zhao, G., & Zhang, H., Ionic liquid crystal electrolytes: Fundamental, applications and prospects. *Nano Energy*, 106, 108087 (2023). <https://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.108087>

⁹¹ Mehrer, H., Diffusion in solids: Fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. *Springer*, vol. 155 (2007).

étroitement liée à la nature des défauts et peut être définie comme la somme des énergies de formation des défauts (telles que les lacunes ioniques) au sein de la structure et des énergies de migration.

Ce modèle définit un coefficient de diffusion aléatoire à l'échelle microscopique noté D_r pouvant être lié au coefficient de diffusion à longue portée D_σ à l'échelle macroscopique. En supposant que le milieu de diffusion est homogène et isotrope, que les forces extérieures (gravitationnelles par exemple) sont négligeables et l'absence d'interactions complexes entre les ions (telles que la formation d'agrégats), ce coefficient de diffusion D_σ (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est lié à la conductivité ionique σ (en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$) selon la Relation de Nernst-Einstein (Eq4) :

$$D_\sigma = \frac{\sigma k_B T}{c q^2} \quad (\text{Eq4})$$

Avec q la charge (en C) et c la concentration des ions mobiles (en m^{-3}). Les paramètres D_σ et σ sont des paramètres à l'échelle macroscopique mesurables expérimentalement (e.g. à l'aide respectivement de PFG-NMR et SIE) à partir desquels des paramètres physiques tels que la fréquence et la distance de sauts peuvent être extraits.

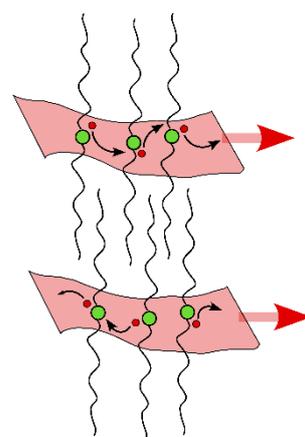
Modèle de relaxation par sauts (avec corrélations inter-ions). Le modèle de relaxation par sauts décrit le saut des ions en prenant en compte les interactions entre les ions (*effet de cage de Coulomb*). Des interactions de répulsion surviennent lorsque les ions rencontrent d'autres ions de même charge, formant ainsi un effet de cage de Coulomb (nuage ionique), déviant ainsi la trajectoire de diffusion des ions. De plus, le mouvement de ces ions mobiles peut être influencé par la présence d'ions moins mobiles, les éloignant de leur état d'équilibre. Deux systèmes de relaxation rentrent alors en compétition pour rétablir l'état d'équilibre :

i) Lorsqu'un ion diffuse d'un point A à un point B, le nuage ionique suit l'ion permettant l'établissement d'un nouvel état minimal d'équilibre lié à l'effet de cage de Coulomb.

ii) Lorsqu'un ion diffuse d'un point A à un point B, il peut également revenir à sa position d'équilibre d'origine (A) car la barrière d'énergie pour retourner en arrière est nettement inférieure à celle pour aller à un autre point C.

Ces concepts théoriques permettent d'expliquer que tous les sauts ne contribuent pas réellement à la diffusion macroscopique.

La **Figure 22** illustre le mécanisme de transport ionique par sauts dans le cas de la mésophase SmA selon un mécanisme de sauts dans le plan de la sous-couche ionique (de proche en proche).



Mécanisme par sauts
intra-lamellaire

Figure 22 : Illustration des mécanismes de transport ionique par sauts du contre-cation au sein d'une mésophase SmA. Les ions peuvent se déplacer de proche en proche dans le plan des sous-couches ioniques (tous les sauts ne contribuent pas efficacement à la diffusion macroscopique).

I.3.2 B Les mécanismes de transport ionique coordonnés véhiculaire

Le transport ionique dit véhiculaire⁹²⁻⁹³ implique des mouvements coordonnés d'ions ou de groupes d'ions, avec une mobilité plus élevée que dans le transport par saut car les interactions coulombiennes entre les groupes d'ions diminuent les barrières d'énergie liées à la diffusion⁹⁴. Cette description du transport des ions est relativement similaire au modèle de relaxation par sauts, les répulsions électrostatiques entre les ions mobiles et voisins sont pris en compte, induisant des sauts simultanés et continus de multiples ions.

La **Figure 23** représente schématiquement le mécanisme de transport véhiculaire décrivant le transport coordonné des ions à travers les sous-domaines ionophiles (*polaires*) et d'une sous-couche à une autre par une combinaison de mouvement brownien et de diffusion induite par un gradient de potentiel électrique.

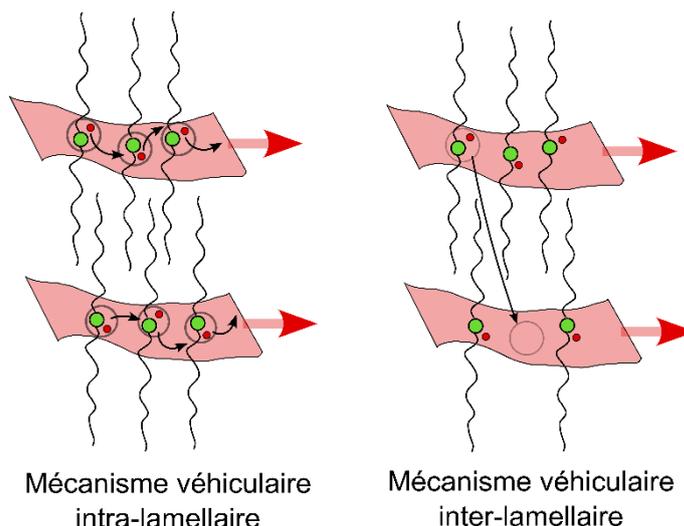


Figure 23 : Illustration du mécanisme de transport véhiculaire (*mouvements coordonnés d'ions ou de groupes d'ions*) dans le plan d'une sous-couche ionique d'une mésophase SmA (à gauche) et d'une sous-couche ionique à une autre (à droite).

I.3.3 La mosaïcité dynamique des CLITs

Domaines mésomorphes des CLITs. Les domaines mésomorphes dans un CLIT se réfèrent à des régions homogènes dynamiquement auto-assemblées. Ils doivent leur existence aux interactions entre molécules de CLITs, celles-ci pouvant être influencées par des facteurs tels que la composition chimique, la température, la pression, des champs magnétique ou électrique, etc. De taille moyenne finie, les domaines mésomorphes sont séparés et délimités par des interfaces homophasiques et/ou des défauts structuraux. Par analogie avec des matériaux granulaires, on peut aussi parler (*par facilité de langage*) de "grains" et "joints de grains" dynamiques. Cette analogie peut s'étendre jusqu'à des monocristaux, un monodomaine constituant l'analogie dynamique d'un monocristal.

Mosaïcité dynamique des CLITs. La mosaïcité dans un CLIT fait référence à la présence de domaines mésomorphes orientés différemment dans la structure, à la distribution de la taille des domaines et à la présence d'interfaces homophasiques. L'organisation supramoléculaire n'est pas parfaitement alignée selon une direction donnée comme dans un monodomaine mésomorphe, mais comporte plutôt des zones dans lesquelles la direction d'alignement varie : on peut alors parler d'une organisation en polydomaines. La mosaïcité est dite "dynamique" car les domaines d'un CLIT sont de taille et d'orientation variables et fluctuantes, notamment en fonction de la

⁹² Morgan, B. J., & Madden, P. A., Relationships between Atomic Diffusion Mechanisms and Ensemble Transport Coefficients in Crystalline Polymorphs. *Physical Review Letters*, 112(14), 145901 (2014). <https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.145901>

⁹³ Jalem, R., Yamamoto, Y., Shiiba, H., Nakayama, M., Munakata, H., Kasuga, T., & Kanamura, K., Concerted Migration Mechanism in the Li Ion Dynamics of Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Chemistry of Materials*, 25(3), 425-430 (2013). <https://dx.doi.org/10.1021/cm303542x>

⁹⁴ He, X., Zhu, Y., & Mo, Y., Origin of fast ion diffusion in super-ionic conductors. *Nature Communications*, 8(1), 15893 (2017). <https://dx.doi.org/10.1038/ncomms15893>

température. Les caractéristiques des domaines et des interfaces entre les domaines mésomorphes influencent les propriétés de transport ionique du CLIT aux échelles nano/méso-scopique et méso/micro-scopique, respectivement.

Les formes possibles de domaines de CLITs dépendent de la structure moléculaire du CLIT en question ainsi que de la température. Cependant, certaines formes communes de domaines incluent des sphères, des plans, des cylindres et autre surfaces minimales à géométries plus complexes. Il est également possible que les domaines aient des formes plus ou moins complexes en fonction de la structure moléculaire du CLIT et de la température à laquelle ils sont caractérisés. En utilisant la diffusion des rayons X (SAXS/WAXS) ou des neutrons (SANS/WANS), il est possible d'accéder à la taille (voire au nombre) des domaines⁹⁵⁻⁹⁶.

1.3.3 A Influence de la mosaïcité dynamique sur les propriétés de transport ionique

Le transport ionique au sein d'un CLIT est influencé à différentes échelles d'espace et de temps par la mosaïcité dynamique. La **Figure 24** illustre l'organisation dynamique de domaines de mésophases SmA et des interphases homophasiques (*courbures noires*). Entre un temps donné t_0 et à un temps $t_0 + \Delta t$, l'orientation, la forme et la taille des domaines fluctuent de manière plus ou moins prononcée selon les conditions externes tout en gardant les mêmes caractéristiques structurales et dynamiques moyennes sous conditions extérieures identiques. Ces domaines sont dispersés de manière régulière avec une certaine distribution de leur taille autour d'une valeur moyenne. Chaque domaine possède une orientation moléculaire spécifique, créant une organisation ordonnée à l'échelle nanométrique. Ces domaines mésomorphes peuvent avoir différentes couleurs ou nuances (*en imagerie POM*) indiquant leurs orientations variées. Les interfaces homophasiques, symbolisées par des zones de transition graduelle entre les domaines, illustrent la fluidité avec laquelle les molécules de CLITs changent leur orientation.

i) Transport ionique intra-domaine. La mosaïcité dynamique définit des volumes identiques entre eux, les domaines dynamiques, dans lesquels l'ensemble des propriétés, notamment structurales et de transport ionique, est homogène et continu. La mobilité ionique intra-domaine mésomorphe est principalement affectée par les propriétés physico-chimiques et l'organisation supramoléculaire locale indépendamment des effets de bord du domaine et des autres domaines adjacents.

ii) Transport ionique inter-domaine. Au niveau du transport inter-domaines, le transport des ions est influencé par les interfaces homophasiques (*zone de transition inter-domaines*). Ces interphases peuvent pénaliser/favoriser le transport des ions car elles correspondent à des orientations différentes de domaines mésomorphes.

Il est important de noter la présence deux temps caractéristiques différents, le premier lié à la fluctuation/réorganisation des domaines, et le second à la diffusion des porteurs de charge.

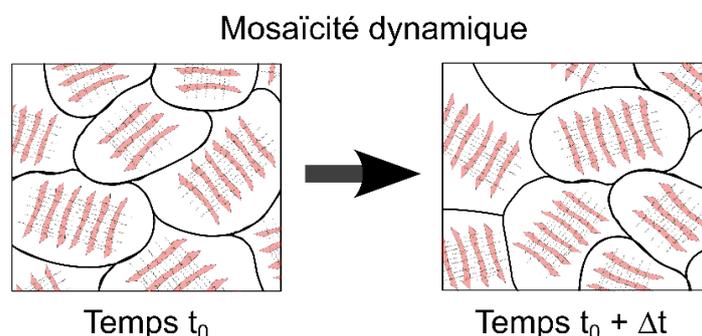


Figure 24 : Représentations schématiques de l'organisation dynamique de domaines d'une mésophase SmA et des interphases homophasiques (*courbures noires*). Entre un temps donné t_0 et un temps $t_0 + \Delta t$, l'orientation, la forme et la taille des domaines mésomorphes fluctuent de manière plus ou moins prononcée selon les conditions externes.

⁹⁵ Agra-Kooijman, D. M., & Kumar, S., X-Ray Scattering Investigations of Liquid Crystals. In J. W. Goodby, C. Tschierske, P. Raynes, H. Gleeson, T. Kato, & P. J. Collings (Eds.), *Handbook of Liquid Crystals* (1st ed., pp. 1–38). Wiley (2014). <https://dx.doi.org/10.1002/9783527671403.hlc014>

⁹⁶ Förster, S., Timmann, A., Konrad, M., Schellbach, C., Meyer, A., Funari, S. S., Mulvaney, P., & Knott, R., Scattering Curves of Ordered Mesoscopic Materials. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(4), 1347–1360 (2005). <https://dx.doi.org/10.1021/jp0467494>

I.3.4 Influence de paramètres externes sur l'organisation supramoléculaire dynamique des CLITs

Le caractère dynamique des domaines mésomorphes de CLITs rend la compréhension et la description du transport ionique en leur sein intrinsèquement plus complexe mais ouvre également la voie à des mécanismes d'auto-guérison/cicatrisation/réparation de défauts structuraux d'intérêt pour une nouvelle génération d'électrolytes bio-inspirés pour des dispositifs de stockage et conversion électrochimiques plus performants et durables. Les CLITs constituent de plus une famille atypique de conducteurs ioniques stimuli-sensibles où l'on peut envisager la transition réversible de polydomaines séparés par des interfaces homophasiques ou des défauts structuraux à un monodomaine, par exemple sous contrainte mécanique⁶⁹⁻⁹⁷⁻⁹⁸, sous l'effet d'un champ magnétique/électrique, ou de la lumière. Cette possibilité offerte d'explorer l'effet de l'ordre/du désordre sur les propriétés de transport constitue une rare opportunité parmi les matériaux électrolytiques pour progresser dans la compréhension des propriétés de transport ionique dont ils sont le siège et pour dégager les lignes de forces pouvant mener à la production d'électrolytes de nouvelles générations.

L'organisation supramoléculaire des CLITs peut être modulée par plusieurs facteurs tels que la température ou d'autres stimuli. Similairement, dans les cristaux liquides ioniques lyotropes, la concentration de molécules dans un milieu solvant peut influencer l'émergence de différents types de mésophases, ce qui peut en retour modifier la dynamique des ions et leur mobilité à travers des canaux ioniques. Dans les CLITs, la température peut modifier l'organisation supramoléculaire en influençant l'équilibre existant entre différentes interactions entre les molécules et en affectant la dynamique des ions.

L'alignement des domaines mésomorphes de mésophases est important pour induire une augmentation de leur ordre à longue distance et améliorer l'anisotropie de conductivité par l'obtention de canaux continus d'ions. Cet alignement peut être obtenu par des traitements de surface, par application de contraintes mécaniques, de photo-irradiation ou encore par l'application d'un champ électrique/magnétique.

I.3.4 A Influence des surfaces d'ancrage sur l'organisation supramoléculaire des CLITs

Il est possible d'orienter, par un traitement de surface, une mésophase anisotrope selon un ancrage spécifique des molécules de CLITs aux interfaces. Grâce aux tensions de surface élastiques d'une surface en contact avec le CLIT, la mésophase prendra une orientation préférentielle sur un volume d'une dizaine de micromètres (*appelé longueur d'extrapolation de l'ancrage*). Un alignement homogène ou planaire (*vecteur directeur orienté parallèlement à la surface*) vs. un alignement homéotrope ou orthogonal (*vecteur directeur orienté perpendiculairement à la surface*) est ainsi défini. Plusieurs techniques existent pour contrôler l'ancrage des

⁹⁷ Yoshio, M., Kagata, T., Hoshino, K., Mukai, T., Ohno, H., & Kato, T., One-Dimensional Ion-Conductive Polymer Films: Alignment and Fixation of Ionic Channels Formed by Self-Organization of Polymerizable Columnar Liquid Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 128(16), 5570–5577 (2006). <https://dx.doi.org/10.1021/ja0606935>

⁹⁸ Schweitzer, D., Effects of Shear on the Smectic A Phase of Thermotropic Liquid Crystals. *Journal de Physique II*, 5(2), 303-311 (1995) (1995). <https://dx.doi.org/10.1051/jp2:1995130>

CLTs fonctionnels : dépôt de SiO_2 ⁹⁹, couches organiques photo-alignées/réticulées ou brossées par frottement¹⁰⁰⁻¹⁰¹⁻¹⁰²⁻¹⁰³), etc.

I.3.4 B Influence de la photo-irradiation sur l'organisation supramoléculaire des CLITs

L'alignement des matériaux mésomorphes par d'autres méthodes nécessitant un contact physique ou l'utilisation de substrats spécifiques peut être incompatible avec certains processus de mise en œuvre. L'utilisation de sources lumineuses est une solution pouvant répondre à cette problématique. Kato *et col.*¹⁰⁴ ont publié une preuve de concept sur un A-CLIT à base de cation imidazolium possédant 3 groupements azo (*photosensibles*) et conducteurs d'anions BF_4^- formant à 100 °C une mésophase SmA en alignement homéotrope lorsque celui-ci était infiltré au sein d'une cellule cristal-liquide (**Figure 25**). La cellule est ensuite refroidie à température ambiante avant d'être soumise à un rayonnement UV de 360 nm induisant l'isomérisation des groupements azo du CLIT, de la conformation *trans* vers la conformation *cis*. Ils obtiennent une phase isotrope visqueuse à température ambiante.

En illuminant par la suite avec une lumière polarisée à 540 nm, les groupements azo s'alignent parallèlement à la lumière polarisée, induisant une conformation *trans*. Un recuit thermique à 100 °C montre que l'architecture supramoléculaire s'organise en couches lamellaires propres à la mésophase SmA mais cette fois-ci un alignement homogène est obtenu au sein de la cellule cristal-liquide. Ce processus est réversible. En chauffant l'échantillon au-dessus de la température de clarification, l'orientation des mésogènes redevient à nouveau aléatoire et en refroidissant à 100 °C, il est observé que la mésophase SmA retrouve son alignement homéotrope initial. De plus, dans la mésophase SmA à 116 °C, les valeurs de conductivités mesurées dans le plan des couches ($\sigma_1 = 3.1 \cdot 10^{-3} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) de l'échantillon photoaligné (alignement homogène) sont supérieures à celles mesurées dans la direction normale au plan des couches ($\sigma_2 = 3.9 \cdot 10^{-4} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$). Ces valeurs induisent une anisotropie de conductivité ionique σ_1/σ_2 de ~8 à 116 °C, démontrant le caractère anisotrope du transport ionique au sein de la mésophase SmA de l'échantillon photoaligné.

⁹⁹ Iinuma, Y., Kishimoto, K., Sagara, Y., Yoshio, M., Mukai, T., Kobayashi, I., Ohno, H., & Kato, T., Uniaxially Parallel Alignment of a Smectic A Liquid-Crystalline Rod-Coil Molecule and Its Lithium Salt Complexes Using Rubbed Polyimides. *Macromolecules*, 40(14), 4874-4878 (2007). <https://dx.doi.org/10.1021/ma070160w>

¹⁰⁰ Bulusu, A., Paniagua, S. A., MacLeod, B. A., Sigdel, A. K., Berry, J. J., Olson, D. C., Marder, S. R., & Graham, S., Efficient Modification of Metal Oxide Surfaces with Phosphonic Acids by Spray Coating. *Langmuir*, 29(12), 3935-3942 (2013). <https://dx.doi.org/10.1021/la303354t>

¹⁰¹ Hanson, E. L., Guo, J., Koch, N., Schwartz, J., & Bernasek, S. L., Advanced Surface Modification of Indium Tin Oxide for Improved Charge Injection in Organic Devices. *Journal of the American Chemical Society*, 127(28), 10058-10062 (2005). <https://dx.doi.org/10.1021/ja050481s>

¹⁰² Hanson, E. L., Schwartz, J., Nickel, B., Koch, N., & Danisman, M. F., Bonding Self-Assembled, Compact Organophosphonate Monolayers to the Native Oxide Surface of Silicon. *Journal of the American Chemical Society*, 125(51), 16074-16080 (2003). <https://dx.doi.org/10.1021/ja035956z>

¹⁰³ Queffelec, C., Petit, M., Janvier, P., Knight, D. A., & Bujoli, B., Surface Modification Using Phosphonic Acids and Esters. *Chemical Reviews*, 112(7), 3777-3807 (2012). <https://dx.doi.org/10.1021/cr2004212>

¹⁰⁴ Soberats, B., Uchida, E., Yoshio, M., Kagimoto, J., Ohno, H., & Kato, T., Macroscopic Photocontrol of Ion-Transporting Pathways of a Nanostructured Imidazolium-Based Photoresponsive Liquid Crystal. *Journal of the American Chemical Society*, 136(27), 9552-9555 (2014). <https://dx.doi.org/10.1021/ja5041573>

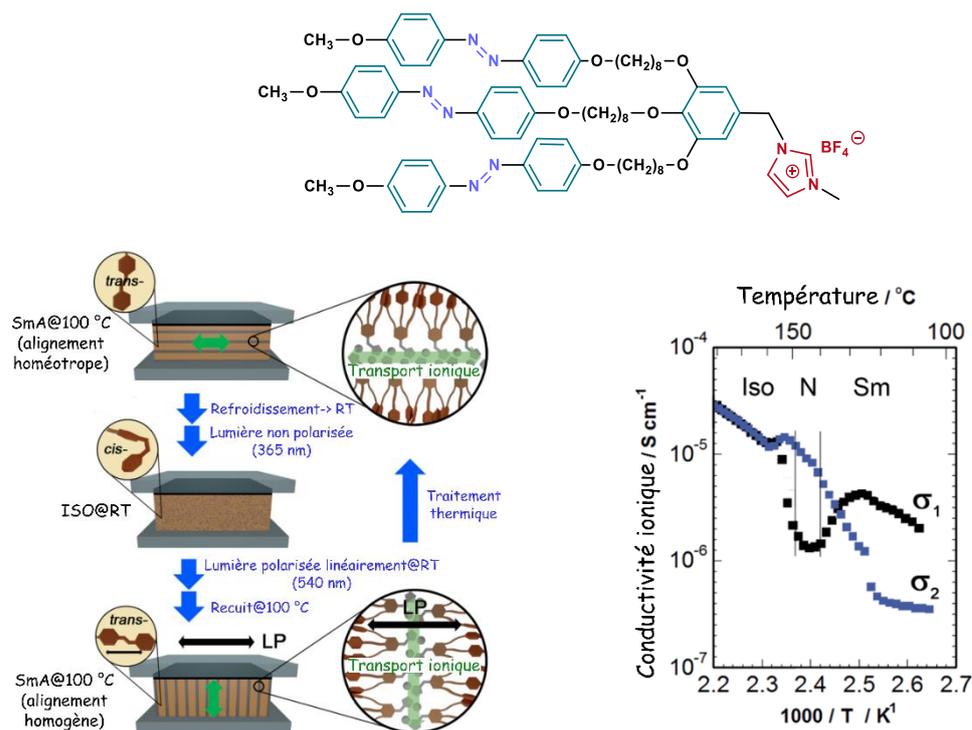


Figure 25 : Architecture supramoléculaire de l'A-CLIT (en haut), schéma illustratif du processus de photalignement des couches lamellaires d'une mésophase SmA d'un alignement homéotrope vers un alignement homogène (en bas, à gauche) et évolution des valeurs de conductivité en fonction de la température (en bas, à droite). La Figure a été adaptée de la référence¹⁰⁴.

I.3.4 C Influence d'un champ électrique/magnétique sur l'organisation supramoléculaire des CLITs

Application d'un champ électrique. Les interactions intermoléculaires étant à courte portée, celles-ci peuvent facilement être perturbées par l'application d'un champ électrique. De plus, les molécules de CLITs présentent un moment dipolaire électrique permanent (*même si le CL ne possède pas de moment dipolaire électrique permanent, l'application d'un champ électrique induit tout de même un moment dipolaire de faible amplitude*), ce qui permet aux CLITs anisotropes de s'aligner selon la direction du champ électrique entre deux électrodes¹⁰⁵. Il revêt un intérêt particulier dans le cas d'électrolytes pour des dispositifs de stockage ou conversion (*électrochimique*) de l'énergie qui présentent un champ électrique intrinsèque entre leurs électrodes négative et positive. L'équipe du prof. T. Kato¹⁰⁶ (**Figure 26**) a ainsi appliqué un champ électrique alternatif (2.5 V· μm^{-1} , 1 kHz). Au bout de 90 min, la conductivité ionique a augmenté d'un facteur 4.3. Ainsi, l'application d'un champ électrique d'amplitude comprise entre 1 à 5 kV·cm⁻¹ est suffisante pour l'alignement de mésophases de CLITs.

¹⁰⁵ Nguyen, M. L., Shin, T. J., Kim, H.-J., & Cho, B.-K., Oriented columnar films of a polar 1,2,3-triazole-based liquid crystal prepared by applying an electric field. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(32), 8256–8265 (2017). <https://dx.doi.org/10.1039/C7TC02710A>

¹⁰⁶ Shimura, H., Yoshio, M., Hamasaki, A., Mukai, T., Ohno, H., & Kato, T., Electric-Field-Responsive Lithium-Ion Conductors of Propylenecarbonate-Based Columnar Liquid Crystals. *Advanced Materials*, 21(16), 1591–1594 (2009). <https://dx.doi.org/10.1002/adma.200802252>

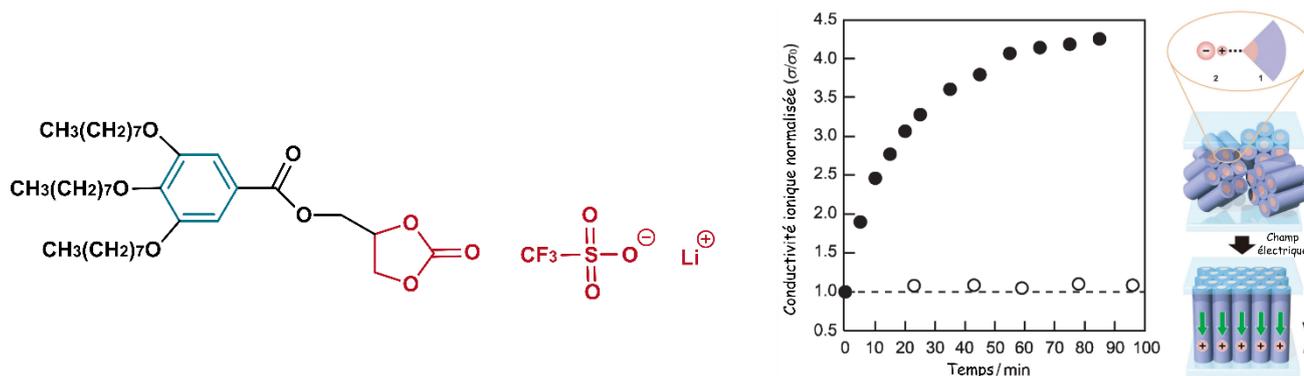


Figure 26 : Architecture supramoléculaire d'un CLIT à base de carbonate de propylène (à gauche), évolution des valeurs de conductivité normalisées suite à l'application d'un champ électrique ($2.5 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, 1 kHz) en fonction du temps (en minutes) et représentation schématique de l'alignement des colonnes entre deux électrodes (à droite). La Figure a été adaptée de la référence¹⁰⁶.

Application d'un champ magnétique. Par extension et analogie avec le cas des CLTs, les CLITs sont sensibles à l'application d'un champ magnétique¹⁰⁷⁻¹⁰⁸, en raison de leur moment dipolaire magnétique intrinsèque ou induit par l'application d'un champ magnétique. Une étude a notamment montré qu'un champ magnétique de 1T est suffisant pour aligner des mésophases de CLITs¹⁰⁹. Osuji *et coll.*¹¹⁰⁻¹¹¹ ont adopté cette stratégie (**Figure 27**) pour former des films minces par photo-réticulation UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) où l'autoassemblage en colonnes d'un C-CLIT (*formant une mésophase Col_{hex}*) s'aligne de manière hautement ordonnée sous champ magnétique de 6 T (paramètre d'ordre orientationnel $S = 0.95$). En outre, le CLIT aligné présente des valeurs de conductivité 85 fois plus importantes que le CLIT non aligné à température ambiante.

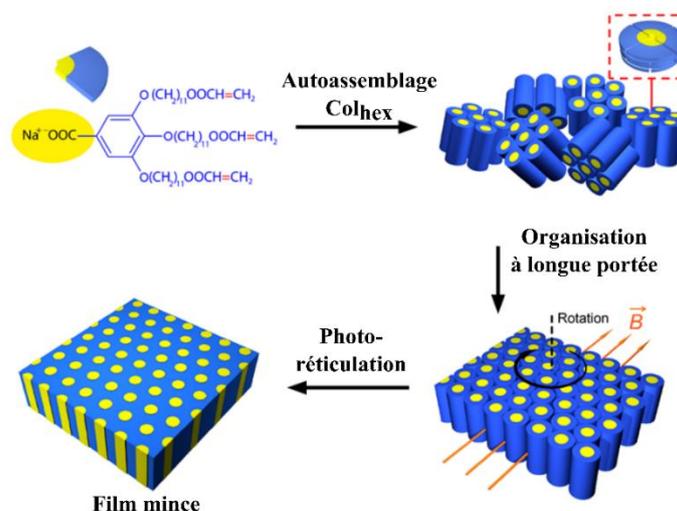


Figure 27 : Illustration de la stratégie d'alignement sous champ magnétique de 6T et de la photo-réticulation de colonnes de mésophases Col_{hex} d'un C-CLIT conducteur de cations Na⁺. La Figure a été adaptée de la référence¹¹¹.

¹⁰⁷ Majewski, P. W., Gopinadhan, M., & Osuji, C. O., Understanding anisotropic transport in self-assembled membranes and maximizing ionic conductivity by microstructure alignment. *Soft Matter*, 9(29), 7106 (2013). <https://dx.doi.org/10.1039/c3sm50320h>

¹⁰⁸ Safinya, C. R., Sirota, E. B., Bruinsma, R. F., Jeppesen, C., Plano, R. J., & Wenzel, L. J., Structure of Membrane Surfactant and Liquid Crystalline Smectic Lamellar Phases Under Flow. *Science*, 261(5121), 588–591 (1993). <https://dx.doi.org/10.1126/science.261.5121.588>

¹⁰⁹ Devos, O., Aaboubi, O., Chopart, J.-P., Olivier, A., Gabrielli, C., & Tribollet, B., Is There a Magnetic Field Effect on Electrochemical Kinetics? *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(7), 1544–1548 (2000). <https://dx.doi.org/10.1021/jp993696v>

¹¹⁰ Feng, X., Nejati, S., Cowan, M. G., Tousley, M. E., Wiesenauer, B. R., Noble, R. D., Elimelech, M., Gin, D. L., & Osuji, C. O., Thin Polymer Films with Continuous Vertically Aligned 1 nm Pores Fabricated by Soft Confinement. *ACS Nano*, 10(1), 150-158 (2016). <https://dx.doi.org/10.1021/acsnano.5b06130>

¹¹¹ Feng, X., Tousley, M. E., Cowan, M. G., Wiesenauer, B. R., Nejati, S., Choo, Y., Noble, R. D., Elimelech, M., Gin, D. L., & Osuji, C. O., Scalable Fabrication of Polymer Membranes with Vertically Aligned 1 nm Pores by Magnetic Field Directed Self-Assembly. *ACS Nano*, 8(12), 11977–11986 (2014). <https://dx.doi.org/10.1021/nn505037b>

I.3.5 CLITs : Electrolytes 2.0 pour l'énergie ?

I.3.5 A Pour le stockage électrochimique de l'énergie

Electrolytes de batteries. L'importance des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie ne cesse de croître depuis plusieurs décennies, notamment les batteries rechargeables Lithium-ion pour les appareils électroniques portables ou encore pour la mobilité électrique. Les prérequis sont nombreux (*conductivité des cations Li^+ supérieure à $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ et maximisation du nombre de transport (en cation Li^+) à température ambiante, stabilité chimique, électrochimique et thermique, propriétés mécaniques suffisantes pour assurer l'intégrité des dispositifs et absence de fuites, facilité de mise en œuvre à l'échelle industrielle*). Les CLITs apparaissent a priori comme des candidats prometteurs pour répondre à tout ou en partie à ce cahier de charges¹¹²⁻¹¹³⁻¹¹⁴⁻¹¹⁵. Les solutions conventionnelles d'électrolytes pour les batteries lithium-ion sont constituées d'architectures moléculaires pouvant induire des réactions secondaires indésirables (e.g. *dissolution des matériaux actifs et corrosion des collecteurs de courant, nucléation et croissance de dendrites de Lithium métallique (Li^0), évaporation, fuite, emballement thermique, voire explosion*). Plus spécifiquement, la nucléation et la croissance de dendrites de Li^0 peuvent réduire considérablement la durée de vie des batteries rechargeables, en provoquant des suites délétères (e.g. *emballement thermique jusqu'à des courts-circuits*).

Inhibition de la croissance de dendrites. Au moyen de simulations numériques¹¹⁶ ainsi que d'un travail de recherche expérimental¹¹⁷, des études ont mis en évidence l'efficacité de l'utilisation des propriétés d'autoassemblage dynamique des CLITs pour limiter la nucléation et la croissance de dendrite de Li^0 lors des cycles de charge et de décharge. Arava *et coll.*¹¹⁷ ont notamment montré de manière expérimentale que les dépôts de lithium formés à la surface des électrodes d'un électrolyte CLIT à base d'imidazolium et de LiTFSI (mésophase SmA entre 14 et 140 °C) étaient de formes sphériques contrairement à l'utilisation d'un électrolyte non CLIT (PC-LiTFSI) qui formait des dépôts classiques de cations Li^+ (en forme d'aiguilles). L'utilisation de CLITs en tant qu'électrolytes apparaît comme étant conceptuellement prometteuse de par la capacité des mésogènes à stabiliser la surface du lithium via leur énergie d'ancrage et de réorientation à la surface des électrodes en lithium (**Figure 28**).

¹¹² Zhang, L., Li, Y., Wang, S., & Wang, Q. Mesogenic Units Containing Polymer Electrolytes for Light and Safe Batteries. *Coatings*, 13(4), 788 (2023). <https://dx.doi.org/10.3390/coatings13040788>

¹¹³ Onuma, T., Hosono, E., Takenouchi, M., Sakuda, J., Kajiyama, S., Yoshio, M., & Kato, T., Noncovalent Approach to Liquid-Crystalline Ion Conductors: High-Rate Performances and Room-Temperature Operation for Li-Ion Batteries. *ACS Omega*, 3(1), 159–166 (2018). <https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.7b01503>

¹¹⁴ Wang, S., Liu, X., Wang, A., Wang, Z., Chen, J., Zeng, Q., Wang, X., & Zhang, L., An ionic liquid crystal-based solid polymer electrolyte with desirable ion-conducting channels for superior performance ambient-temperature lithium batteries. *Polymer Chemistry*, 9(37), 4674–4682 (2018). <https://dx.doi.org/10.1039/C8PY00951A>

¹¹⁵ Crystalline Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: Ordered Assemblies of a Mesogen-Containing Carbonate and a Lithium Salt. *Advanced Functional Materials*, 25(8), 1206–1212 (2015). <https://dx.doi.org/10.1002/adfm.201402509>

¹¹⁶ Ahmad, Z., Hong, Z., & Viswanathan, V., Design rules for liquid crystalline electrolytes for enabling dendrite-free lithium metal batteries. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(43), 26672–26680 (2020). <https://dx.doi.org/10.1073/pnas.2008841117>

¹¹⁷ Gopalakrishnan, D., Alkatie, S., Cannon, A., Rajendran, S., Thangavel, N. K., Bhagirath, N., Ryan, E. M., & Arava, L. M. R., Anisotropic mass transport using ionic liquid crystalline electrolytes to suppress lithium dendrite growth. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(5), 1488–1497 (2021). <https://dx.doi.org/10.1039/D0SE01547D>

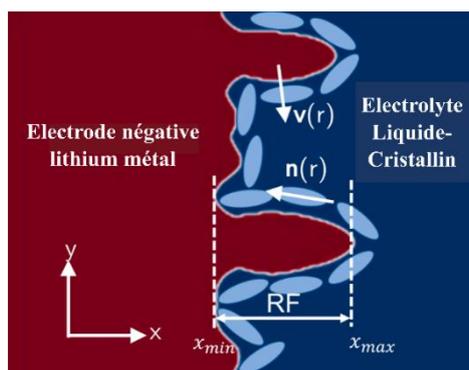


Figure 28 : Illustration de l'utilisation d'un électrolyte CLIT pour contrecarrer la nucléation et la croissance de dendrites par la capacité des molécules de CLITs à stabiliser la surface du lithium via l'énergie qu'ils libèrent lors de leur ancrage et réorientation à la surface de l'électrode négative en lithium. Adapté de la référence¹¹⁶.

I.3.5 B Pour la conversion électrochimique de l'énergie

Electrolytes de Piles à Combustible (PAC, transport protonique H^+). Les CLITs possèdent également un potentiel applicatif prometteur comme électrolytes de piles à combustible. Chai *et coll.*¹¹⁸ ont notamment montré qu'un CLIT à base d'agrégats polyoxometalate $H_4SiW_{12}O_{40}$ (SiW) et de zwitterion (composé d'un groupement imidazolium et d'un groupement sulfonate) formant une mésophase Col_{hex} entre 90 et 160 °C possède une conductivité protonique anhydre de $3.4 \cdot 10^{-2} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 160 °C. Ils ont notamment montré l'existence de fortes interactions entre les anions du SiW et le groupement imidazolium, tandis que les protons du SiW sont coordonnés par les groupements sulfonate. Cet électrolyte à base de CLITs peut donc être une alternative aux polymères perfluorés sulfoniques aux températures supérieures à 100°C. En améliorant les propriétés de transport protonique, de robustesse mécanique et de stabilité électrochimique, les CLITs constituent des matériaux électrolytiques potentiels dans les systèmes de transport protonique avancés¹¹⁹.

Electrolytes de cellules solaires à pigment photosensible (transport du couple redox d'anions I^-/I_3^-). Les CLITs sont également des candidats potentiels comme électrolytes de cellules solaires à pigment photosensible (*DSSCs pour Dye-Sensitized Solar Cells en Anglais*) car ils permettent de localement concentrer le couple d'anions I^-/I_3^- et d'améliorer la réaction d'échange et le transport des trous. En 2016, Kato *et coll.*¹²⁰ ont synthétisé des CLITs selon deux types d'architectures moléculaires (**Figure 29**). La première constitue une approche "non-covalente" permettant le transport d'une paire d'ion (*liquide ionique EMI/I à base de cation imidazolium et du couple d'anions I^-/I_3^-*). La seconde voie "covalente" dans laquelle le cation d'imidazolium est lié de manière covalente aux groupements pro-mésogènes, permet le transport du couple redox d'anions I^-/I_3^- . L'approche non-covalente a permis l'obtention de coefficients de diffusion de l'anion I_3^- 10 fois plus élevées que l'approche covalente. Quant aux valeurs des rendements (*externes*) de conversion photovoltaïque (*EPCE pour "External Power Conversion Efficiency", en Anglais*), celles-ci sont de $5.8^{\pm 0.2} \% @ 30 \text{ °C}$ et $0.9^{\pm 0.1} \% @ 120 \text{ °C}$ pour les CLITs obtenus par l'approche non-covalente et de $2.4^{\pm 0.1} \% @ 120 \text{ °C}$ pour ceux obtenus à partir de l'approche covalente.

¹¹⁸ Chai, S., Xu, F., Zhang, R., Wang, X., Zhai, L., Li, X., Qian, H.-J., Wu, L., & Li, H., Hybrid Liquid-Crystalline Electrolytes with High-Temperature-Stable Channels for Anhydrous Proton Conduction. *Journal of the American Chemical Society*, 143(50), 21433–21442 (2021). <https://dx.doi.org/10.1021/jacs.1c11884>

¹¹⁹ Concellón, A., Liang, T., Schenning, A. P. H. J., Serrano, J. L., Romero, P., & Marcos, M., Proton-conductive materials formed by coumarin photocrosslinked ionic liquid crystal dendrimers. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(5), 1000–1007 (2018). <https://dx.doi.org/10.1039/C7TC05009G>

¹²⁰ Högberg, D., Soberats, B., Yatagai, R., Uchida, S., Yoshio, M., Kloo, L., Segawa, H., & Kato, T., Liquid-Crystalline Dye-Sensitized Solar Cells: Design of Two-Dimensional Molecular Assemblies for Efficient Ion Transport and Thermal Stability, *Chemistry of Materials*, 28(18), 6493–6500 (2016). <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01590>

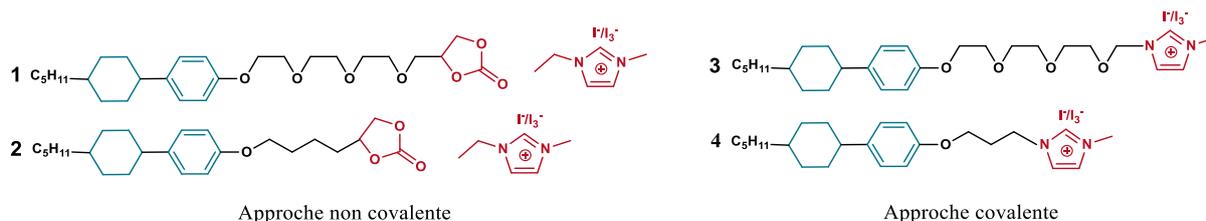


Figure 29 : Architectures (supra)moléculaires de CLITs en tant qu'électrolytes de cellules solaires à pigment photosensible selon deux approches, non-covalente (à gauche) et covalente (à droite). Adapté de la référence¹²⁰.

En 2021, Zhou *et col.*¹²¹ ont polymérisé un CLIT à base d'un groupement rédox de thiolate vinylimidazolium/disulfite avec du PEO (*oxyde de poly(éthylène)*) possédant des conductivités ioniques de $3 \cdot 10^{-2} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ @25 °C et de $7 \cdot 10^{-1} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ @70 °C. Un rendement (*externe*) de conversion photovoltaïque de 4% à 60 °C a été obtenu pour cette cellule solaire à pigment photosensible.

¹²¹ Zhou, J., Wang, C., Zhang, X., Luo, J., Ji, J., Wu, Y., & Tan, S., All-Solid-State Polymer Electrolyte with Efficiency and Stability Superior to Its Smectic Precursor for Photoelectrochemical Devices. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(47), 17083–17090 (2021). <https://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03509>

1.4 Introduction à mon projet de recherche

1.4.1 Objectifs et projet de recherche dans lequel s'inscrit la thèse

Mon travail de thèse porte sur l'étude expérimentale de l'influence de la structure des mésophases de CLITs sur leurs propriétés de transport anionique ou cationique. Plus spécifiquement, comment la taille des ions et des domaines mésomorphes, la dimensionnalité (*1D vs. 2D vs. 3D*) des mésophases et leur organisation à courte/longue portée (*mosaïcité et présence ou absence dynamique de défauts structuraux*) influencent le transport d'anions ou de cations dans des conducteurs anioniques (A-CLITs, Anionic Thermotropic Ionic liquid Crystals) et des conducteurs cationiques (C-CLITs, Cationic Thermotropic Ionic Liquid Crystals).

Mon projet de recherche s'est inscrit dans le cadre du projet collaboratif ANR-CITADEL, (IoniC LIquid Crystals: Towards TunAble-by-Design ElectroLytes) dont les partenaires sont le SyMMES (Systèmes Moléculaires et nanoMatériaux pour l'Energie et la Santé), l'IMP (Ingénierie des Matériaux Polymères), PCM2E (Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie) et le LCH (Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon). Le partenaire IMP a été en charge de la synthèse et de la caractérisation chimique des A-CLITs. Mon rôle au sein de l'équipe du partenaire SyMMES a consisté en l'ingénierie moléculaire, la synthèse et l'étude électrochimique et thermique des C-CLITs ainsi que dans l'étude des mésophases de ces deux nouvelles familles d'électrolytes, conducteurs anioniques et cationiques, avec pour but de déchiffrer le lien entre leurs architectures moléculaires, leurs organisations supramoléculaires et leurs propriétés de transport ionique. La partie simulation et modélisation du projet CITADEL a été assurée par le LCH et le PCM2E.

Mon travail a consisté à développer et à étudier cette nouvelle bibliothèque de conducteurs ioniques mésomorphes qui se divise en deux types d'électrolytes avancés de type CLITs : des A-CLITs et des C-CLITs. L'originalité du projet CITADEL réside dans la proposition d'une orientation à longue distance des CLITs pour accéder ultimement à des monodomains dynamiquement auto-assemblés. En cas de succès, une des retombées technologiques du projet CITADEL consistera en l'utilisation de ces électrolytes de nouvelle génération, modulables à façon par conception raisonnée, dans un process industriel du fait de la facilité de leur mise en œuvre et de l'utilisation de process déjà existants (cf. filière technologique (écrans LCD) des CLTs).

1.4.2 Ingénierie moléculaire, synthèses et caractérisations chimiques

Deux familles de CLITs ont été synthétisées et chimiquement caractérisées. Seule la quintessence des résultats est présentée dans cette section. Les procédures de synthèse et de caractérisation sont détaillées de manière plus exhaustive dans le Chapitre IV (*vide infra*). La **Figure 30** présente les architectures moléculaires des CLITs étudiés.

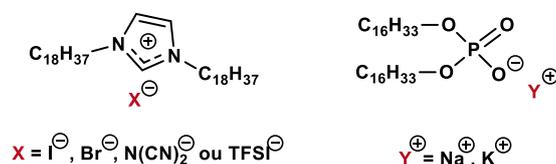
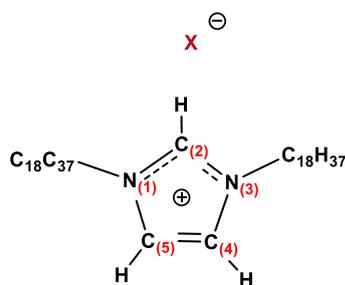


Figure 30 : Architectures moléculaires des conducteurs anioniques (A-CLITs) $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$, Br^- , $N(CN)_2^-$, ou $TFSI^-$ (à gauche) et cationiques (C-CLITs) DHP^+/Na^+ ou K^+ (à droite).

I.4.2 A Conducteurs anioniques (A-CLITs) de $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$

Cation imidazolium. Le cation imidazolium Im^+ est un des cations des plus étudiés dans la littérature. Certains auteurs ont montré que certaines architectures supramoléculaires présentent un mésomorphisme¹²²⁻¹²³⁻¹²⁴. Le cation imidazolium est un composé organique hétérocyclique aisément fonctionnalisable en ses positions $N_{(1)}$ et $N_{(3)}$ (**Figure 31**). L'atome d'hydrogène porté par l'atome de carbone $C_{(2)}$ est fortement acide car l'atome $C_{(2)}$ porte une charge partielle négative (*dû au déficit électronique des atomes d'azotes, chargés positivement*). Cette spécificité lui permet d'établir des interactions avec les contre-ions.



$X = I, Br, N(CN)_2 \text{ or TFSI}$

Figure 31 : Formule développée du cation imidazolium Im^+ et identification des positions de ses atomes sur l'hétérocycle.

Anions. Les anions Br^- , I^- , $N(CN)_2^-$ et $TFSI^-$ peuvent être classés selon leur taille, leur forme et leurs propriétés (Tableau 1). Le rayon ionique des anions augmente dans l'ordre suivant : Br^- (1.96 Å) < I^- (2.2 Å) < $N(CN)_2^-$ < $TFSI^-$. Les valeurs ont été obtenues par simulation moléculaire COSMO effectuée par un partenaire du projet CITADEL, le professeur Johan JACQUEMIN.

Anion	Rayon ionique	Forme	Propriétés remarquables
Br^-	1.96 Å	Sphérique	Réactif
I^-	2.2 Å	Sphérique	Réactif, plus grande polarisabilité
$N(CN)_2^-$	5.2 Å	Ovoïde avec une configuration en V	Connu pour sa capacité à former des liaisons hydrogène avec les cations et peut être utilisé comme un anion de coordination, sans halogène
$TFSI^-$	7.5 Å	Trigonal avec une symétrie C_{3v}	Thermostable, souvent utilisé dans les électrolytes de batteries

Tableau 1 : Tableau regroupant les tailles, la forme et les propriétés remarquables des anions Br^- , I^- , $N(CN)_2^-$, $TFSI^-$.

Anion $N(CN)_2^-$. L'anion $N(CN)_2^-$ possède une forme *ovoïde avec une configuration en V* et un volume plus important par rapport aux anions sphériques Br^- et I^- , lui conférant ainsi des propriétés particulières telles qu'une faible viscosité et permettant de s'affranchir de l'utilisation d'anions halogénures. Mudring *et coll.* sont les premiers à avoir étudié les propriétés mésomorphes d'un CLIT ayant le dicyanamide comme anion (1,3-bis(*n*-dodécyl)-1,2,3-triazolium dicyanamide)¹²⁵, formant une mésophase SmC entre 82 et 102 °C.

Anion $TFSI^-$. L'anion $TFSI^-$ (bis(trifluorométhylsulfonyl)imide), également connu sous l'abréviation NTf_2^- , est un anion couramment utilisé dans les électrolytes de batteries et de supercondensateurs en raison de ses

¹²² Dobbs, W., Heinrich, B., Bourgoigne, C., Donnio, B., Terazzi, E., Bonnet, M.-E., Stock, F., Erbacher, P., Bolcato-Bellemin, A.-L., & Douce, L., Mesomorphic Imidazolium Salts: New Vectors for Efficient siRNA Transfection. *Journal of the American Chemical Society*, 131(37), 13338-13346 (2009). <https://dx.doi.org/10.1021/ja903028f>

¹²³ Douce, L., Suisse, J.-M., Guillon, D., & Taubert, A., Imidazolium-based liquid crystals: A modular platform for versatile new materials with finely tuneable properties and behaviour. *Liquid Crystals*, 38(11-12), 1653-1661 (2011). <https://dx.doi.org/10.1080/02678292.2011.610474>

¹²⁴ Noorhisham, N. A., Amri, D., Mohamed, A. H., Yahaya, N., Ahmad, N. M., Mohamad, S., Kamaruzaman, S., & Osman, H., Characterisation techniques for analysis of imidazolium-based ionic liquids and application in polymer preparation: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 326, 115340 (2021). <https://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115340>

¹²⁵ Stappert, K., Ünal, D., Mallick, B., & Mudring, A.-V., New triazolium based ionic liquid crystals. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(37), 7976 (2014). <https://dx.doi.org/10.1039/C3TC31366B>

propriétés de solubilité, de stabilité électrochimique et de thermostabilité. Il existe deux conformères *cis* et *trans*¹²⁶⁻¹²⁷) pour le TFSI⁻ qui diffèrent par la position relative des deux groupes trifluorométhylsulfonyl (TFS) autour de l'atome d'azote central. Le conformère *cis* possède deux groupes TFS orientés vers le même côté de la molécule, tandis que pour le conformère *trans*, les deux groupes TFS sont orientés vers des côtés opposés (voir la **Figure 32**). En raison de cette différence de structure, les deux conformères ont des propriétés physico-chimiques différentes. Les études théoriques et expérimentales ont montré que le conformère *trans* est plus stable que le conformère *cis*. Il est généralement le conformère majoritaire dans les solutions de TFSI. Le conformère *trans* est également plus polarisable et plus soluble que son alter-ego *cis*, ce qui lui confère des propriétés de transport ionique améliorées.

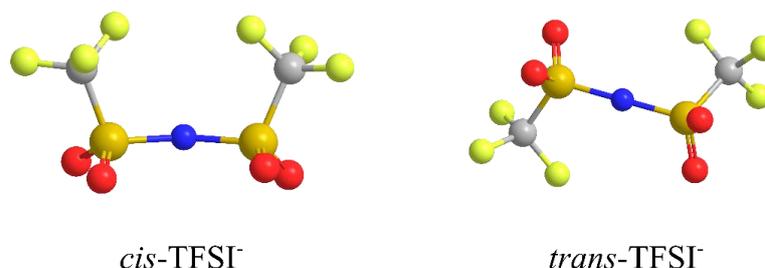


Figure 32 : Représentation schématique des conformères *cis* (à gauche) et *trans* (à droite) de l'anion TFSI⁻.

Synthèse des A-CLITs. La famille de CLITs conducteurs anioniques composée d'un cation imidazolium (Im⁺) avec deux chaînes *n*-alkyles à 18 carbones (C₁₈H₃₇) de part et d'autre de l'unité Im⁺/X⁻ avec différents anions (X⁻ = Br⁻, I⁻, N(CN)₂⁻, TFSI⁻) a été synthétisée par un partenaire du projet CITADEL (Dr. Celso Yassuo OKADA-JUNIOR@IMP Lyon). La première étape de la synthèse consiste à faire réagir (*réaction de substitution nucléophile*) un imidazole sur un synthon *n*-alkyl en C₁₈ lié de façon covalente à un atome d'iode (*en présence de NaH, solvant : MeCN*) pour additionner une première chaîne *n*-alkyle à l'unité imidazole. Le NaH agit comme une base forte pour arracher le proton acide de l'imidazole et permettre la substitution de l'ion iodure par un synthon *n*-alkyl en C₁₈. Le MeCN est utilisé pour dissoudre les réactifs et favoriser la réaction. La seconde étape consiste à faire réagir (*à nouveau via une réaction de substitution nucléophile*) la molécule obtenue en première étape avec un synthon *n*-alkyl en C₁₈ lié à atome de brome avec du NaH en milieu MeCN pour obtenir l'A-CLIT à cation imidazolium (Im⁺) avec deux chaînes *n*-alkyles en C₁₈ et un anion bromure (Br⁻).

Pour obtenir les autres A-CLITs, une réaction de métathèse anionique, également appelée réaction de double-échange, a été effectuée. Le mécanisme de la réaction implique la formation d'un complexe ionique transitoire entre les deux sels, suivi de la rupture et de la formation de nouvelles liaisons ioniques. Cette réaction de métathèse anionique est largement utilisée pour la synthèse de nouveaux liquides ioniques (ou CLITs) avec des propriétés spécifiques, en permettant "aisément" de changer l'anion du sel. Les procédures de synthèse sont détaillées dans le Chapitre IV (*vide infra*).

Caractérisations chimiques des A-CLITs par RMN. Les attributions des signaux de RMN ¹H et ¹³C sont présentées dans cette section. Les conditions expérimentales ainsi que les spectres RMN sont présentés dans le Chapitre IV (*vide infra*).

i) C₁₈C₁₈Im⁺/Br⁻. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃ : 7.26 ppm) : 0.89 ppm (t, 6H, H₆), 1.26 ppm (d, 60H, H₅), 1.93 ppm (m, 4H, H₄), 4.37 ppm (t, 4H, H₃), 7.30 ppm (d, 2H, H₂), 10.65 ppm (t, 1H, H₁). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃ : 77 ppm) : 14.11 ppm (C₂₀), 22.68 ppm (C₁₉), 26.26 ppm (C₁₈), 29-30.31 ppm (C₁₇-C₅), 31.92 ppm (C₄), 50.21 ppm (C₃), 121.51 ppm (C₂), 137.70 ppm (C₁).

¹²⁶ McDaniel, J. G., Son, C. Y., & Yethiraj, A., Ab Initio Force Fields for Organic Anions: Properties of [BMIM][TFSI], [BMIM][FSI], and [BMIM][OTf] Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 122(14), 4101-4114 (2018). <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01221>

¹²⁷ Ishisone, K., Ori, G., & Boero, M., Structural, dynamical, and electronic properties of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(16), 9597-9607 (2022). <https://dx.doi.org/10.1039/D2CP00741J>

ii) $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$. RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$: 7.26 ppm) : 0.90 ppm (t, 6H, H_6), 1.27 ppm (d, 60H, H_5), 1.95 ppm (m, 4H, H_4), 4.37 ppm (t, 4H, H_3), 7.30 ppm (d, 2H, H_2), 10.40 ppm (t, 1H, H_1). RMN ^{13}C (400 MHz, $CDCl_3$: 77 ppm) : 14.12 ppm (C_{20}), 22.69 ppm (C_{19}), 26.26 ppm (C_{18}), 28.98-30.26 ppm (C_{17-C_5}), 31.93 ppm (C_4), 50.34 ppm (C_3), 121.63 ppm (C_2), 137.03 ppm (C_1).

iii) $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$. RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$: 7.26 ppm) : 0.89 ppm (t, 6H, H_6), 1.26 ppm (d, 60H, H_5), 1.94 ppm (m, 4H, H_4), 4.33 ppm (t, 4H, H_3), 7.36 ppm (d, 2H, H_2), 9.84 ppm (t, 1H, H_1). RMN ^{13}C (400 MHz, $CDCl_3$: 77 ppm) : 14.11 ppm (C_{20}), 22.68 ppm (C_{19}), 26.26 ppm (C_{18}), 29-30.20 ppm (C_{17-C_5}), 31.92 ppm (C_4), 50.40 ppm (C_3), 121.99 ppm (C_2), 136.43 ppm (C_1).

iv) $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$. RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$: 7.26 ppm) : 0.90 ppm (t, 6H, H_6), 1.27 ppm (d, 60H, H_5), 1.89 ppm (m, 4H, H_4), 4.22 ppm (t, 4H, H_3), 7.28 ppm (d, 2H, H_2), 8.91 ppm (t, 1H, H_1). RMN ^{13}C (400 MHz, $CDCl_3$: 77 ppm) : 14.11 ppm (C_{20}), 22.69 ppm (C_{19}), 26.14 ppm (C_{18}), 28.87-30.14 ppm (C_{17-C_5}), 31.93 ppm (C_4), 50.32 ppm (C_3), 121.99 ppm (C_2), 135.93 ppm (C_1).

Caractérisations par Spectrométrie de Masse (MS mode ESI) des A-CLITs. Les résultats de spectrométrie MS-ESI indiquent que les CLITs synthétisés sont purs. Les conditions expérimentales ainsi que les spectres de MS sont présentés dans le Chapitre IV (*vide infra*).

Caractérisations par Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier en mode Réflectance Totale Atténuée (IRTF-ATR) des A-CLITs. Les conditions expérimentales ainsi que les spectres sont présentés dans le Chapitre IV (*vide infra*).

i) $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$. IR (ATR, cm^{-1}) : 3200, 2950, 2859, 1550, 1495, 1345, 1266, 847, 823, 715, 768, 649.

ii) $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$. IR (ATR, cm^{-1}) : 3194, 3054, 2985, 2859, 1550, 1495, 1325, 1265, 847, 823, 735, 728, 659.

iii) $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$. IR (ATR, cm^{-1}) : 3124, 3064, 2975, 2839, 2260, 2235, 2210, 1550, 1495, 1355, 1245, 847, 823, 735, 788, 639.

iv) $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$. IR (ATR, cm^{-1}) : 3222, 3100, 2955, 2845, 3194, 3054, 2985, 2859, 1550, 1495, 1401, 1361, 1355, 1331, 1265, 1002, 47, 823, 735, 728, 659.

I.4.2 B Conducteurs cationiques (C-CLITs) de DHP $^+$ /X $^+$

Les anions des C-CLITs sont composés d'un groupement phosphate ionophile (polaire) lié de manière covalente à deux chaînes *n*-alkyles ionophobes (apolaires) flexibles de 16 carbones ($C_{16}H_{33}$) et de cations de métaux alcalins/alcalinoterreux Na^+ et K^+ . Skoulios *et coll.*¹²⁸, Paleos *et al.*¹²⁹ ont étudié les propriétés de sels à base de di-*n*-hexadecylphosphate (DHP $^+$) de cations tels que le lithium (DHP $^+$ /Li $^+$), le sodium (DHP $^+$ /Na $^+$), le potassium (DHP $^+$ /K $^+$), le rubidium (DHP $^+$ /Rb $^+$) et le césium (DHP $^+$ /Cs $^+$). Les auteurs ont synthétisé ces sels à partir de réactions de phosphorylation et ont étudié leurs propriétés thermiques et optiques, ainsi que leurs organisations structurales. Les résultats ont montré que ces sels présentent un comportement liquide-cristallin, ainsi que des mésophases colonnaires hexagonales (Col_{hex}). Les CLITs comportant des cations de plus grande taille (DHP $^+$ /K $^+$, DHP $^+$ /Rb $^+$ et DHP $^+$ /Cs $^+$) présentent une mésophase cubique bicontinue (groupe d'espace Ia3d) en sus de la mésophase Col_{hex} .

Synthèse des C-CLITs. La synthèse d'un C-CLIT DHP $^+$ /Li $^+$ est également présentée dans cette partie car des mesures d'autodiffusion du cation Li $^+$ effectuées par le Dr. Patrick JUDEINSTEIN (*voir le Chapitre IV : vide infra*) ont permis de décrire les différences de diffusion anio/catio-nique. Celui-ci ne sera cependant pas étudié au cours du Chapitre I et II car ces sels ne présentent finalement pas de mésomorphisme. La synthèse des C-CLITs (**Figure 33**) consiste en une réaction acide-base entre l'acide di-*n*-hexadecylphosphonique et une base forte (LiOH, NaOH, KOH). L'acide di-*n*-hexadecylphosphonique provient d'une source commerciale (société Avanti® Polar Lipids, Inc) et a été utilisé sans être soumis à une purification supplémentaire. 1 équivalent

¹²⁸ Tsiourvas, D., Kardassi, D., Paleos, C. M., Gehant, S., & Skoulios, A., Thermotropic liquid crystals from alkali metal dihexadecylphosphates. *Liquid Crystals*, 23(2), 269-274 (1997). <https://dx.doi.org/10.1080/026782997208541>

¹²⁹ Paleos, C. M., Kardassi, D., Tsiourvas, D., & Skoulios, A., Cubic and columnar thermotropic mesophases of potassium dialkylphosphate salts. *Liquid Crystals*, 25(2), 267-275 (1998). <https://dx.doi.org/10.1080/026782998206425>

molaire d'hydroxyde de lithium (monohydrate), de sodium et de potassium ont été ajouté à 1 équivalent molaire de DHP en partant de solutions mères dans l'éthanol. Une fois les volumes ad hoc de solutions additionnées, les mélanges ont été agités à une température de 80 °C (*pour assurer une bonne solubilisation*) pendant 24 heures. Les sels obtenus après retour à température ambiante ont été filtrés (*sur papier filtre*), lavés et ont été recristallisés à deux reprises dans l'éthanol et à trois reprises dans l'acétate d'éthyle, avec des rendements massiques respectifs de 54, 58 et 59% pour le DHP⁻/Li⁺, DHP⁻/Na⁺ et DHP⁻/K⁺.

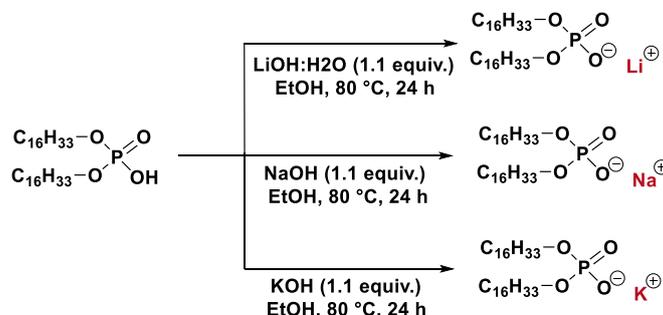


Figure 33 : Réactions acido-basiques ayant permis l'obtention des C-CLITs DHP⁻/Li⁺, DHP⁻/Na⁺ et DHP⁻/K⁺.

Caractérisations chimiques par RMN des C-CLITs. Les attributions des signaux de RMN ¹H, ¹³C et ³¹P sont présentées dans cette section. Les conditions expérimentales ainsi que les spectres RMN sont présentés dans le Chapitre IV (*vide infra*).

i) DHP⁻/Li⁺. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃ : 7.26 ppm) δ_H : 11.37 (s, 1H, H₁), 4.01 (q, 2H, H₂), 1.69 (m, 2H, H₃), 1.37 (s, 2H, H₄), 1.33 (m, 4H, H₅), 1.28 (m, 20H, H₆), 0.90 (t, 6H, H₇) ppm. RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃ : 77 ppm) δ_C : 67.73-67.67(C₁), 31.94(C₂), 30.24-30.16(C₃), 29.72 – 29.39(C₄-C₇), 29.21(C₈), 25.46(C₉), 22.70(C₁₀), 14.11(C₁₁) ppm.

ii) DHP⁻/Na⁺. RMN ¹H (400 MHz, CD₃OD : 3.33 ppm) : 0.92 ppm (t, 6H, H₅), 1.31 ppm (s, 48H, H₄), 1.42 ppm (t, 4H, H₃), 1.65 ppm (m, 4H, H₂), 3.88 ppm (quad, 4H, H₁). RMN ¹³C (400 MHz, CD₃OD : 49.00 ppm) : 12.94 ppm (C₁₁), 22.25 ppm (C₁₀), 25.54 ppm (C₉), 28.99 ppm (C₈), 29.02 ppm (C₇), 29.29 ppm (C₆), 29.32 ppm (C₅), 29.33 ppm (C₄), 30.40 ppm (C₃), 30.48 ppm (C₃), 31.61 ppm (C₂), 65.24 ppm (C₁), 65.30 ppm (C₁). RMN ³¹P (400 MHz, CD₃OD) : 0.80 ppm (1P).

iii) DHP⁻/K⁺. RMN ¹H (400 MHz, CD₃OD : 3.33 ppm) : 0.91 ppm (t, 6H, H₅), 1.31 ppm (s, 48H, H₄), 1.42 ppm (t, 4H, H₃), 1.65 ppm (m, 4H, H₂), 3.89 ppm (quad, 4H, H₁). RMN ¹³C (400 MHz, CD₃OD : 47.60 ppm) : 12.95 ppm (C₁₁), 22.26 ppm (C₁₀), 25.52 ppm (C₉), 29 ppm (C₈), 29.09 ppm (C₇), 29.30 ppm (C₆), 29.32 ppm (C₅), 29.33 ppm (C₄), 30.39 ppm (C₃), 30.45 ppm (C₃), 31.62 ppm (C₂), 65.35 ppm (C₁), 65.41 ppm (C₁). RMN ³¹P (400 MHz, CD₃OD) : 0.68 ppm (1P).

Caractérisations par Spectrométrie de Masse (MS mode ESI) des C-CLITs. Les résultats de spectrométrie MS-ESI indiquent que les CLITs synthétisés sont purs. Les conditions expérimentales ainsi que les spectres de MS sont présentés dans le Chapitre IV (*vide infra*).

Caractérisations par Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier en mode Réflectance Totale Atténuée (IRTF-ATR) des C-CLITs. Les conditions expérimentales ainsi que les spectres sont présentés dans le Chapitre IV (*vide infra*). Le Tableau 2 regroupe les valeurs des positions des bandes d'absorption IR (en cm⁻¹) liées à la vibration de certains groupements constitutifs des C-CLITs DHP⁻/Li⁺, DHP⁻/Na⁺ et DHP⁻/K⁺.

C-CLIT	v _{as,CH2} (cm ⁻¹)	v _{s,CH2} (cm ⁻¹)	v _{as,P=O} (cm ⁻¹)	v _{as,P-O} (cm ⁻¹)
DHP/Li ⁺	2918	2846	1210	1048
DHP/Na ⁺	2914	2848	1206	1078
DHP/K ⁺	2916	2848	1208	1082

Tableau 2 : Tableau regroupant les positions des bandes d'absorption IR des différents groupements chimiques constitutifs des C-CLIT DHP⁻/Li⁺, DHP⁻/Na⁺ et DHP⁻/K⁺. La bande d'absorption IR v_{as,P=O} correspond à la vibration asymétrique de la liaison P=O du groupement phosphate, la bande d'absorption v_{as,P-O} est liée à la vibration symétrique (P-O) du groupement phosphate et les bandes d'absorption v_{as,CH2} et v_{s,CH2} correspondent respectivement aux vibrations asymétriques et symétriques des groupements CH₂ des chaînes n-alkyles.

Conclusion du Chapitre I

Ce premier chapitre porte sur le contexte général dans lequel ces travaux de recherche s'inscrivent, tout en dégagant les enjeux et les questions scientifiques qui en découlent. Le mésomorphisme des CLTs et des CLITs selon leur dimensionnalité : quasi-1D (colonnaires), 2D (smectiques) et 3D (cubiques) ont tout d'abord été présentés. Dans les CLITs, les mécanismes de transport ionique et plus particulièrement les mécanismes de transport par "sauts" et véhiculaire ont été détaillés. Par la suite, les stratégies de gestion des défauts/d'alignement de leurs mésophases et leur potentiel applicatif en tant qu'électrolytes pour l'énergie ont été discutés. Enfin, le design moléculaire ainsi que les études chimiques des familles modèles de la matière molle électrolytique, permettant un transport (an/cat)ionique A-/C-CLITs (**Figure 34**) ont été présentés.

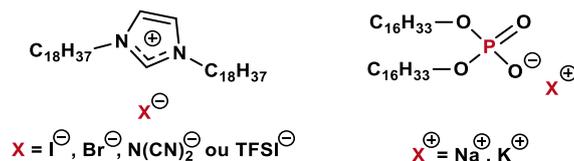


Figure 34 : Architectures moléculaires des conducteurs anioniques (A-CLITs) $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$, Br^- , $N(CN)_2^-$, ou $TFSI^-$ (à gauche) et cationiques (C-CLITs) DHP^-/Na^+ ou K^+ (à droite).

Le Chapitre II s'attache à présenter les études expérimentales et de simulation effectuées sur ces CLITs dans le but d'effectuer des corrélations indirectes entre la structure et leurs propriétés de transport ionique.

Chapitre II. Electrolytes mésomorphes : Corrélations structure-propriétés de transport ionique

Préambule

Ce chapitre se concentre sur l'étude détaillée de la corrélation indirecte entre la structure et le transport ionique dans les CLITs, car l'exploration de leurs organisations supramoléculaires a été effectuée dans des conditions expérimentales différentes de celle liée à l'étude de leurs propriétés de transport ionique. La corrélation directe fait l'objet du chapitre suivant (Chapitre III : *vide infra*). Le comportement mésomorphe et l'impact de la mosaïcité dynamique de deux familles de CLITs conducteurs anioniques (A-CLITs) et cationiques (C-CLITs) sont ainsi étudiés.

Dans un premier temps, les propriétés mésomorphes des CLITs, c'est-à-dire leurs structures ordonnées et anisotropes formées sont étudiées. L'exploration de leurs transitions de phase, de leurs textures et de leurs organisations supramoléculaires fournira des informations clés sur leur comportement mésomorphe en fonction de la nature des cations ou des anions. Par la suite, nous nous intéresserons aux propriétés de transport ionique des CLITs, en mettant un accent particulier sur leur conductivité ionique.

Pour conclure, nous établirons des liens reliant l'architecture moléculaire des CLITs à leurs propriétés de transport ionique. Plus précisément, nous analyserons comment l'évolution de leur organisation supramoléculaire dynamique influence le transport. Les mésophases étudiées consisteront en des organisations bidimensionnelles (A-CLITs) et quasi-unidimensionnelles ou tridimensionnelles (C-CLITs), offrant ainsi la possibilité d'étudier la modulation du transport ionique en fonction de la dimensionnalité.

II.1 Cristaux Liquides Ioniques Thermotropes à base de $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$

II.1.1 Comportement thermique : Stabilité et transitions de phase des A-CLITs

$C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ (Stabilité thermique). L'étude des propriétés mésomorphes des CLITs requiert une compréhension approfondie de leur comportement en température et plus spécifiquement, en premier lieu, de leur stabilité thermique. Elle est définie comme la capacité à conserver l'intégrité chimique des CLITs et leurs propriétés de manière réversible lorsqu'ils sont soumis à des cycles de température. Expérimentalement, elle a été évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG). Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 35** et synthétisés dans le Tableau 3. Les températures de dégradation extraites des thermogrammes sont de 283, 292, 296 et 422 °C pour les A-CLITs à base, respectivement, de Br^- , I^- , $N(CN)_2^-$ et TFSI⁻. Quant aux températures de dégradation à 5% (*températures auxquelles le CLIT a perdu 5% de sa masse initiale*), celles-ci ont été déterminées à 233, 252, 256 et 381 °C pour les A-CLITs à base de Br^- , I^- , $N(CN)_2^-$ et TFSI⁻, respectivement.

Les ions halogénures (Br^- et I^-) sont connus pour posséder des températures de dégradation moins élevées en raison de leur volume plus faible et de leur nature ionique. De plus, leur composition monoatomique ne leur confère pas d'avantages en termes de stabilisation dues à la délocalisation des charges (*répartition des charges sur plusieurs atomes*) ou aux interactions de dispersion comme c'est le cas pour des ions plus volumineux ou complexes. La délocalisation de la charge tend à augmenter la stabilité thermique de l'anion, car l'énergie du système est ainsi minimisée.

Le CLIT à base d'anion dicyanamide ($N(CN)_2^-$) présente une stabilité thermique supérieure en raison de sa nature organique et de la délocalisation de ses charges. De plus, les liaisons carbonitrile ($C\equiv N$, *d'énergie de liaison de ca. 800-900 kJ·mol⁻¹*) présentes au sein de l'anion sont de longue portée et stables, rendant l'ion moins réactif et moins susceptible de se décomposer. A titre de comparaison, l'énergie de liaison d'une liaison simple C-C, est de ca. 350 kJ·mol⁻¹. Quant à l'anion TFSI⁻¹³⁰, il est connu pour sa très haute stabilité thermique en raison de la présence de liaisons sulfonimides et de groupements trifluorométhyle (CF_3). Les groupements CF_3 ont un caractère électro-négatif qui permet d'augmenter la stabilité thermique en diminuant la densité électronique globale de l'anion. De plus, le volume important occupé par cet anion limite son interaction avec d'autres espèces potentiellement réactives. Enfin, comme l'anion $N(CN)_2^-$, l'anion TFSI⁻ présente une délocalisation de ses charges.

Ces résultats sont cohérents avec ceux présentés dans la littérature. Des auteurs ont également rapporté la meilleure stabilité d'un CLIT d'imidazolium contenant l'anion TFSI⁻ par rapport à leur analogue d'iodure et de bromure¹³¹. De plus, les CLITs à base de phosphonium de TFSI⁻ ont démontré une thermostabilité supérieure au sel analogue contenant l'anion $N(CN)_2^-$ ¹³². En conclusion, cette série d'A-CLITs possède une excellente stabilité thermique (*température de dégradation supérieure à environ 220 °C à 350 °C, selon la nature de l'anion*).

¹³⁰ Maton, C., De Vos, N., & Stevens, C. V. Ionic liquid thermal stabilities: Decomposition mechanisms and analysis tools. *Chemical Society Reviews*, 42(13), 5963 (2013). <https://dx.doi.org/10.1039/c3cs60071h>

¹³¹ Chancelier, L., Boyron, O., Gutel, T., & Santini, C., Thermal stability of imidazolium-based ionic liquids. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, 4(1), 51-64 (2016). <https://dx.doi.org/10.17721/fujcV4I1P51-64>

¹³² Ferreira, A. F., Simões, P. N., & Ferreira, A. G. M. Quaternary phosphonium-based ionic liquids: Thermal stability and heat capacity of the liquid phase. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 45(1), 16-27 (2012). <https://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2011.08.019>

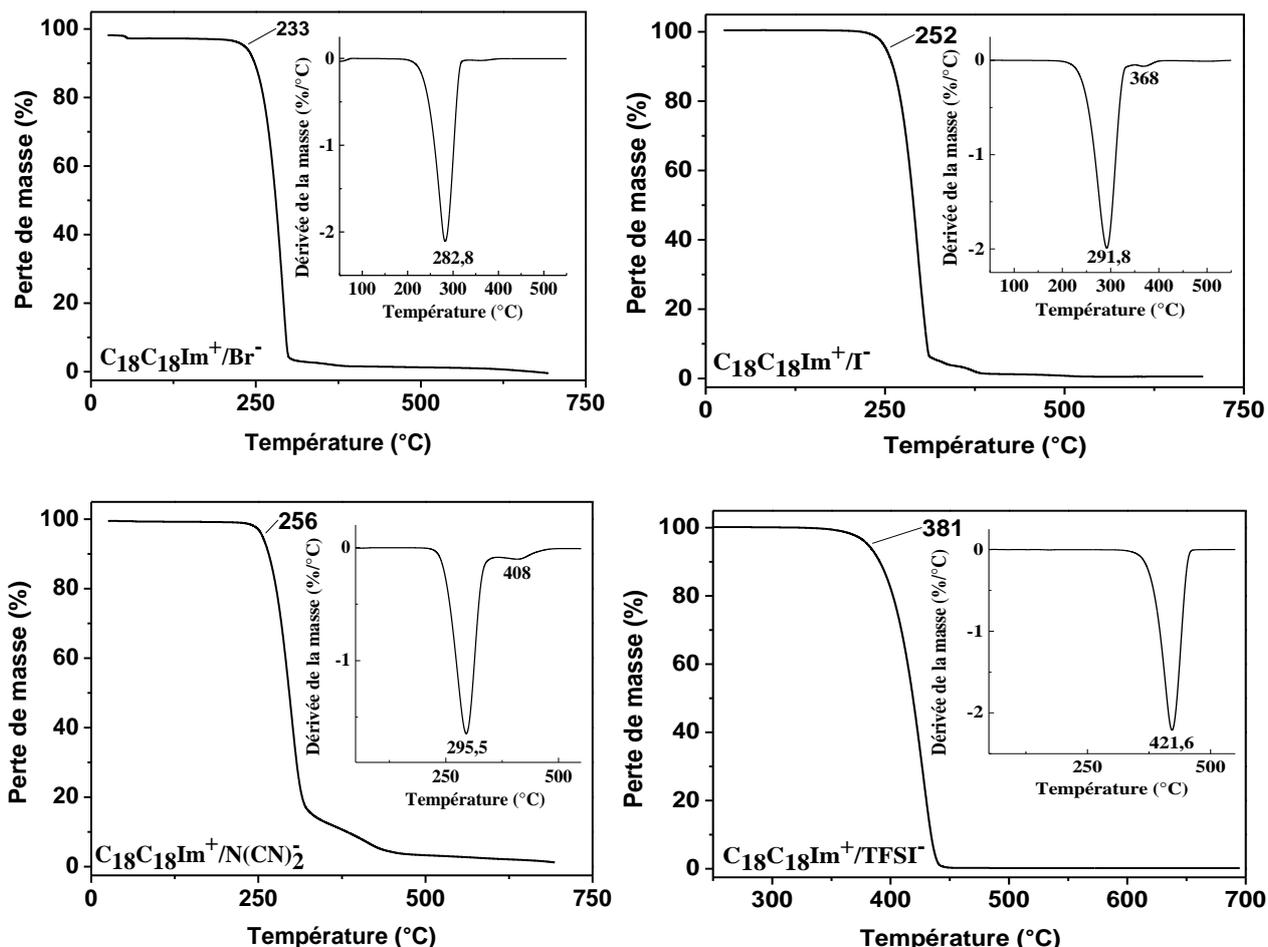


Figure 35 : Thermogrammes ATG : Variations de masse en fonction de la température des CLITs de $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ ($C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$, $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ et $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$) étudiés par analyse thermogravimétrique (ATG). Les vitesses de balayage sont de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sous atmosphère protectrice d'azote.

A-CLIT	T _{5%} (°C)	T _{deg} (°C)	Erreurs de T _{deg} (°C)
$C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$	233	283	±8.5
$C_{18}C_{18}Im^+/I^-$	252	292	±8.8
$C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$	256	296	±8.9
$C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$	381	422	±12.7

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des températures de dégradation à 5% (T_{5%}) et de dégradation (T_{deg}) extraites au minimum de la dérivée par rapport à la température. Les erreurs présentées sont liées à la précision de la balance.

$C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ (Transitions de phase). Afin de compléter l'étude des propriétés thermiques de cette famille d'A-CLITs, la nature des transitions de phase ainsi que des températures auxquelles ces dernières se produisent doivent être déterminées. La technique expérimentale de calorimétrie différentielle à balayage (DSC : "Differential Scanning Calorimetry" en Anglais) permet de mener à bien cette étude. Les transitions de phase se manifestent par des changements endo/exo-thermiques réversibles, du premier ou du second ordre. La cristallisation est une transition de phase du premier ordre exothermique, se manifestant lors du refroidissement d'un échantillon, liée à une compaction des molécules de CLITs en une structure cristalline ordonnée. À l'inverse, la fusion (*transition de phase endothermique du premier ordre*), survient lorsque les molécules de CLITs passent d'un état cristallin à un état mésomorphe (*mésophase*), nécessitant une absorption d'énergie pour briser les liaisons intermoléculaires. Ces transitions sont caractérisées par des variations enthalpiques de transition (ΔH) indépendantes de la cinétique.

Un élément propre au comportement liquide-cristallin est la présence d'une température de clarification. Lors d'un cycle de montée en température, cette température correspond à la température à laquelle la mésophase se transforme en une phase isotrope. Cette transformation marque le passage à un état désordonné, la polarisabilité des mésogènes devenant aléatoire. Les enthalpies associées à ces transitions sont de l'ordre de quelques $J \cdot g^{-1}$. La transition liée à l'état isotrope nécessite très peu d'énergie car cette désorganisation ne correspond qu'à une désorganisation à l'échelle locale de l'organisation supramoléculaire.

Les thermogrammes DSC obtenus sont présentés dans la **Figure 36**. Lors de la première montée en température, le thermogramme de l'A-CLIT à base de $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$ présente deux pics endothermiques à des températures respectives de 59 et 124 °C. Ces transitions sont accompagnées d'enthalpies de fusion de 42 et 3 $J \cdot g^{-1}$, respectivement. Le premier pic endothermique correspond à la température de fusion, tandis que la transition observée à 124 °C correspond à la température de clarification (*l'utilisation de la microscopie optique polarisée POM permettra de confirmer le caractère liquide-cristallin des CLITs, voir la section suivante II.1.2*). Lors de la première descente en température, deux pics exothermiques sont à leur tour observés : le premier à 124 °C (avec une enthalpie de 3 $J \cdot g^{-1}$), correspondant à la transition de la phase isotrope à une mésophase, et le second à 59 °C (avec une enthalpie de 42 $J \cdot g^{-1}$) lié à la cristallisation. De manière intrigante, lors du second chauffage, le thermogramme DSC du CLIT à base de $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$ montre une série de pics à des températures très rapprochées ; entre 49 et 78 °C, une cristallisation suivie de quatre endothermes sont observés sur cette courte plage de température avec une enthalpie totale de 19.6 $J \cdot g^{-1}$ pouvant être dû à l'histoire thermique de l'échantillon et notamment une cinétique de refroidissement en température trop rapide. Les températures de transition qui suivent restent relativement semblables, accompagnées des mêmes types de transitions. Pour confirmer l'existence de ces mésophases, les observations en microscopie optique polarisée sont nécessaires. Ce CLIT semble présenter une mésophase unique.

Les comportements des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ et $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ suivent des tendances similaires au A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$. Plus particulièrement, lors de la première descente en température, ces CLITs présentent un intervalle mésomorphe entre un faible signal endothermique (température de clarification) et la première cristallisation sur une plage plus ou moins étendue en température. Pour l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$, cette plage en température est de 75 °C (129 à 54 °C) contre 69 °C (115 à 46 °C) pour l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$. Quant à l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$, sa plage de mésomorphisme est plus étroite et de seulement 14 °C (60 à 46 °C). Ces analyses DSC permettent de mettre en évidence la présence ainsi que les valeurs des températures de transition de phase ; l'étude présentée dans la section suivante II.1.2 servira à déterminer la nature de ces phases.

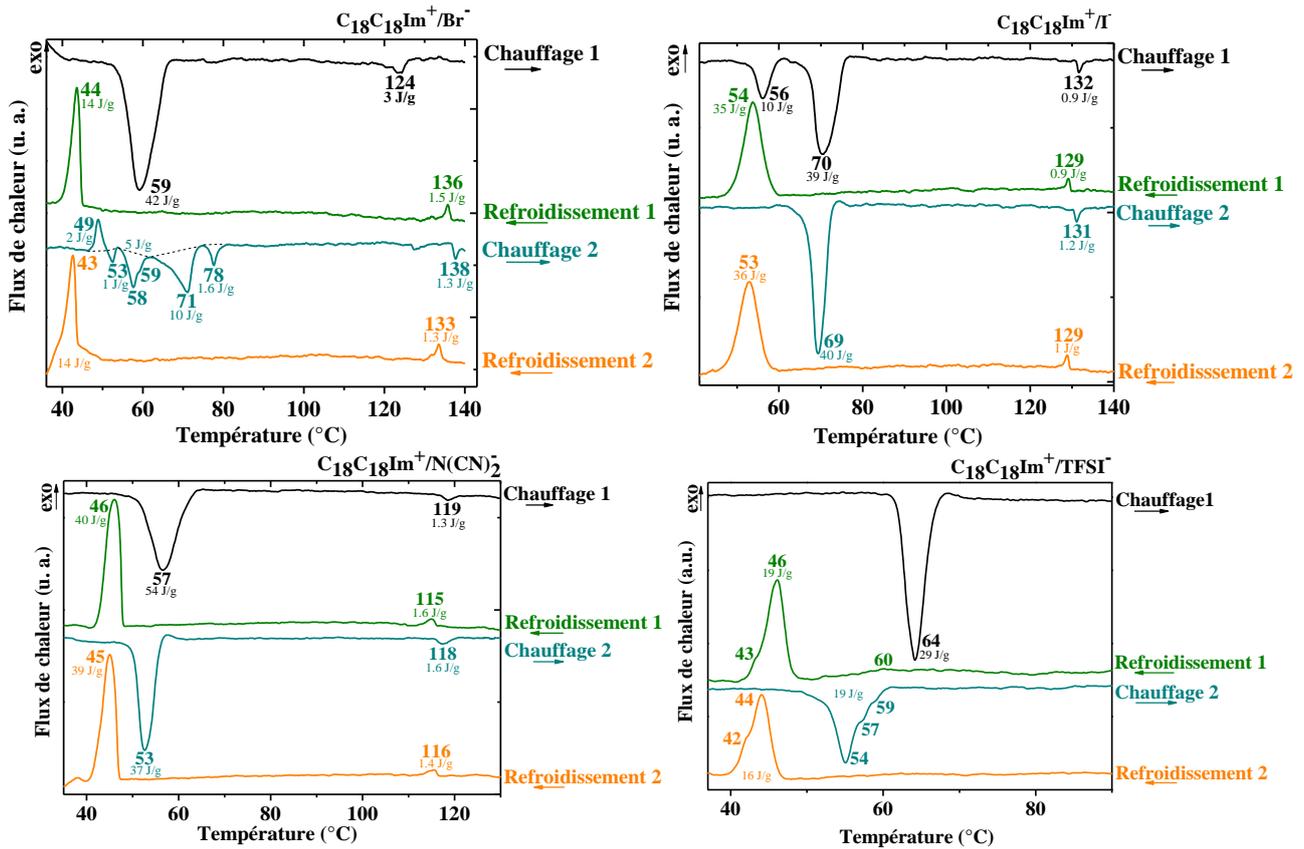


Figure 36 : Thermogrammes DSC des transitions de phase des sels de $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ obtenus par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) avec une vitesse de balayage de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

II.1.2 Propriétés optiques des mésophases des A-CLITs

$C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ (Présence et nature des mésophases). La présence du comportement liquide-cristallin dans un CLIT peut être sondée par l'observation de ses propriétés optiques (*biréfringence*) en fonction de la température. La biréfringence est un phénomène optique lié à la présence d'un arrangement selon différentes directions de l'espace des domaines mésomorphes du CLIT et de leur dimensionnalité/nature (smectique, colonnaire hexagonale, cubique bicontinue, etc.). Elle s'observe à l'aide d'un microscope comportant deux polariseurs (un en entrée et un autre en sortie du champ d'observation). Plus spécifiquement, la Microscopie Optique Polarisée (POM : "*Polarized Optical Microscopy*" en Anglais) couplée à une platine chauffante permet d'effectuer l'imagerie des textures en fonction de la température.

Les images POM obtenues pour les A-CLITs à base de $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ et $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à $100\text{ }^\circ\text{C}$ lors du premier refroidissement en température des CLITs depuis leur état isotrope sont présentées dans la **Figure 37**. L'observation sous POM a mis en évidence l'apparition d'une texture biréfringente conique focale en éventail formée par chacun des trois A-CLITs. Cette texture, parfois décrite comme des "paquettes" ou des "fleurs", est caractéristique de la présence d'une organisation lamellaire, et plus particulièrement de la mésophase smectique A⁴⁹ (SmA). En effet, les couches au sein d'une mésophase SmA se courbent ou s'enroulent en formant des structures en éventail/coniques. Or, cette flexibilité est moins présente dans d'autres mésophases smectiques, liées à des arrangements structuraux plus complexes.

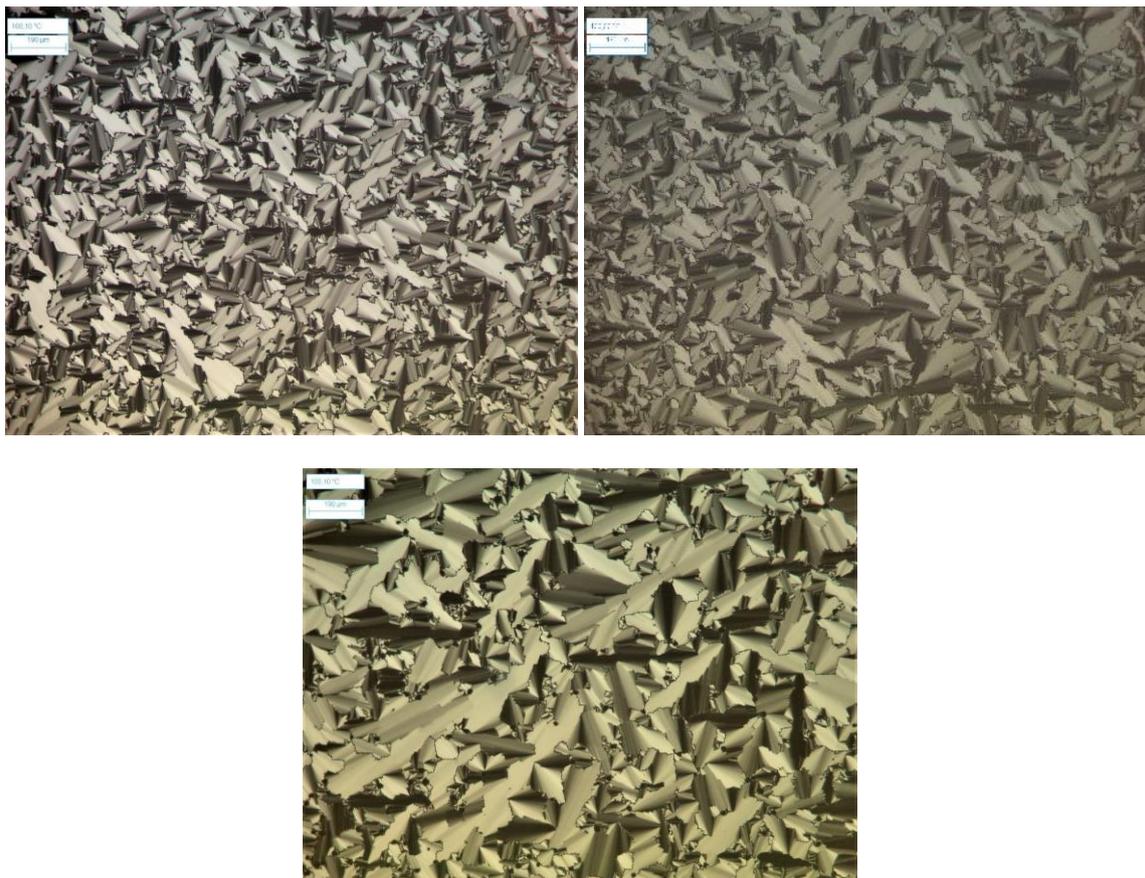


Figure 37 : Clichés POM du développement de la texture (*alignement homogène*) conique focale en éventail ("*focal conic fans*" en *Anglais*) du $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$ (en haut à gauche), $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ (en haut à droite) et $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (en bas) lors du cycle de refroidissement à 100 °C depuis l'état isotrope.

Enfin, les propriétés optiques en température de l'A-CLIT possédant l'anion le plus volumineux (l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$) ont été évaluées. Lors du premier cycle de refroidissement en température, à 57.4 °C, le CLIT présente une texture mosaïque biréfringente (**Figure 38**), caractérisée par une apparence granuleuse sous POM, avec une multitude de domaines biréfringents de taille et de forme différentes, séparés par des limites nettes. Bien qu'une texture mosaïque semble indiquer une mésophase lamellaire présentant une corrélation intralamellaire à longue portée (e.g. $SmB_{C_{crist}}$ ou SmE), il est difficile à l'aune de cette seule texture d'en tirer une conclusion certaine sur la nature de cette mésophase.

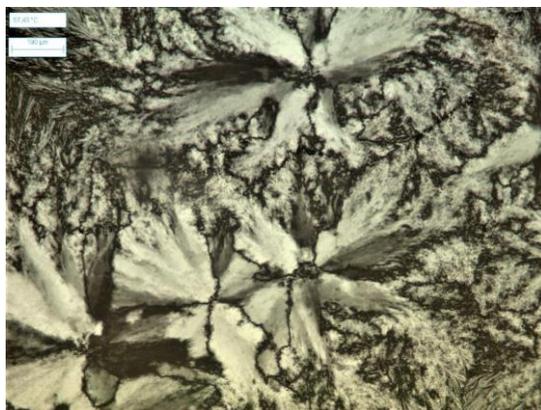


Figure 38 : Cliché POM de la texture (*alignement homogène*) mosaïque du $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$ lors du cycle de refroidissement à 57.4 C.

Ces mesures confirment l'existence d'un comportement mésomorphe et de la formation d'une mésophase SmA pour les A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ et $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$. Quant à l'A-CLIT ayant pour anion le TFSI, celui-ci présente une texture (biréfringente) de type mosaïque. La section suivante II.1.3 portant sur l'organisation supramoléculaire des CLITs permettra d'aboutir à une conclusion sur la nature de cette mésophase.

II.1.3 Organisation supramoléculaire des mésophases des A-CLITs

Organisation supramoléculaire des mésophases et mosaïcité dynamique au sein des domaines mésomorphes en fonction de la température. Une description quantitative de la mosaïcité dynamique présente au sein des domaines mésomorphes (*notamment de leurs tailles moyennes*) et de la distance d'espacement entre les lamelles (*i.e. distance inter-lamellaire*), colonnes (*i.e. distance inter-colonnaire, etc.*) peut être expérimentalement obtenue par l'analyse des signaux de diffusion résultant de l'interaction élastique entre un faisceau de très haute énergie avec un échantillon de CLIT. Plus spécifiquement, la technique expérimentale de diffusion des rayons X aux petits/grands angles (*SAXS/WAXS: Small & Wide-Angle X-ray Diffusion en Anglais*) permet l'obtention de clichés bidimensionnels (2D) de diffusion. Ces derniers sont ensuite divisés en secteurs annulaires (ou anneaux) centrés sur le centre de diffusion et intégrés radialement (*sur toute la surface ou par secteur angulaire, en cas d'anisotropie*) pour obtenir des profils unidimensionnels (1D) de diffusion. Les profils 1D représentent l'intensité de diffusion en fonction du module du vecteur de diffusion (*espace réciproque*), noté q , relié à la distance d (espace réel) par la relation $q(\text{Å}^{-1}) = 2\pi/d(\text{Å})$.

$C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$ (SAXS/WAXS). La **Figure 39** présente le cliché (*SAXS/WAXS*) 2D de l'A-CLIT à base d'anions bromure à 120 °C lors du cycle de refroidissement en température ainsi que les profils 1D de diffusion de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$ lors du premier cycle de refroidissement de 150 °C à la température ambiante. À cette température, l'observation d'un anneau plus large selon l'axe méridionale de l'image indique soit une anisotropie de structure soit une orientation préférentielle des mésogènes selon la direction normale à cette direction. Ainsi, les CLITs sont préférentiellement alignés de manière parallèle à la direction du faisceau incident.

Une série de réflexions de Bragg, présentant de faibles largeurs à mi-hauteur, est observée pour les faibles valeurs du module du vecteur de diffusion q , se répartissant selon une progression $q_n:q^* 1:2:3$ (à partir de la réflexion de Bragg primaire $q_1=q^*$) pour les températures comprises entre 75 et 130 °C. Les distances caractéristiques d_{001} , d_{002} et d_{003} (dans l'espace réel) correspondent respectivement aux valeurs $q_1 = q^*$, $q_2 = 2q^*$ et $q_3 = 3q^*$ du module du vecteur de diffusion (*dans l'espace réciproque*). Cette observation indique la présence d'une organisation périodique au sein du CLIT. Elle peut s'interpréter comme une structure lamellaire constituée de couches régulières. Entre 75 et 130 °C, les profils de diffusion 1D présentent des contributions relativement intenses pour les plans de réflexions d'indices de Miller (002) et (003), suggérant que les couches adjacentes sont séparées par des interfaces bien définies¹³³ à ces températures, *i.e.* ayant des contrastes de densités de longueur de diffusion importants. Ceci est en accord avec le comportement observé dans d'autres CLITs caractérisés par un ordre translationnel élevé mais avec un faible degré d'ordre orientationnel¹³⁴.

Ces plans de réflexions sont associés à un halo diffus présent aux grands angles (de 4.60 à 4.66 Å entre 75 et 130 °C respectivement). Ces valeurs sont prises au maximum des halos diffus par ajustement gaussien. Les chaînes aliphatiques (ionophobes) ayant tendance à s'organiser entre elles en raison d'un processus de nanostructuration ionophobe/ionophile, cette distance correspond à la distance caractéristique intermoléculaire moyenne entre les chaînes adjacentes et varie typiquement autour d'une valeur de 4.8 Å¹³⁵. Cette organisation

¹³³ E. F. Gramsbergen and W. H. de Jeu, X-ray study of the sharpness of the smectic A layer structure, *Liquid Crystals* 4(4), 449-455 (1989). <https://dx.doi.org/10.1080/02678298908035492>

¹³⁴ Kapernaum, N., Müller, C., Moors, S., Schlick, M. C., Wuckert, E., Laschat, S., & Giesselmann, F., First Examples of de Vries-like Smectic A to Smectic C Phase Transitions in Ionic Liquid Crystals. *ChemPhysChem*, 17(24), 4116-4123 (2016). <https://dx.doi.org/10.1002/cphc.201600829>

¹³⁵ Goossens, K., Wellens, S., Van Hecke, K., Van Meervelt, L., Cardinaels, T., & Binnemans, K., T-Shaped Ionic Liquid Crystals Based on the Imidazolium Motif: Exploring Substitution of the C-2 Imidazolium Carbon Atom. *Chemistry - A European Journal*, 17(15), 4291-4306 (2011). <https://dx.doi.org/10.1002/chem.201001921>

est en grande partie contrôlée par la présence d'interactions de van der Waals entre les chaînes aliphatiques. La présence d'un halo diffus est liée à la distribution des distances caractéristiques entre les chaînes *n*-alkyles, c'est à dire à un certain niveau de désordre bien que celles-ci possèdent une certaine organisation à courte distance. Ainsi, les couches sont constituées de sous-couches d'ions organisées de manière relativement ordonnée et séparées par des sous-couches de chaînes *n*-alkyles à l'état fondu.

Ces résultats, combinés aux observations en microscopie en lumière polarisée (*texture en éventail de type conique focal*) permettent de conclure à la formation d'une mésophase SmA. Sur cette même **Figure 39** est représentée l'ajustement expérimental de la première réflexion sur le plan réticulaire d'indice (001) du profil de diffusion de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$ à 120 °C lors de la première descente en température. Cet ajustement gaussien a servi à l'extraction des paramètres de structure tels que les distances caractéristiques liées aux distances inter-lamellaires (*dans le cas d'une mésophase smectique*) et des longueurs de corrélation liées aux tailles moyennes des domaines mésomorphes formés par les CLITs.

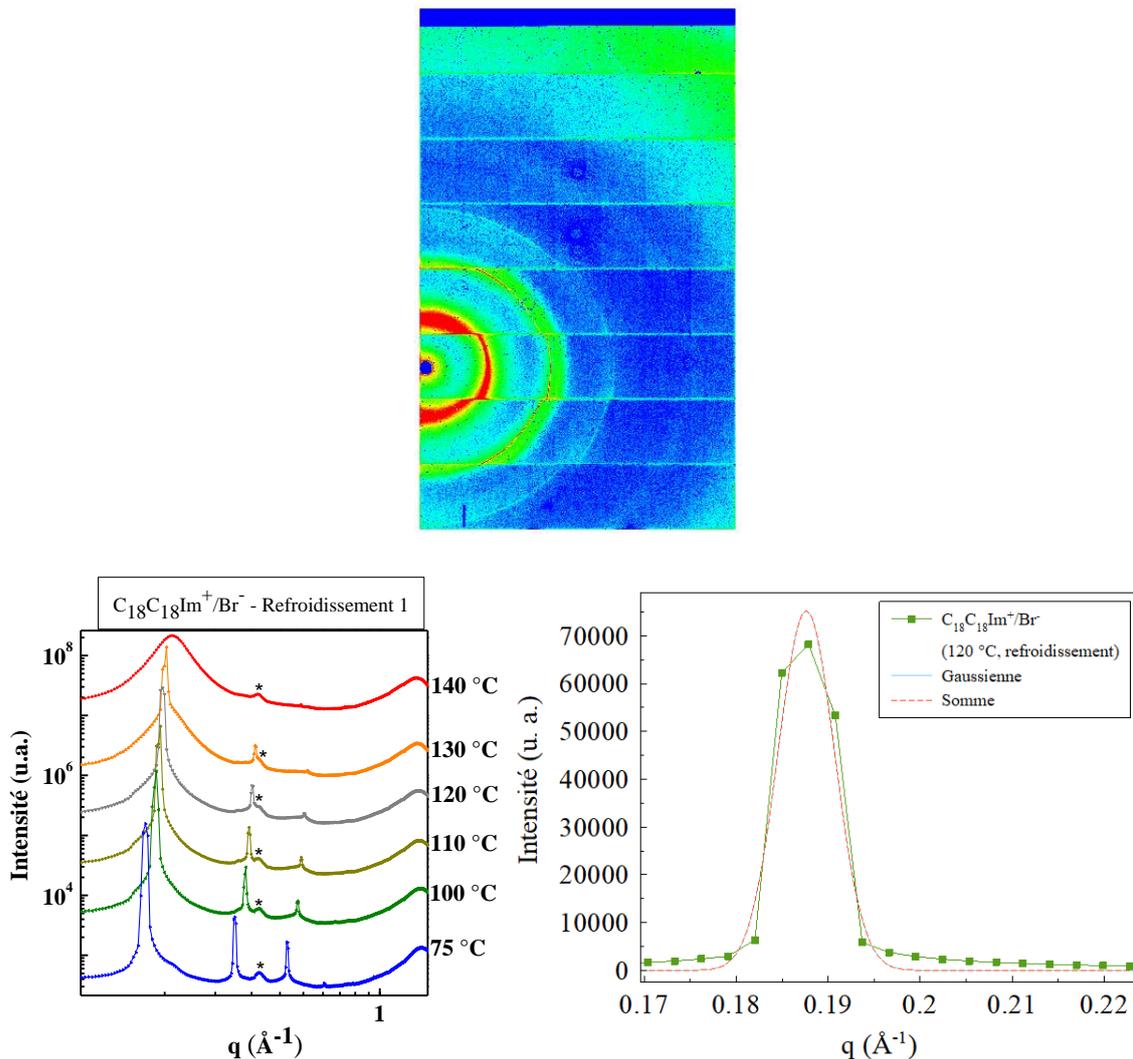


Figure 39 : Cliché 2D à 120 °C lors de la première descente en température de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$ (en haut), de ses profils de diffusion 1D (140, 130, 120, 110, 100 et 75 °C), l'étoile correspond à la diffusion du Kapton™ (en bas, à gauche) et un exemple de déconvolution par ajustement des données expérimentales à l'aide d'une fonction gaussienne du profil de diffusion 1D à 120 °C (en bas, à droite).

A l'aide de l'ajustement des données expérimentales par des fonctions gaussiennes, les paramètres quantifiant les distances inter-lamellaires et la mosaïcité dynamique des domaines mésomorphes sont extraits des profils de diffusion 1D à différentes températures. La largeur à mi-hauteur des plans de réflexions de Bragg,

exprimée en termes de Δq en \AA^{-1} (FWHM, pour "Full Width at Half-Maximum" en Anglais), est directement liée au degré de corrélation de cette organisation supramoléculaire. Elle est calculée à l'aide d'une formule adaptée pour les mesures de diffusion des rayons X, découlant de la formule de Scherrer (*initialement théorisée dans le cadre des mesures de diffraction des rayons X*). Ainsi, l'estimation de la longueur de corrélation (ξ)¹³⁶⁻⁷³ en \AA est donnée par l'Equation Eq5.

$$\xi = \frac{2\pi K}{\Delta q} \quad (\text{Eq5})$$

La constante $K = 0.89$ ¹³⁷ est retenue (*pour faciliter les comparaisons avec la littérature*) en faisant l'hypothèse que la distribution de tailles des domaines est symétrique et que ceux-ci sont approximativement sphériques. La longueur de corrélation représente la distance caractéristique sur laquelle les motifs structuraux se répètent et est liée à la taille moyenne des domaines mésomorphes dans le CLIT. Le rapport ξ/d_{001} approxime le nombre de lamelles par domaine (d_{001} étant la distance caractéristique moyenne inter-lamellaire). Les valeurs des distances inter-lamellaires d_{001} , des tailles de domaines ξ , et du nombre de lamelles ξ/d_{001} pour l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$ sont regroupées sous forme de Tableau 4 et seront comparées aux évolutions de ces mêmes paramètres pour les autres A-CLITs (*vide infra*).

T (°C)	d_{001} (Å)	ξ (Å)	ξ / d_{001}
130	32.61	821.1	~ 25
120	33.49	771.6	~ 23
110	34.20	866.1	~ 25
100	35.21	1067.2	~ 30
75	38.22	855.4	~ 22

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des données SAXS/WAXS extraits des profils 1D de diffusion lors du premier cycle de refroidissement de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$: distances inter-lamellaire (d_{001}), taille des domaines et nombre de lamelles par domaine mésomorphe (rapport entre la taille des domaines et d_{001}).

$C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ (SAXS/WAXS). En étudiant à présent un second A-CLIT basé sur l'anion plus volumineux d'iodure, la **Figure 40** présente le cliché 2D de diffusion de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ à 110 °C ainsi que les profils 1D de diffusion lors du premier refroidissement. Les anneaux de diffusion présentent une largeur plus importante dans l'axe horizontale du cliché 2D, correspondant aux intensités diffusées dans la direction verticale de l'échantillon. Ainsi les molécules de CLITs sont alignées dans la direction normale à celle du faisceau incident.

Les profils de diffusion 1D montrent trois plans de réflexion de Bragg distincts, identifiés par leurs indices de Miller (100), (200) et (300) aux faibles valeurs du module du vecteur de diffusion q de 80 à 140 °C lors de la première descente en température. Cette plage de température mésomorphe est de 5 °C plus élevée que celle relevée pour l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$. De même, la présence d'un halo diffus aux grands angles (de 4.46 à 4.82 Å de 80 à 140 °C, respectivement) est liée à l'ordre de courte portée des chaînes *n*-alkyles à l'état fondu.

L'observation de ces réflexions (*ainsi que des observations par POM*) confirme la présence d'une mésophase SmA au sein de l'échantillon, de manière similaire à l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$. La première réflexion d_{001} a été expérimentalement ajustée en utilisant une fonction gaussienne. L'absence d'épaulements ou de contributions supplémentaires dans cet ajustement suggère une distribution relativement homogène sur cette plage de température. Une contribution résiduelle de faible intensité à 0.398 Å⁻¹ est observée à basse température entre 80 à 110 °C liée à la diffusion (après traitement complet des données) des films de Kapton™. Cette contribution n'entrave cependant en rien l'exploitation et l'interprétation des profils 1D.

¹³⁶ Smilgies, D.-M., Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors. Erratum. *Journal of Applied Crystallography*, 46(1), 286-286 (2013). <https://dx.doi.org/10.1107/S0021889812050054>

¹³⁷ Langford, J. I., & Wilson, A. J. C., Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, 11(2), 102-113 (1978). <https://dx.doi.org/10.1107/S0021889878012844>

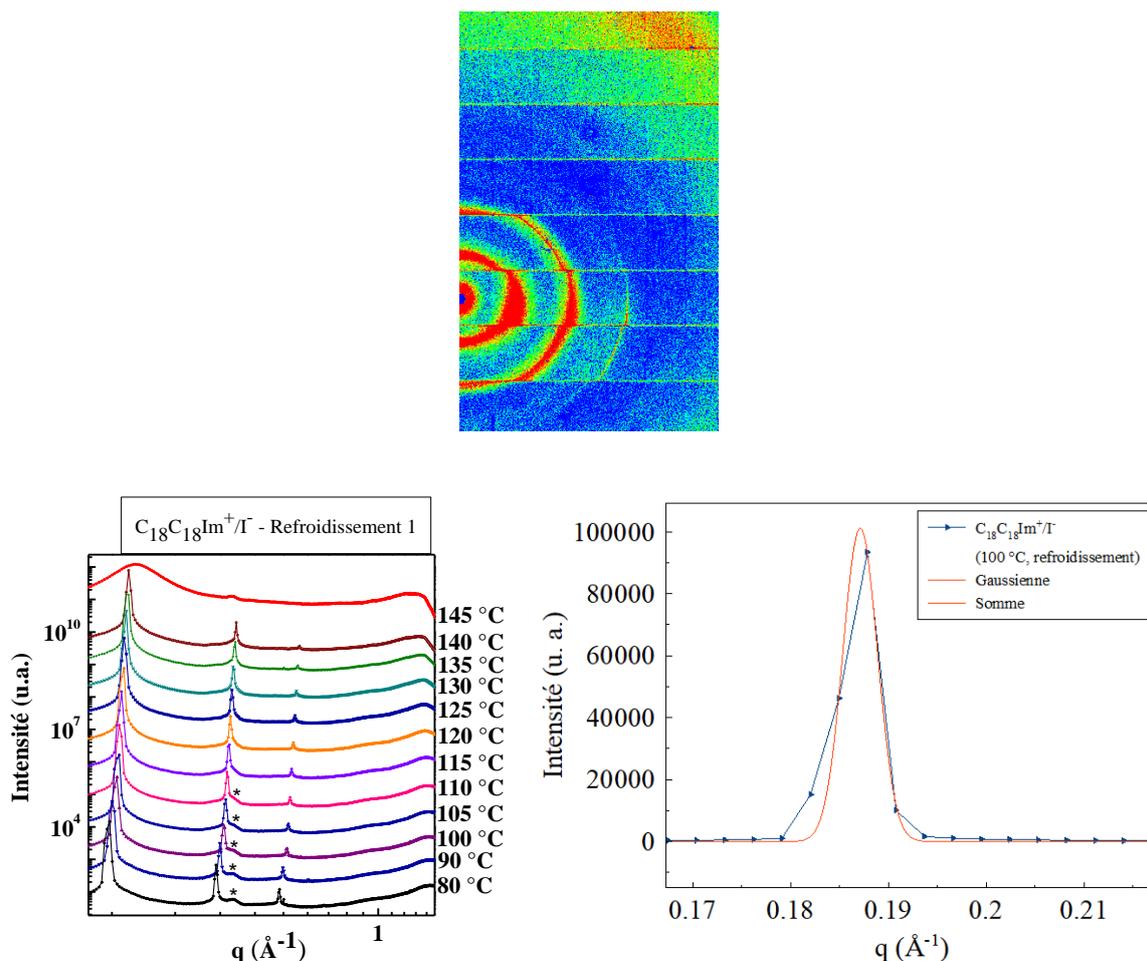


Figure 40 : Cliché 2D à 110 °C lors de la première descente en température de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/T^-$ (à gauche), ses profils de diffusion 1D à 150, 140, 130, 125, 120, 110, 100, 90 et 80 °C, les étoiles correspondent à la diffusion du KaptonTM (en bas, à gauche) et un exemple d'ajustement expérimental des données à l'aide d'une fonction gaussienne à 100 °C (en bas, à droite).

Le Tableau 5 présente les distances inter-lamellaires (d_{001}), les tailles de domaines lamellaires (ξ) et le nombre de lamelles par domaine mésomorphes (ξ/d_{001}) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/T^-$ lors de la descente en température et seront comparées aux évolutions de ces mêmes paramètres pour les autres A-CLITs de la série dans les paragraphes qui suivent.

T (°C)	d_{001} (Å)	ξ (Å)	ξ/d_{001}
140	31.03	1416.0	~ 46
135	31.29	1078.9	~ 34
130	31.56	1684.3	~ 53
125	31.92	1354.3	~ 42
120	32.11	1447.8	~ 45
115	32.50	1530.9	~ 47
110	33.18	994.3	~ 30
105	33.18	989.8	~ 30
100	33.58	1344.7	~ 40
90	34.52	982.8	~ 28
80	35.26	1349.6	~ 38

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des données SAXS/WAXS extraits des profils 1D de diffusion du premier cycle de refroidissement de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/T^-$: distances inter-lamellaires (d_{001}), taille des domaines ξ et nombre de lamelles par domaines mésomorphes (ξ/d_{001} rapport entre la taille des domaines et d_{001}).

$C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (SAXS/WAXS). Dans cette section, l'organisation supramoléculaire de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ dont l'anion possède une forme en V (*par rapport aux précédents anions halogènes sphériques*) et avec un encombrement plus important, est étudiée. Bien que des CLITs à base d'anions organiques de $N(CN)_2^-$ aient été étudiés pour la première fois à partir de 2001¹³⁸⁻¹³⁹, Mudring et coll. sont les premiers à étudier les propriétés mésomorphes d'un CLIT de dicyanamide (1,3-bis(n-dodécyl)-1,2,3-triazolium dicyanamide) en 2014¹²⁵. Le cliché 2D de diffusion de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ montre, de manière similaire au cas de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, une largeur d'anneau de diffusion plus importante selon l'axe méridional de l'image, démontrant ainsi une anisotropie au sein de son organisation supramoléculaire. Cette anisotropie est liée à une diffusion plus importante dans la direction du plan de l'échantillon et une meilleure organisation des paires d'ions selon cette direction.

Les profils 1D de diffusion correspondant à l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (**Figure 41**), obtenus à des températures entre 57.5 et 80.0 °C (lors du premier refroidissement), présentent également une série de réflexions de Bragg aux faibles valeurs du module du vecteur de diffusion q , réparties selon une progression q_n/q^* de 1:2:3. Cette série de réflexions se combine avec un halo diffus aux grands angles (d'environ 4.95 à 5.00 Å de 57.5 à 80.0 °C, respectivement). La mésophase SmA est donc clairement identifiée pour cet A-CLIT. La plage de température est beaucoup plus faible (22.5 °C) que pour les A-CLITs à base d'anions halogénures (55 °C pour l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$ et 60 °C pour l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$).

La déconvolution de la première réflexion sur le plan réticulaire d'indice (001) du profil de diffusion a été réalisée en utilisant une approche basée sur la somme de plusieurs fonctions gaussiennes. Cette déconvolution a permis de mettre en évidence deux contributions dans le profil 1D de diffusion. La première contribution (*fine*) correspond à la réflexion (100) de la mésophase SmA, tandis que la seconde contribution (*diffuse*) est attribuée aux phénomènes de fluctuations lamellaires¹³³ (*désordre*). Il est important de souligner que ces phénomènes de désordre présentent une certaine inhomogénéité, reflété par un ajustement gaussien adapté dans l'expérience. Par conséquent, le modèle conventionnel de description de l'onde de densité⁴⁶ ne peut pas être directement appliqué dans ce cas.

¹³⁸ MacFarlane, D. R., Golding, J., Forsyth, S., Forsyth, M., & Deacon, G. B., Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion. *Chemical Communications*, 16, 1430-1431 (2001). <https://dx.doi.org/10.1039/b103064g>

¹³⁹ MacFarlane, D. R., Forsyth, S. A., Golding, J., & Deacon, G. B., Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion. *Green Chemistry*, 4(5), 444-448 (2002). <https://dx.doi.org/10.1039/b205641k>

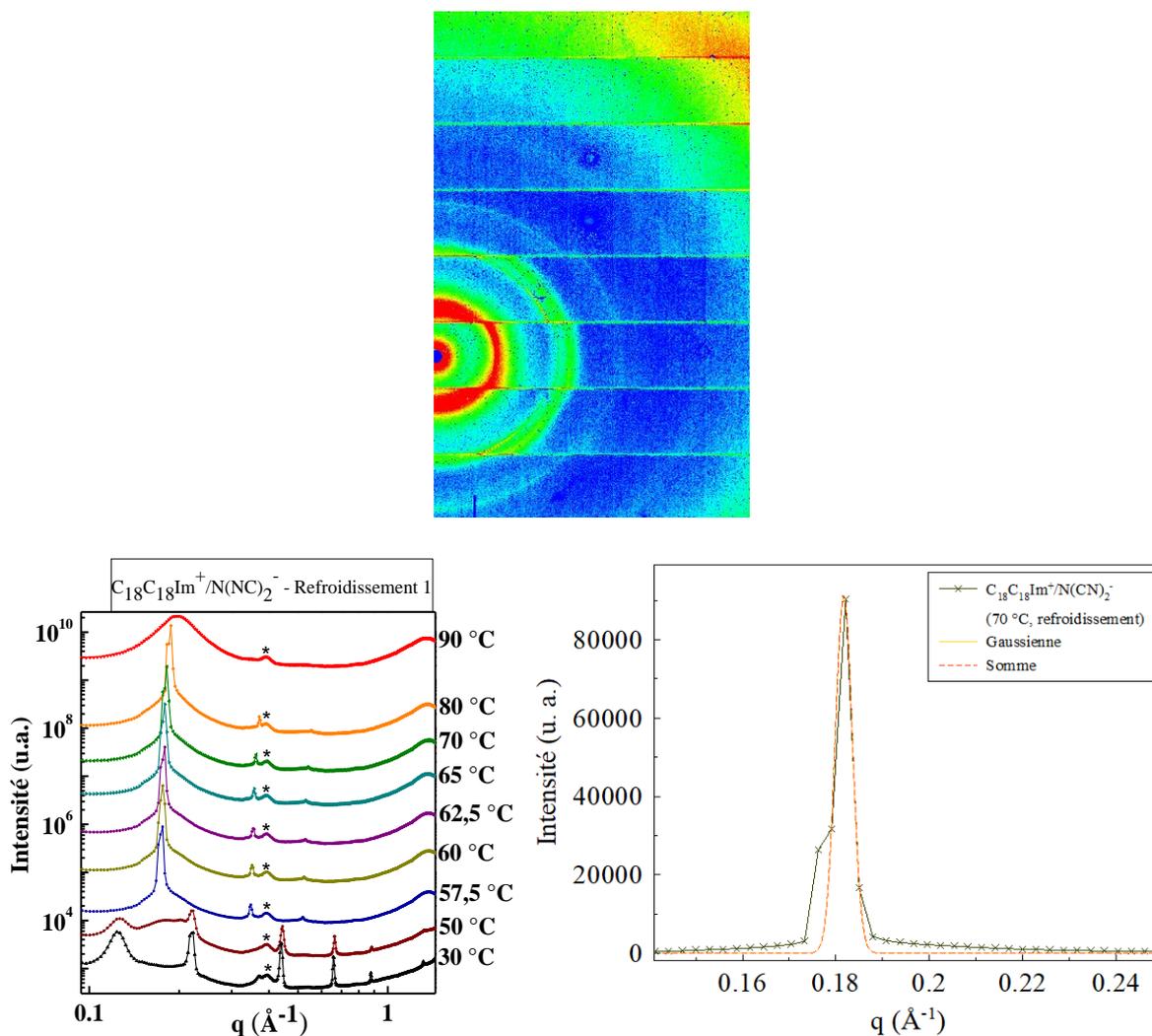


Figure 41 : Cliché 2D de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 70 °C lors de la première descente en température (en haut), ses profils de diffusion 1D à 115, 110, 100, 80 et 65 °C, les étoiles correspondent à la diffusion du Kapton™ (en bas, à gauche) et un exemple de déconvolution du plan de réflexion du premier ordre par ajustement à l'aide d'une fonction gaussienne à 70 °C (en bas, à droite).

Les valeurs des distances inter-lamellaires d_{001} , des tailles de domaines ξ , et du nombre de lamelles ξ/d_{001} pour l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ sont regroupées sous forme de Tableau 6 et seront comparées aux évolutions de ces mêmes paramètres pour les autres A-CLITs de la série dans les paragraphes qui suivent.

T (°C)	d_{001} (Å)	ξ (Å)	ξ/d_{001}
80.0	33.55	1305.1	~ 39
70.0	34.58	1302.3	~ 38
65.0	35.15	1134.9	~ 32
62.5	35.25	1096.2	~ 31
60.0	35.70	955.8	~ 27
57.5	35.95	873.0	~ 24

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des données SAXS/WAXS extraits des profils 1D de diffusion du premier cycle de refroidissement de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ entre 80.0 et 57.5 °C : distances inter-lamellaire (d_{001}), taille des domaines ξ (calculée à partir de la formule de Scherrer) et nombre de lamelles par domaines (ξ/d_{001} , rapport entre la taille des domaines et d_{001}).

$C_{18}C_{18}Im^+/TFSI$ (SAXS/WAXS). Enfin, l'organisation supramoléculaire de l'A-CLIT contenant l'anion le plus volumineux, l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI$, est étudiée. Les clichés 2D de diffusion obtenus à 50.0 et à 57.5 °C lors du premier cycle de descente en température sont présentés dans la **Figure 42**. A 50.0 et à 57.5 °C, les

anneaux aux faibles valeurs du module du vecteur de diffusion q ne présentent pas de variation dans leur largeur. A 50 °C et aux grandes valeurs de q , des anneaux fins liés à la cristallisation de cet A-CLIT présentent des anisotropies de diffusion, indiquant un état cristallin. A 57.5 °C, ces anneaux se transforment en un (large) anneau diffus à la suite de la fonte des chaînes n -alkyles.

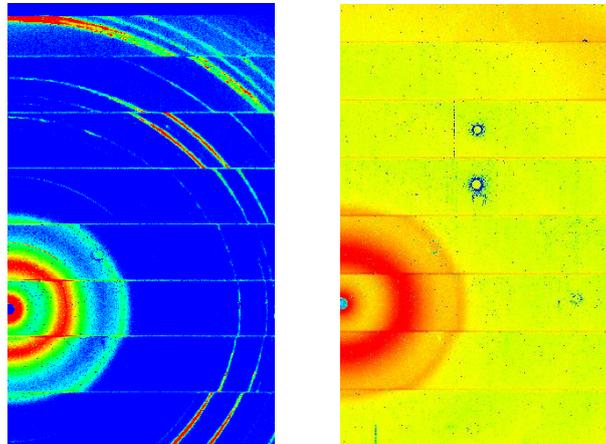


Figure 42 : Clichés 2D de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$ lors de la première descente en température à 50.0 °C (à gauche) et à 57.5 °C (à droite).

La **Figure 43** présente les profils 1D de diffusion obtenus lors de la première descente en température de l'A-CLIT à base de $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$ entre 57.5 et 150.0 °C. Lors des observations en microscopie optique polarisée, une texture mosaïque biréfringente a été observée à 57.4 °C, cependant, une réflexion de Bragg large est observée aux faibles valeurs du module du vecteur de diffusion q , associée à un halo diffus aux grands angles (à ca. $d= 5 \text{ \AA}$ correspondant aux distances séparant des chaînes n -alkyles à l'état fondu) à cette même température. Un comportement mésomorphe est donc observé pour cet A-CLIT.

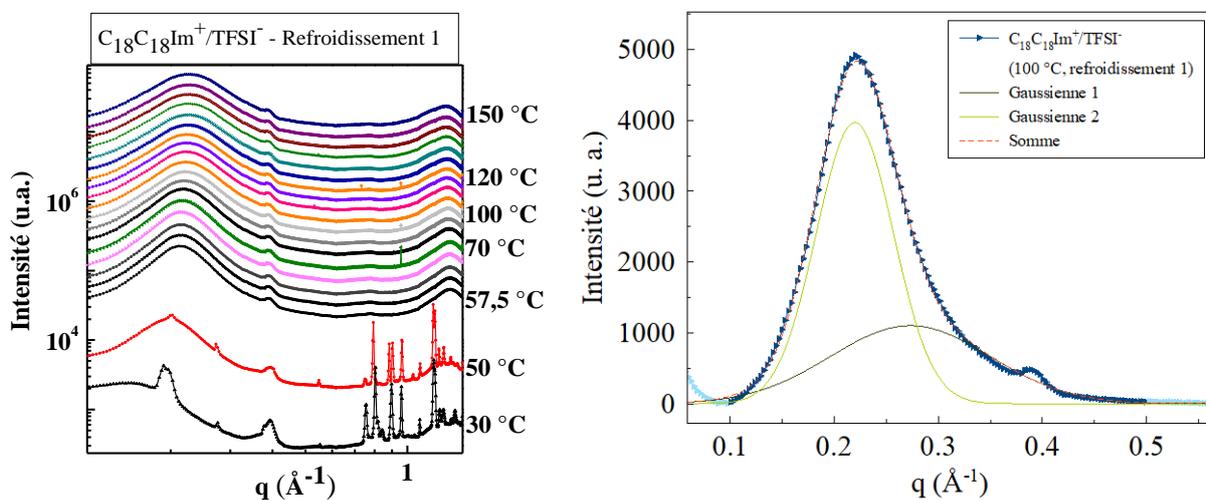


Figure 43 : Evolution des profils 1D de diffusion pour l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$ de 150 à 30 °C (à gauche) et exemple de déconvolution par ajustement expérimental des données à l'aide de fonctions gaussiennes à 100 °C (à droite) lors de la première descente en température.

Le Tableau 7 regroupe l'ensemble des distances inter-lamellaires (d_{001}), des tailles de domaines lamellaires (ξ) et du nombre de lamelles par domaine mésomorphe (ξ/d_{001}) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$ lors de la descente en température. De 150 à 57.5 °C (SmA), la taille des domaines du $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$ varie de 56 à 76 Å et ξ/d_{001} fluctue de 2 à 3 lamelles par domaine. Ces résultats indiquent que **ce CLIT de TFSI forme de très petits domaines composés de 2 à 3 lamelles par domaine dû à un encombrement stérique important de l'anion de TFSI**. Le comportement mésomorphe de cet A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$ étant particulier, les résultats obtenus

ne peuvent être comparables à ceux obtenus pour le reste de cette série d'A-CLITs et ne seront pas présentés dans la suite de ce chapitre II.

T (°C)	d ₀₀₁ (Å)	ξ (Å)	ξ/ d ₀₀₁
150	28.16	56.0	~ 2
145	28.14	56.7	~ 2
140	28.17	57.3	~ 2
135	28.19	57.9	~ 2
130	28.22	58.7	~ 2
125	28.26	59.4	~ 2
120	28.32	60.1	~ 2
115	28.38	61.2	~ 2
110	28.44	62.1	~ 2
105	28.50	62.9	~ 2
100	28.58	64.0	~ 2
90	28.75	66.2	~ 2
80	28.94	68.5	~ 2
70	29.17	71.1	~ 2
65	29.27	72.5	~ 2
62.5	29.34	73.5	~ 3
60	29.42	74.7	~ 3
57.5	29.47	75.5	~ 3

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des données SAXS/WAXS extraits des profils 1D de diffusion du premier cycle de refroidissement de l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/TFSI⁻ de 150.0 à 57.5 °C : distances inter-lamellaire (d₀₀₁), taille des domaines ξ (calculée à partir de la formule de Scherrer) et nombre de lamelles par domaines (ξ/ d₀₀₁ rapport entre la taille des domaines et d₀₀₁).

C₁₈C₁₈Im⁺/X⁻ (SAXS/WAXS). De manière plus globale, il est possible d'étudier l'effet de la nature/taille de l'anion sur l'organisation supramoléculaire des A-CLITs. La **Figure 44** compare ainsi les distances inter-lamellaires et les tailles de domaines en fonction de la taille de l'anion pour les A-CLITs C₁₈C₁₈Im⁺/Br⁻, C₁₈C₁₈Im⁺/I⁻ et C₁₈C₁₈Im⁺/N(CN)₂⁻.

Les distances inter-lamellaires observées dans les mésophases d'A-CLITs diminuent avec l'augmentation de la taille des anions selon l'ordre : Br⁻ > I⁻ > N(CN)₂⁻. De plus, contrairement à ce qui est généralement observé dans les systèmes dépourvus d'interactions ioniques spécifiques (*tels que dans les cristaux liquides thermotropes*), les distances inter-lamellaires diminuent avec l'augmentation de la température. Ce phénomène résulte de l'équilibre entre les forces de van der Waals (interactions électrostatiques) et des interactions ioniques¹⁴⁰. En effet, à des températures élevées, les interactions à courte portée, telles que les interactions de van der Waals, sont affaiblies par l'agitation thermique, permettant aux interactions ioniques à plus longue portée de se développer et de rapprocher les mésogènes d'A-CLITs entre eux. Cependant, lorsque la température diminue, l'agitation thermique globale du système diminue, favorisant la densification des interactions de courte portée, frustrant les interactions ioniques et éloignant progressivement les mésogènes d'A-CLITs les uns des autres. Ainsi, les variations des distances inter-lamellaires observées dans les A-CLITs sont régies par un délicat équilibre entre les interactions à courte portée et les interactions ioniques, modulées par les fluctuations thermiques induites par les changements de température.

En ce qui concerne les longueurs de corrélation, celles-ci sont plus élevées à haute température pour les trois A-CLITs et diminuent lorsque la température décroît. Elles varient en fonction de la nature de l'anion et selon l'ordre : N(CN)₂⁻ > I⁻ > Br⁻. Ainsi, un anion plus volumineux forme des domaines de tailles plus importantes dans cette étude. Le nombre de lamelles par domaine (ξ/d₀₀₁) augmente en conséquence avec la température et

¹⁴⁰ Lee, J. H., Han, K. S., Lee, J. S., Lee, A. S., Park, S. K., Hong, S. Y., Lee, J., Mueller, K. T., Hong, S. M., & Koo, C. M., Facilitated Ion Transport in Smectic Ordered Ionic Liquid Crystals. *Advanced Materials*, 28(42), 9301–9307 (2016). <https://dx.doi.org/10.1002/adma.201602702>

l'ordre d'évolution est le même ordre que dans le cas des longueurs de corrélation : $N(CN)_2^- > I^- > Br^-$. Ainsi, dans le cas de cette série d'A-CLITs, plus l'anion est volumineux et plus le nombre de lamelles au sein des domaines est important (*car la taille des domaines est également plus importante*).

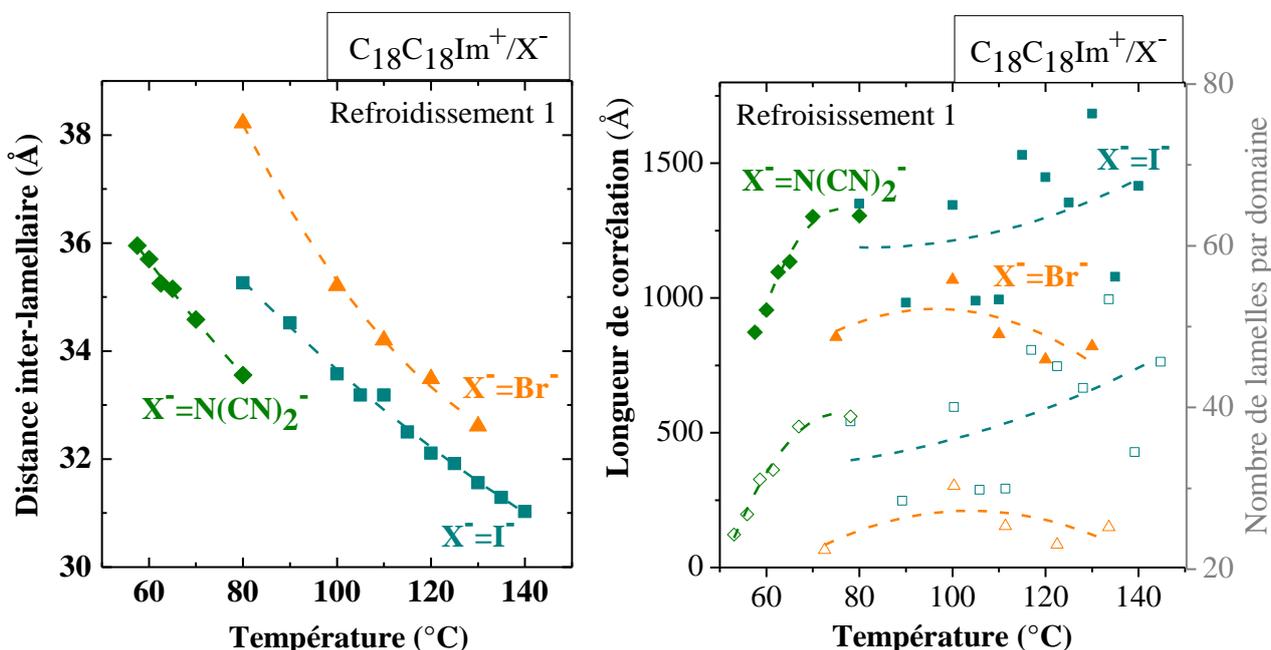


Figure 44 : Evolution des distances inter-lamellaires (gauche), des longueurs de corrélation et du nombre de lamelles par domaines mésomorphes (droite) en fonction de la température pour les A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ et $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$. Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur (donner une tendance) et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré.

$C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ (Simulations atomiques et volumes moléculaires théoriques). Un des avantages présentés par l'utilisation de simulations théoriques¹⁴¹⁻¹⁴²⁻¹⁴³⁻¹⁴⁴ est le calcul de paramètres qui ne sont pas ou très difficilement accessibles par le biais de l'expérience. Après avoir étudié expérimentalement l'organisation supramoléculaire des A-CLITs, des simulations atomiques ont permis de calculer des paramètres structuraux. Les simulations atomiques ont été réalisées dans le cadre de cette étude par le Dr. Mirella SIMOES SANTOS (Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon : UMR5182-LCH) et supervisées par le Pr. Agilio PADUA, partenaire du projet ANR CITADEL. Ces calculs se basent sur le champ de force polarisable CL & Pol¹⁴⁵⁻¹⁴⁶ via le logiciel de simulation moléculaire OpenMM¹⁴⁷.

Les champs de force CL & Pol sont des champs de force transférables et polarisables. De manière générale, la polarisation de l'architecture supramoléculaire peut être représentée par des modèles de simulation de charges fluctuantes, de dipôles ponctuels induits ou de dipôles de Drude (*ces derniers consistent à modéliser deux charges ponctuelles de signes opposés reliées par un ressort, résultant à un dipôle induit lorsque ces charges*

¹⁴¹ Canongia Lopes, J. N. A., & Pádua, A. A. H., Nanostructural Organization in Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(7), 3330–3335 (2006). <https://dx.doi.org/10.1021/jp056006y>

¹⁴² Pádua, A. A. H., Resolving dispersion and induction components for polarisable molecular simulations of ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 146(20), 204501 (2017). <https://dx.doi.org/10.1063/1.4983687>

¹⁴³ Merlet, C., Salanne, M., & Rotenberg, B., New Coarse-Grained Models of Imidazolium Ionic Liquids for Bulk and Interfacial Molecular Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(14), 7687–7693 (2012). <https://dx.doi.org/10.1021/jp3008877>

¹⁴⁴ Heid, E., Szabadi, A., & Schröder, C., Quantum mechanical determination of atomic polarizabilities of ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(16), 10992–10996 (2018). <https://dx.doi.org/10.1039/C8CP01677A>

¹⁴⁵ Goloviznina, K., Canongia Lopes, J. N., Costa Gomes, M., & Pádua, A. A. H., Transferable, Polarizable Force Field for Ionic Liquids. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 15(11), 5858–5871 (2019). <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00689>

¹⁴⁶ Goloviznina, K., Gong, Z., Costa Gomes, M. F., & Pádua, A. A. H., Extension of the CL&Pol Polarizable Force Field to Electrolytes, Protic Ionic Liquids, and Deep Eutectic Solvents. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 17(3), 1606–1617 (2021). <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.0c01002>

¹⁴⁷ <https://openmm.org>

sont soumises à un champ électrostatique). Les deux derniers modèles permettent de modéliser une induction hors du plan de molécules planes et il est possible de mélanger des atomes polarisables et non polarisables. Les simulations atomiques présentées dans cette partie du manuscrit se basent sur le modèle de simulation de dipôles de Drude. L'étude des interactions de 500 paires d'ions au sein de boîtes de calcul de différentes tailles permet d'augmenter la fiabilité statistique des résultats obtenus.

La **Figure 45** illustre de manière synoptique les fonctions de distribution spatiale liées aux atomes du cation $C_{18}C_{18}Im^+$ à 80 °C. La présence d'un nuage de densité électronique autour de l'imidazolium indique une forte polarité de ce groupement au sein de ce cation.

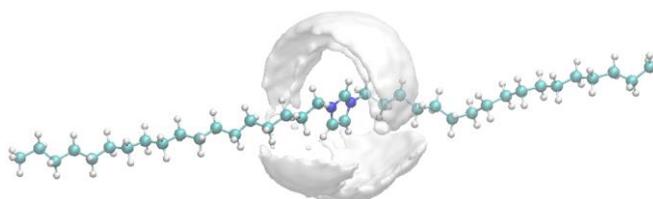


Figure 45 : Représentation des fonctions de distribution spatiale des atomes (N en bleu foncé, C en bleu turquoise et H en blanc) entourant le cation $C_{18}C_{18}Im^+$ à une température de 80 °C.

La **Figure 46** représente la disposition atomique dans l'espace de 500 paires d'ions de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (total de 88 501 particules) dans un environnement d'une boîte de simulation. La modélisation de l'intensité diffusée en fonction du module du vecteur d'onde a été réalisée en utilisant le champ de force CL&Pol, à une température de 80 °C. Grâce à cette simulation, il a été possible de déterminer les dimensions du cube simulé (8.51 nm de côté et de densité $0.86 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Ces paramètres sont essentiels pour reproduire les conditions expérimentales de manière précise et réaliste pour la simulation atomique.

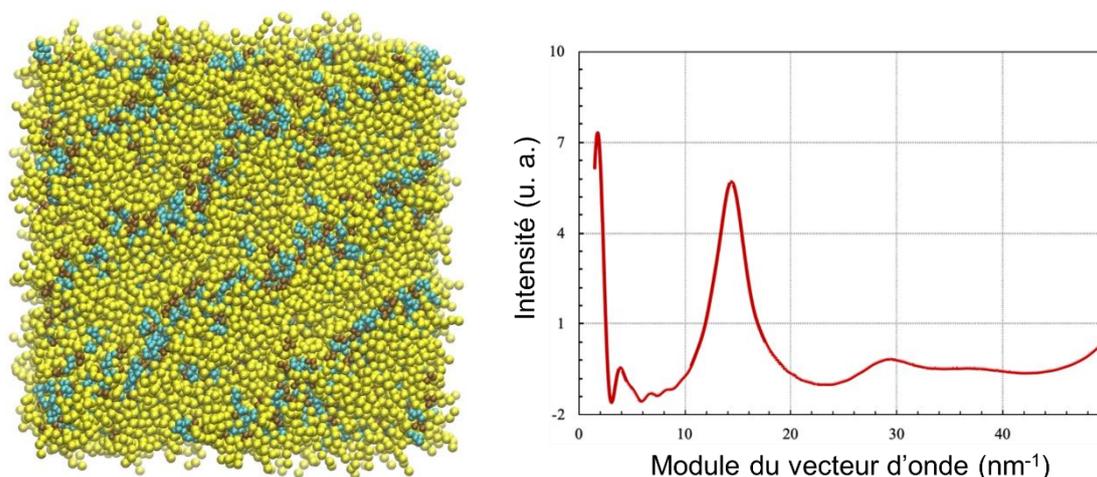


Figure 46 : Illustration de la simulation atomique de 500 paires d'ions d'A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ au sein d'une boîte de simulation cubique (à gauche) et représentation de l'évolution de l'intensité diffusée en fonction du module du vecteur d'onde (à droite) par simulation atomique de champs de force CL&Pol¹⁴⁵ à une température donnée de 80 °C.

Une des grandeurs clés obtenues à partir de ces simulations est le volume moléculaire (V_{mol}) en Å^3 . Le volume moléculaire est défini comme étant le volume moyen occupé par une paire d'ions et est lié à la compacité et la disposition spatiale des molécules dans un CLIT à une température donnée. Les valeurs du volume moléculaire (exprimées en Å^3) ont ainsi été calculées théoriquement à l'aide de la Formule Eq6.

$$V_{mol}(T) = \frac{Box_{side}^3(T)}{\text{Paire d'ions}} \quad (Eq6)$$

Le Tableau 8 regroupe l'ensemble des résultats obtenus à partir de ces simulations : les valeurs calculées pour les facteurs de structure (*dimension latérale d'une boîte, volume moléculaire, densité*) à différentes températures.

Anion	T(°C)	Box _{side} (Å)	Paires d'ions	Volume moléculaire (Å ³)	Densité (g/mL)
Br ⁻	130	74.77	500	1278.2	0.849
	120	75.96	500	1256.8	0.864
	110	85.23	500	1238.4	0.877
	100	84.88	500	1223.0	0.888
	80	84.37	500	1201.2	0.904
I ⁻	150	86.93	500	1313.8	0.886
	140	86.73	500	1304.6	0.892
	135	86.62	500	1300.0	0.895
	130	86.51	500	1295.0	0.898
	125	86.40	500	1290.1	0.902
	120	86.28	500	1284.7	0.906
	115	86.16	500	1279.2	0.910
	110	86.03	500	1273.6	0.914
	105	85.90	500	1267.8	0.918
	100	85.77	500	1261.8	0.922
	90	85.48	500	1249.3	0.931
	80	85.18	500	1236.2	0.942
N(CN) ₂ ⁻	80	84.74	500	1163.8	0.913
	70	83.22	500	1152.7	0.922
	65	83.12	500	1148.5	0.925
	62.5	83.07	500	1146.7	0.927
	60	83.03	500	1145.1	0.929
	57.5	83.00	500	1143.7	0.930

Tableau 8 : Tableau regroupant les résultats de modélisation atomiques (dimension latérale Box_{side}, volume moléculaire et densité d'une boîte de simulation) des A-CLITs C₁₈C₁₈Im⁺/Br⁻, C₁₈C₁₈Im⁺/I⁻ et C₁₈C₁₈Im⁺/N(CN)₂⁻ à différentes températures.

C₁₈C₁₈Im⁺/X⁻ (Volume moléculaire empirique). De manière générale, les valeurs de volume moléculaire (V_{mol}) sont mesurées expérimentalement, notamment à l'aide de techniques de dilatométrie. Cependant, ces mesures nécessitent souvent des quantités relativement importantes d'échantillon. Ainsi, certains auteurs⁶³⁻¹⁴⁸ ont recouru à une relation empirique (Eq7) afin d'approximer ces valeurs V_{mol} de CLITs.

$$V_{mol} = \frac{M}{0.6022} f \quad (Eq7)$$

Avec $f = 0.9813 + 7.474 \cdot 10^{-4}T$, un facteur de correction thermique obtenu expérimentalement, T la température en °C et M la masse molaire en g·mol⁻¹.

¹⁴⁸ Goossens, K., Wellens, S., Van Hecke, K., Van Meervelt, L., Cardinaels, T., & Binnemans, K., T-Shaped Ionic Liquid Crystals Based on the Imidazolium Motif: Exploring Substitution of the C-2 Imidazolium Carbon Atom. *Chemistry - A European Journal*, 17(15), 4291-4306 (2011). <https://dx.doi.org/10.1002/chem.201001921>

Cette équation repose sur la découverte expérimentale selon laquelle l'expansion du volume des CLTs avec l'augmentation de la température dans leur mésophase est principalement due à l'expansion de leurs chaînes *n*-alkyles, tandis que le volume des parties rigides, comme les cycles aromatiques, dépend moins de la température¹⁴⁹. Dans une étude menée par Park *et al.*⁶³, la validité de cette équation a été vérifiée en comparant les volumes moléculaires expérimentaux de 62 sels, dont 38 liquides ioniques¹⁵⁰ et 24 CLITs, avec les valeurs calculées à l'aide de cette équation empirique.

Les résultats de cette étude ont révélé que l'équation proposée avait tendance à surestimer les valeurs de volume moléculaire. Cependant, cette surestimation était relativement faible pour les CLITs possédant une proportion plus importante de chaînes *n*-alkyles et, dans une moindre mesure, de groupes aromatiques. En revanche, des écarts plus notables ont été observés pour les CLITs comportant une proportion significative d'atomes d'halogène ou de métaux de transition notamment dans les CLITs contenant des anions I⁻ ou TFSI⁻.

C₁₈C₁₈Im⁺/X⁻ (Volume moléculaire simulé vs. empirique). Il est intéressant de comparer les valeurs obtenues par simulation avec celles obtenues à l'aide de cette formule empirique. Ainsi, la **Figure 47** superpose les valeurs obtenues à l'aide de l'équation empirique et les résultats des simulations atomiques. Pour les CLITs C₁₈C₁₈Im⁺/Br⁻, C₁₈C₁₈Im⁺/I⁻ et C₁₈C₁₈Im⁺/N(CN)₂⁻, l'utilisation de la formule empirique conduit systématiquement à une sous-estimation des valeurs de volume moléculaire simulées, avec des écarts moyens respectifs de 6.94%, 2.81% et 4.76%. Ces écarts étant relativement faibles, l'utilisation de cette formule empirique afin d'obtenir une approximation des ordres de grandeur des volumes moléculaires des CLITs est donc possible. **Par la suite, seules les valeurs des volumes moléculaires simulées sont utilisées pour le calcul d'autres paramètres de structure.**

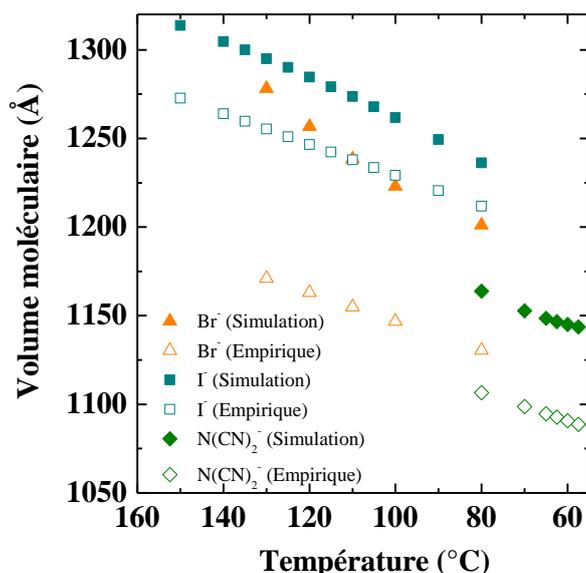


Figure 47 : Représentation graphique des volumes moléculaires calculés en utilisant l'équation 7 par rapport à ceux obtenus par modélisation atomique pour les A-CLITs C₁₈C₁₈Im⁺/Br⁻, C₁₈C₁₈Im⁺/I⁻ et C₁₈C₁₈Im⁺/N(CN)₂⁻.

L'ensemble des résultats ainsi que des valeurs exactes des écarts à chaque température sont regroupés dans les Tableaux 9, 10 et 11.

¹⁴⁹ Ichikawa, T., Yoshio, M., Hamasaki, A., Kagimoto, J., Ohno, H., & Kato, T., 3D Interconnected Ionic Nano-Channels Formed in Polymer Films: Self-Organization and Polymerization of Thermotropic Bicontinuous Cubic Liquid Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 133(7), 2163-2169 (2011). <https://dx.doi.org/10.1021/ja106707z>

¹⁵⁰ Durham, P. J., & Galemmo, R. A., The introduction of a new sulfamoylation reagent: N-carbo-(trimethylsilyloxy)sulfamoylchloride. Versatile syntheses of 3-amino-4-n-alkyl and 3-amino-2-n-alkyl-5-aryloxy-1,2,4,6-thiazotriazine-1,1-dioxides. *Tetrahedron Letters*, 27(2), 123-126 (1986). [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)83957-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)83957-X)

A-CLIT de Br ⁻	V _{mol} par simulation (Å ³)	V _{mol} empirique (Å ³)	Erreur (%)
130	1278.2	1171.1	8.38
120	1256.8	1163.0	7.46
110	1238.4	1154.9	6.74
100	1223.0	1146.8	6.23
80	1201.2	1130.5	5.88

Tableau 9 : Comparaison des valeurs de volumes moléculaires obtenus par simulation vs. empiriques et erreurs entre ces deux grandeurs pour l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/Br⁻ en fonction de la température.

A-CLIT de I ⁻	V _{mol} par simulation (Å ³)	V _{mol} empirique (Å ³)	Erreur (%)
140	1304.6	1264.0	3.12
135	1300.0	1259.6	2.73
130	1295.0	1255.3	2.70
125	1290.1	1250.9	2.62
120	1284.7	1246.6	2.12
115	1279.2	1242.2	1.55
110	1273.6	1237.9	0.91
105	1267.8	1233.5	0.22
100	1261.8	1229.2	2.58
90	1249.3	1220.5	2.31
80	1236.2	1211.8	1.97

Tableau 10 : Comparaison des valeurs de volumes moléculaires obtenus par simulation vs. empiriques et erreurs entre ces deux grandeurs pour l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/I⁻ en fonction de la température.

A-CLIT de N(CN) ₂ ⁻	V _{mol} par simulation (Å ³)	V _{mol} empirique (Å ³)	Erreur (%)
80	1163.8	1106.6	4.92
70	1152.7	1098.6	4.69
65	1148.5	1094.7	4.68
62.5	1146.7	1092.7	4.71
60	1145.1	1090.7	4.75
57	1143.7	1088.7	4.81

Tableau 11 : Comparaison des valeurs de volumes moléculaires obtenus par simulation vs. empiriques et erreurs entre ces deux grandeurs pour l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/N(CN)₂⁻ en fonction de la température.

C₁₈C₁₈Im⁺/X⁻ (SmA monocouche vs. interdigitée vs. bicouche). Afin de pouvoir déterminer si une mésophase SmA possède une structure lamellaire monocouche, interdigitée ou bicouche, il est nécessaire de comparer les valeurs des distances inter-lamellaires d_{001} à celles des longueurs moléculaires des molécules d'A-CLITs en conformation (*trans*) étendue L_{calc} ¹⁵¹.

L_{calc} est estimée à l'aide du logiciel de modélisation Chem3D (version 15.1) de CambridgeSoft. La minimisation structurale MM2 a permis d'obtenir des conformations (*trans*) étendues des molécules d'A-CLITs. Les **Figures 48, 49 et 50** illustrent les modélisations moléculaires obtenues pour les A-CLITs C₁₈C₁₈Im⁺/Br⁻, C₁₈C₁₈Im⁺/I⁻ et C₁₈C₁₈Im⁺/N(CN)₂⁻ avec des L_{calc} de 48.35, 48.35 et 48.45 Å, respectivement.

¹⁵¹ Kouwer, P. H. J., & Swager, T. M., Synthesis and Mesomorphic Properties of Rigid-Core Ionic Liquid Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 129(45), 14042–14052 (2007). <https://dx.doi.org/10.1021/ja075651a>

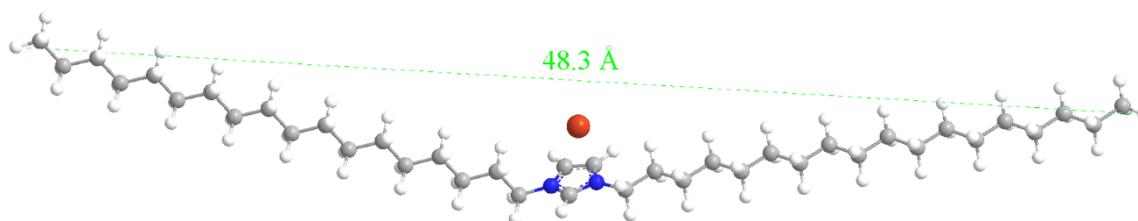


Figure 48 : Structure minimisée (MM2) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, en configuration (*trans*) étendue. La L_{calc} est de 48.35 Å.

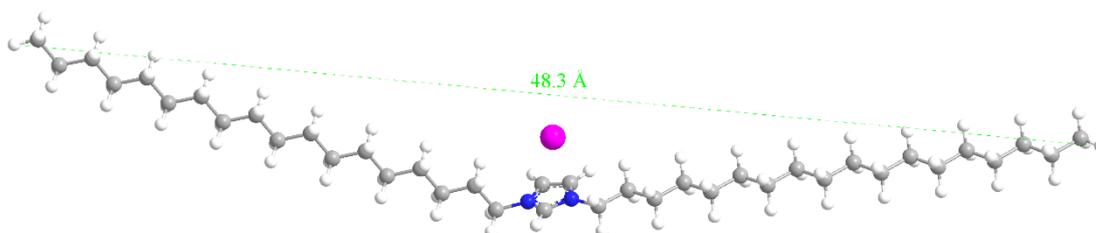


Figure 49 : Structure minimisée (MM2) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$, en configuration (*trans*) étendue. La L_{calc} est de 48.35 Å.

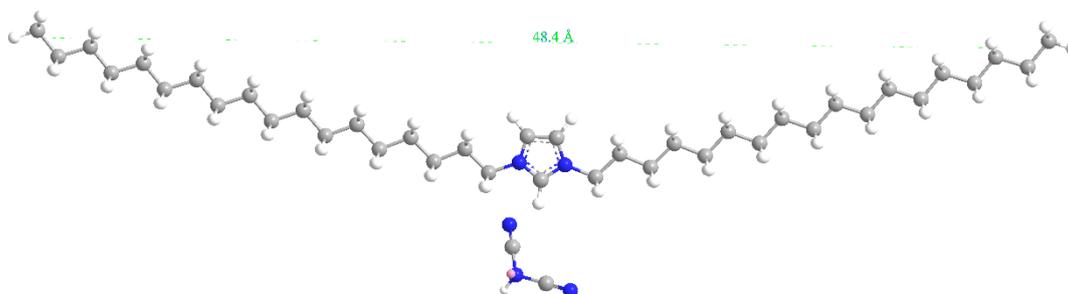


Figure 50 : Structure minimisée (MM2) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$, en configuration (*trans*) étendue. La L_{calc} est de 48.45 Å.

Le Tableau 12 regroupe l'ensemble des valeurs de d_{001} (sur la plage de température des mésophases SmA), de L_{calc} et d'empilement monocouche (SmA_1), partiellement interdigitée (SmA_d) ou bicouche (SmA_2) des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ et $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$. Ces résultats révèlent une organisation lamellaire interdigitée au sein de mésophases SmA_d de ces A-CLITs.

Anion de l'A-CLIT	d_{001} (Å)	L_{calc} (Å)	Organisation Lamellaire
Br^-	$32.61 < d_{001} < 38.22$	48.35	interdigitée
I^-	$31.03 < d_{001} < 35.26$	48.35	interdigitée
$N(CN)_2^-$	$33.55 < d_{001} < 35.95$	48.45	interdigitée

Tableau 12 : Tableau comparatif des distances caractéristiques inter-lamellaires avec la longueur moléculaire d'un CLIT.

$C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ (Surfaces transversales A_{mol}). Grâce aux valeurs de volume moléculaires simulées, les valeurs de surfaces transversales occupées par un assemblage moléculaire élémentaire au sein d'une couche smectique (A_{mol} en Å²) peuvent être calculées. L'expression mathématique est donnée par l'Equation Eq8 :

$$A_{mol} = N \frac{V_{mol}}{d_{001}} \quad (Eq8)$$

Avec $N = 1$ pour un empilement monocouche et $N = 2$ dans le cas d'un empilement bicouche. En raison d'un processus de nanostructuration entre parties ionophiles et ionophobes¹⁵²⁻¹⁵³ et du développement d'interactions coulombiennes¹⁵⁴, il est postulé que les cations et les anions adoptent une organisation hautement ordonnée, résultant en une alternance de sous-couches ioniques et aliphatiques.

$C_{18}C_{18}Im^+/X$ (Épaisseur d'une sous-couche ionique d_{ion}). Dans le but de mieux appréhender les caractéristiques de ces sous-couches ioniques, leur épaisseur, notée d_{ion} , peut être estimée à l'aide d'une formule empirique basée sur l'additivité partielle du volume molaire⁶³. L'épaisseur d_{ion} d'une sous-couche ionique est donnée par l'Equation Eq9.

$$d_{ion}(T) = \frac{2(V_{mol}(T) - V_{ch}(T))}{A_{mol}(T)} = \frac{2(V_{mol}(T) - [34V_{CH_2}(T) + 2\Delta V_{CH_3}(T)])}{A_{mol}(T)} \quad (Eq9)$$

Avec $V_{ch}(T) = 34V_{CH_2}(T) + 2\Delta V_{CH_3}(T)$ car chaque paire d'ion d'A-CLITs comporte deux chaînes aliphatiques en C_{18} avec 34 groupements CH_2 et deux groupements CH_3 au total, $\Delta V_{CH_3}(T)$ correspondant à la différence de volume entre un groupement CH_3 et un groupement CH_2 avec $\Delta V_{CH_3}(T) = 27.14 + 0.01713 \cdot T + 0.0004181 \cdot T^2$ (en \AA^3) et T en $^\circ\text{C}$. De manière similaire, l'épaisseur des sous-couches aliphatiques, d_{ch} , peut être calculée en soustrayant l'épaisseur des sous-couches ioniques (d_{ion}) de la distance inter-lamellaire d_{001} ($d_{ch} = d_{001} - d_{ion}$).

La **Figure 51** illustre l'évolution de l'épaisseur des sous-couches ioniques, notée d_{ion} et des sous-couches aliphatiques, notée d_{ch} pour les A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, de $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ et de $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ en fonction de la température. Les distances caractéristiques inter-lamellaires correspondent à la somme des distances caractéristiques de ces deux sous-couches. Les résultats révèlent un ordre spécifique dans l'épaisseur des sous-couches ioniques à travers la plage de température considérée : les A-CLITs à base d'anions Br^- et I^- présentent une épaisseur plus importante de leur sous-couche ionique. L'A-CLIT à base de $N(CN)_2^-$ présente l'épaisseur ionique la plus faible. Il est important de constater que ces épaisseurs de sous-couche ionique sont inférieures à 2 nm, en lien avec un régime fort de nanoconfinement¹⁵⁵. Quant aux épaisseurs des sous-couches aliphatiques, celles-ci suivent l'ordre : $Br^- > N(CN)_2^- > I^-$. Ces résultats seront expliqués à travers le paramètre de nanoconfinement des anions au sein de la sous-couche ionique dans la section suivante II.1.4.

¹⁵² Tschierske, C., Non-conventional liquid crystals—The importance of micro-segregation for self-organisation. *Journal of Materials Chemistry*, 8(7), 1485-1508 (1998). <https://dx.doi.org/10.1039/a800946e>

¹⁵³ Tschierske, C., Development of Structural Complexity by Liquid-Crystal Self-assembly. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(34), 8828-8878 (2013). <https://dx.doi.org/10.1002/anie.201300872>

¹⁵⁴ Israelachvili, J. N., Intermolecular and surface forces (3rd ed). Academic press (2011).

¹⁵⁵ Chen, X., & Kong, X., Nanoscale Confinement Effects on Ionic Conductivity of Solid Polymer Electrolytes: The Interplay between Diffusion and Dissociation. *Nano Letters*, 23(11), 5194–5200 (2023). <https://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.3c01171>

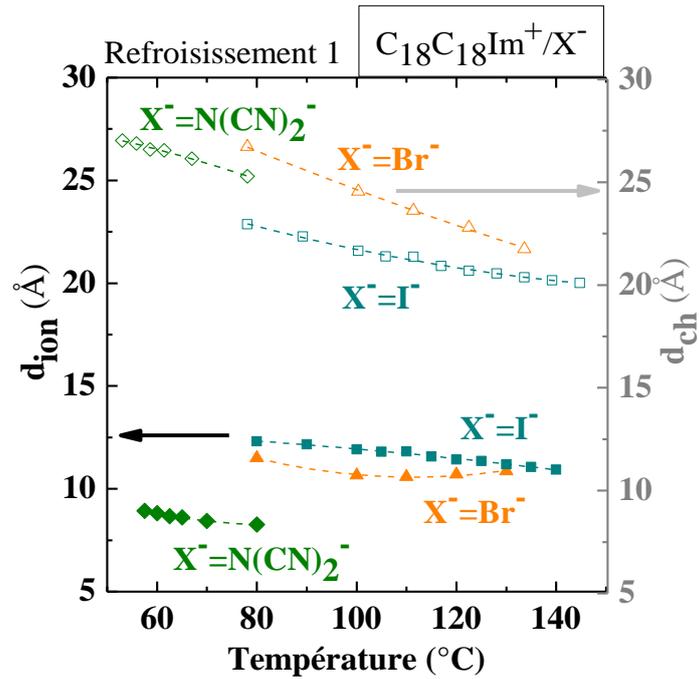


Figure 51 : Comparaison entre l'évolution des épaisseurs des sous-couches ioniques (d_{ion}) (à gauche) et aliphatiques ($d_{ch}=d_{001}-d_{ion}$) (à droite) pour les A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ et $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ en fonction de la température. Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur (donner une tendance) et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré.

La **Figure 52** illustre de manière schématique la structuration des sous-couches ioniques et aliphatiques au sein de la mésophase SmA_d des A-CLITs. Cette visualisation illustre l'organisation complexe et ordonnée des sous-blocs moléculaires au sein de l'organisation supramoléculaire lamellaire de ces A-CLITs.

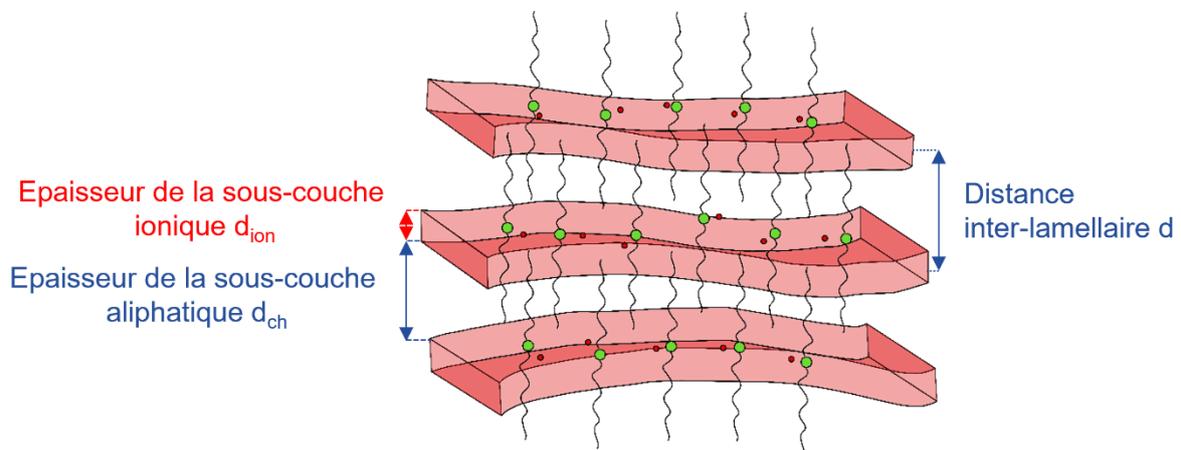


Figure 52 : Représentation schématique de l'organisation lamellaire (mésophase SmA_d) d'épaisseur $d(=d_{001})$ des A-CLITs et de ses sous-couches ioniques d_{ion} et aliphatiques d_{ch} .

II.1.4 Conclusion sur le comportement mésomorphe : Effet de l'anion sur le confinement des A-CLITs

Confinement en fonction de la nature de l'anion. Le rapport entre l'épaisseur de la sous-couche ionique d_{ion} et les diamètres ioniques moyens permet d'approcher/estimer le nombre maximal d'anions pouvant théoriquement accommoder l'épaisseur de la sous-couche ionique. Ce rapport est noté C_{2D} . Il fournit une estimation du confinement ionique au sein des A-CLITs.

La **Figure 53** représente l'évolution du paramètre C_{2D} en fonction de la température. Il est en premier lieu à noter que le terme de confinement ionique est justifié puisque les anions ont un environnement proche, d'interactions électrostatiques au sein des sous-couches polaire, ayant une épaisseur moyenne de *ca.* 1 nm. Une première observation est que les anions I^- et Br^- présentent le confinement le moins marqué au sein des sous-couches anioniques et l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ présente le confinement de ses anions le plus marqué au sein de la sous-couche ionique. En conclusion, *le nombre théorique d'anions pouvant être contenus dans la direction transverse à la sous-couche (polaire) ionique est de trois anions au maximum dans le cas des CLITs à base d'anions halogénures sphériques et de deux anions au maximum pour celui à base d'anion de forme ovoïde.* Ces résultats soulignent ainsi que la nature spécifique de l'anion joue un rôle substantiel dans la structuration des sous-couches ioniques et aliphatiques.

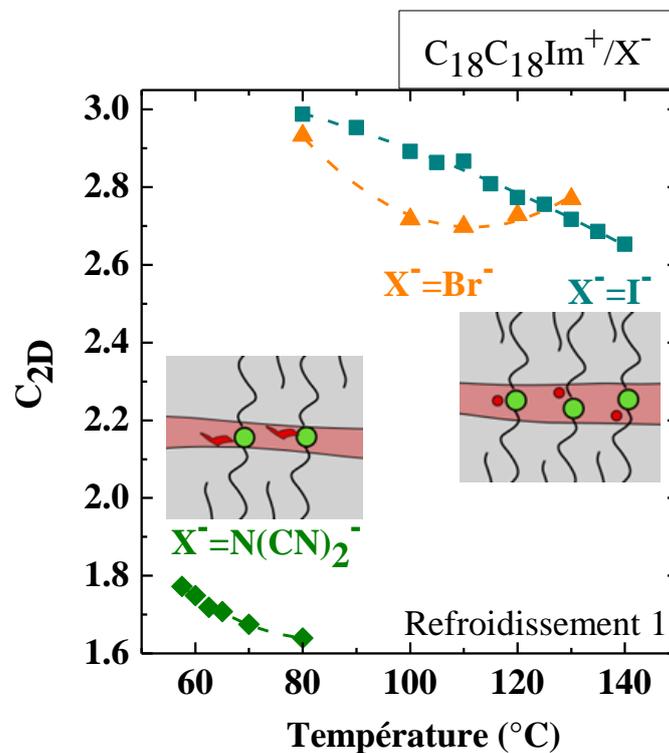


Figure 53 : Evolution du rapport C_{2D} (entre d_{ion} et le diamètre anionique) approximant le nombre d'anions pouvant théoriquement s'accommoder dans la direction transverse à la sous-couche ionique, en fonction de la température. Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur (donner une tendance) et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré. Les schémas insérés illustrent synoptiquement le nano-confinement au sein de la sous-couche (polaire) ionique SmA des anions $N(CN)_2^-$ (à gauche) et halogénures (Br^- , I^-) (à droite). Les formes circulaires en vert et en rouge représentent le groupement polaire phosphate du cation Im^+ et les anions halogénures Br^- et I^- , respectivement. Les formes ovoïdes (en rouge) représentent les anions $N(CN)_2^-$.

Ces conclusions fournissent également un socle pour explorer les corrélations entre la structure des A-CLITs et leurs propriétés de transport. Dans les sections qui suivent, nous approfondirons davantage ces résultats afin de mieux décrire leurs propriétés de transport ionique et d'en dégager des implications pour l'utilisation de ces A-CLITs en tant qu'électrolytes.

II.1.5 Propriétés de transport anionique des A-CLITs

Les propriétés de transport ionique des CLITs sont intrinsèquement liées à une combinaison complexe de facteurs mêlant composition chimique, autoassemblage dynamique et nanostructuration. Parmi ceux-ci, la nature du cation et de l'anion joue un rôle prépondérant, tout comme la viscosité de l'électrolyte et les interactions spécifiques se formant entre les ions au sein de la structure du cristal liquide (coordination *vs.* dissociation des ions)¹⁵⁶⁻¹⁵⁷⁻¹⁵⁸. L'architecture unique des CLITs permet un confinement ionique, caractéristique cruciale influençant directement le transport des ions. La mosaïcité dynamique (*liée à la coexistence de domaines mésomorphes ayant des orientations préférentielles différentes au sein d'une mésophase*), impacte également le transport ionique en influençant la manière dont les ions se déplacent à travers ces domaines. Dans cette multitude d'interactions et de propriétés, il est impératif de comprendre les liens entre chaque paramètre afin d'optimiser notre compréhension du transport ionique au sein des CLITs.

Selon la dimensionnalité de la mésophase du CLIT, celle-ci peut présenter une anisotropie plus ou moins marquée ou une absence d'anisotropie de ses propriétés de transport. Au sein d'une mésophase smectique, le transport ionique est anisotrope, de nature 2D, c'est-à-dire que ses propriétés de transport ionique varient de manière considérable d'une direction de mesure à l'autre (*perpendiculaire à celle-ci*). Pour cette raison, il convient d'effectuer des mesures de conductivité ionique selon deux directions de l'espace, afin de refléter de manière plus fidèles les propriétés de transport ionique dans les mésophases smectiques. L'ancrage des molécules vis à vis des électrodes influence fortement l'orientation des molécules de CLITs et la taille des domaines mésomorphes. Expérimentalement, l'anisotropie de conductivité ionique peut être sondée en mesurant les propriétés de transport par EIS, selon deux configurations de mesure.

Les diagrammes de Nyquist constituent une représentation graphique de la partie imaginaire de l'impédance $-Im(Z)$ en fonction de sa partie réelle $Re(Z)$. Après le choix d'un circuit équivalent ad hoc permettant de modéliser les données expérimentales, les valeurs de conductivité ionique (exprimées en $S \cdot cm^{-1}$) peuvent être calculées en utilisant la relation Eq10.

$$\sigma = \frac{e}{R \cdot S} \quad (Eq10)$$

Avec R la résistance de l'électrolyte extraite du diagramme de Nyquist (*mesurée en Ohm*), e représentant l'espace inter-électrodes (*l'espaceur utilisé étant en PTFE d'une épaisseur de 50 μm*) et S correspondant à la surface d'électrode englobant les lignes de champ électrique entre les deux électrodes (en cm^2). Des détails supplémentaires concernant cette technique expérimentale et les traitements de données sont données dans le Chapitre IV (*vide infra*).

$C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ (Mesures des propriétés de transport ionique en configuration Through-Plane (TP)). La première configuration (*transverse*), appelée "Through Plane" (TP) en Anglais, implique la mesure du courant électrique à travers la cellule de mesures selon une direction perpendiculaire à la surface des électrodes. Cette approche permet de sonder les caractéristiques de transport ionique dans l'épaisseur de cette cellule. En configuration TP, les mesures d'impédance ont été effectuées au sein de cellules symétriques, où l'électrolyte est disposé entre deux électrodes bloquantes (*pour les ions*) en or ou en ITO (*pour des cellules cristal liquide*).

La **Figure 54** illustre l'évolution des valeurs de conductivité (en $mS \cdot cm^{-1}$) pour les A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ et $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ en fonction de la température, ainsi que le diagramme de Nyquist de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ lors du premier refroidissement à 80 °C. L'ordre des valeurs de conductivité des CLITs

¹⁵⁶ MacFarlane, D. R., Forsyth, M., Izgorodina, E. I., Abbott, A. P., Annat, G., & Fraser, K. On the concept of ionicity in ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(25), 4962 (2009). <https://dx.doi.org/10.1039/b900201d>

¹⁵⁷ Ueno, K., Tokuda, H., & Watanabe, M., Ionicity in ionic liquids: Correlation with ionic structure and physicochemical properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(8), 1649 (2010). <https://dx.doi.org/10.1039/b921462n>

¹⁵⁸ Vila, J., Ginés, P., Pico, J. M., Franjo, C., Jiménez, E., Varela, L. M., & Cabeza, O. Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 242(2), 141-146 (2006). <https://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2006.01.022>

en fonction de la nature de l'anion suit la séquence suivante : $N(CN)_2^- > Br^- > I^-$. Ces mesures de conductivité ionique apportent des informations sur les propriétés de transport ionique des différents A-CLITs et mettent en évidence les variations des valeurs de conductivité en fonction de la nature de l'anion.

Sur cette même Figure, est présentée le diagramme de Nyquist de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 80 °C lors du premier refroidissement ainsi que son ajustement expérimental à l'aide de la modélisation par un circuit électrique équivalent. Les mesures montrent une valeur de résistance des câbles R_1 de 10^{-3} Ohm. Cette valeur est négligeable par rapport à la valeur de résistance R_2 correspondant à la résistance de l'électrolyte (*valeur de la capacité de l'ordre de 10^{-10} F*) et une valeur de paramètre n (*indicateur de l'homogénéité au sein du système*) proche de 0.95 (*très homogène*). La valeur de conductivité ainsi obtenue est de $4.4 \cdot 10^{-2}$ mS·cm⁻¹. L'existence d'une troisième valeur de résistance $R_3 = 3762$ Ohm, liée à la présence d'interfaces (inter-domaines) est mise en exergue sur le diagramme à des valeurs de fréquences moins importantes (entre 10^4 et 10^2 Hz). La valeur de conductivité σ_3 est égale à $1.3 \cdot 10^{-2}$ mS·cm⁻¹. Ces interfaces sont plus hétérogènes, avec une valeur d'indice n de 0.72. Le Tableau 13 regroupe les paramètres extraits des diagrammes de Nyquist de l'A-CLIT à 80 °C lors du premier refroidissement.

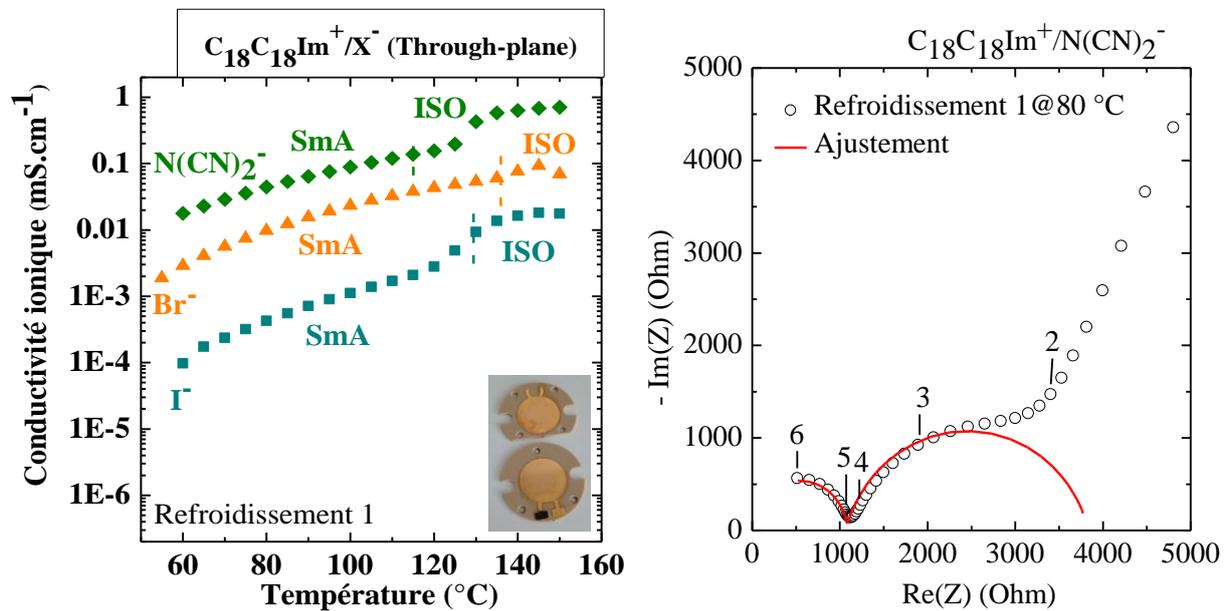


Figure 54 : Evolution de la conductivité ionique (en configuration TP) en fonction de la température des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ et $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (à gauche) et diagramme de Nyquist ajusté du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 80 °C lors du premier refroidissement. NB : Les chiffres représentent les décades en fréquence du point expérimental le plus proche (à droite).

R_1 (Ohm)	R_2 (Ohm)	Capacité 2 (F)	n_2	R_3 (Ohm)	Capacité 3 (F)	n_3
$1.2 \cdot 10^{-3}$	1073	$1.53 \cdot 10^{-10}$	1	2762	$8.05 \cdot 10^{-6}$	0.84

Tableau 13 : Paramètres extraits du diagramme de Nyquist de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 80 °C lors du premier refroidissement.

$C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ (Mesures des propriétés de transport ionique en configuration In-Plane (IP)). La seconde configuration est qualifiée de configuration "in-plane". Dans cette configuration IP, orthogonale à la configuration TP, les mesures sont effectuées dans le plan horizontal d'une cellule possédant des électrodes interdigitées. En effet, ces dernières sont positionnées à la surface des cellules, réalisant des mesures de transport parallèlement à leur surface. Les cellules de mesure utilisées pour ces essais sont des microdispositifs de type IDE-Pt (*InterDigitated Electrode-Platinum*). La distance inter-électrodes est de 10 micromètres (*cf. Chapitre IV : vide infra*). Les CLITs sont préalablement chauffés au-dessus de leur température de clarification sous vide primaire (Buchi) avant chaque mesure pour s'assurer d'une bonne mouillabilité aux interfaces avec les IDEs.

Les évolutions des valeurs de conductivité ionique sont représentées dans la **Figure 55** pour les A-CLITs étudiés. Les mesures révèlent des niveaux de conductivité relativement modestes aux températures élevées, se

répartissant comme suit : $1 \cdot 10^{-4} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{Br}^-$) $>$ $4.6 \cdot 10^{-5} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{N}(\text{CN})_2^-$) $>$ $3.7 \cdot 10^{-5} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{I}^-$) à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ et ces valeurs décroissent significativement à mesure que la température diminue, suivant la séquence : $4.8 \cdot 10^{-6} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{N}(\text{CN})_2^-$) $>$ $3.6 \cdot 10^{-6} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{Br}^-$) $>$ $3.6 \cdot 10^{-7} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{I}^-$) à $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

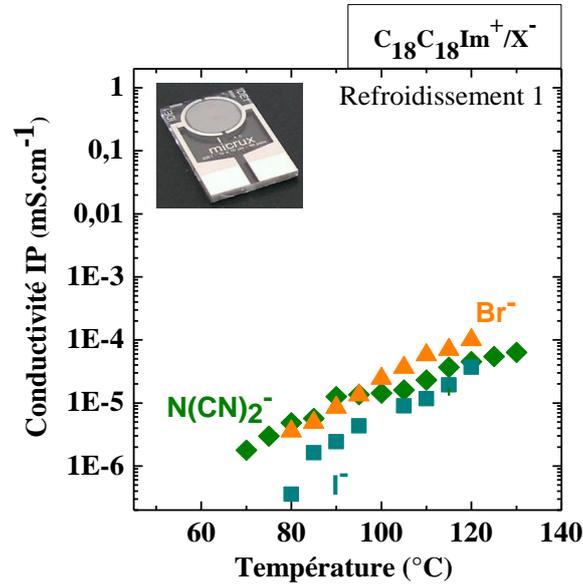


Figure 55 : Evolution de la conductivité ionique en configuration IP en fonction de la température des A-CLITs $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{Br}^-$, $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{I}^-$ et $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{N}(\text{CN})_2^-$.

$\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{X}^-$ (Anisotropie de conductivité ionique). A partir des résultats obtenus selon les deux types de configuration de mesure (TP vs. IP), il est possible d'accéder à l'anisotropie de conductivité ionique. L'anisotropie, dans ce contexte, se réfère à la différence de niveau de conductivité observée dans les propriétés de transport évaluées dans des directions perpendiculaires l'une à l'autre. L'anisotropie est exprimée sous forme d'un rapport entre les valeurs de conductivité en configurations TP vs. IP ($\sigma_{\text{TP}}/\sigma_{\text{IP}}$).

Cependant, pour conclure sur l'anisotropie, il faut s'assurer que l'alignement du CLIT soit homogène ou homéotrope et ce dans les deux configurations de cellules. Si l'alignement des CLITs dans ses deux configurations n'est pas identique, l'anisotropie de conductivité ionique serait impactée. Il est donc crucial de s'assurer et de confirmer l'alignement du CLIT dans les deux cellules pour conclure avec certitude sur l'existence d'une anisotropie des propriétés de transport ionique.

La **Figure 56** présente l'étude de l'évolution des valeurs d'anisotropie de conductivité ionique des A-CLITs. Il s'en dégage une hiérarchie claire entre les valeurs d'anisotropie et la nature de l'anion : $\text{N}(\text{CN})_2^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Par exemple, à une température de $115 \text{ }^\circ\text{C}$, la valeur d'anisotropie pour le CLIT de $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{N}(\text{CN})_2^-$ est considérablement plus élevée (~ 3749) que celles des CLITs de bromure (~ 537) et d'iodure (~ 163). Il a été montré que l'anion de dicyanamide était plus confiné que les anions halogénures dans les mésophases smectiques. Les interactions spécifiques entre les ions étant différentes pour chaque anion, l'anion de dicyanamide, étant plus encombrant et plus confiné, favorise un degré d'orientation plus élevé et donc une plus grande anisotropie du transport ionique par rapport aux anions plus petits comme les anions Br^- et I^- . En outre, ces valeurs d'anisotropie mesurées ($\sim 10^2$ à $\sim 10^4$) sont importantes en relation avec l'organisation.

Cette même Figure révèle une tendance de diminution de l'anisotropie avec la température (avec des pentes de : $-8.5 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ pour l'A-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{N}(\text{CN})_2^-$, et plus notablement, $-21.8 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ et $-23.4 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ respectivement pour les A-CLITs $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{I}^-$ et $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{Br}^-$ sur le même intervalle de température (de 120 à $80 \text{ }^\circ\text{C}$)). La réduction progressive de l'anisotropie avec l'augmentation de la température peut être interprétée comme une conséquence de la fluidification croissante des mésophases associée à une plus grande agitation thermique perturbant la structure ordonnée de la mésophase, les ions se déplacent alors de manière plus libre.

L'anisotropie tend alors à diminuer jusqu'à disparaître à des températures plus élevées, signalant l'achèvement de la transition vers la phase isotrope.

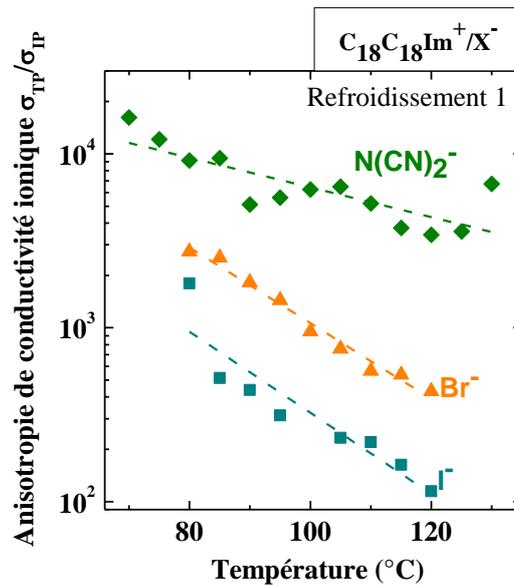


Figure 56 : Evolution de l'anisotropie de conductivité ionique (σ_{TP}/σ_{IP}) et ajustement expérimental des données en fonction de la température des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ et $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$. Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur (donner une tendance), et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions affines.

Ces résultats corroborent les observations microscopiques en POM, révélant l'alignement homogène des couches ioniques à la surface des électrodes (voir Figure 57).

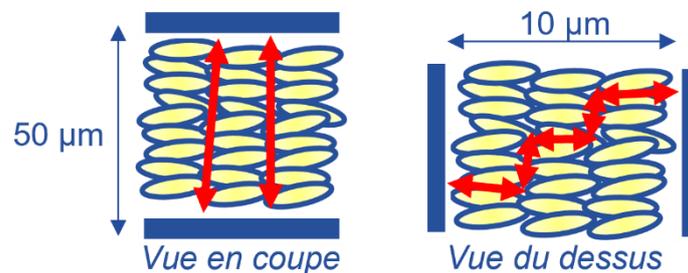


Figure 57 : Représentation schématique de l'alignement homogène des couches SmA_d à la surface des électrodes en or en configuration TP (vue en coupe) (à gauche) et en configuration IP pour les électrodes en Pt (vue du dessus) (à droite). Les flèches rouges représentent la diffusion des ions à travers la sous-couche ionique (à gauche) et la diffusion inter-lamellaire des ions en sus (à droite).

Au sein des mésophases SmA_d de ces A-CILTs, les ions diffusent préférentiellement dans les sous-couches ioniques, dans une orientation perpendiculaire aux électrodes (mécanisme de diffusion par "sauts" plus important en configuration TP), tandis que la diffusion parallèle aux couches se révèle réduite (le mécanisme de transport véhiculaire inter-lamellaire est majoritaire en configuration IP). Ce phénomène, expliqué par Cherian *et al.*⁷³, trouve son origine dans la diffusion des ions via des défauts, également désignés comme des "canaux de fuite", qui se forment au sein des sous-couches ioniques. L'augmentation du nombre de ces canaux de fuite accroît la facilité avec laquelle les ions peuvent échapper à leur diffusion 2D. Cette observation témoigne en faveur d'un transport ionique qui revêt une nature quasi-2D au sein des mésophases smectiques pour tenir compte de ces canaux de fuites.

$C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ (Coefficient d'autodiffusion obtenu par simulation). Les coefficients d'autodiffusion de cette série d'A-CLITs ont pu être calculés à partir de simulation "coarse-grained" par le partenaire LCH du projet ANR-CITADEL. La Figure 58 présente une boîte composée de 500 paires d'ion ayant servi aux simulations ainsi que l'évolution des coefficients d'autodiffusion du cation $C_{18}C_{18}Im^+$ et de l'anion $N(CN)_2^-$

entre 25 et 145 °C en fonction de la température. Ces résultats montrent que les coefficients d'autodiffusion du cation augmentent de $0.15 \cdot 10^{-5}$ à $1.00 \cdot 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ de 25 à 145 °C alors que ceux liés à la diffusion de l'anion évoluent de $0.73 \cdot 10^{-5}$ à $4.39 \cdot 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sur cette même plage de température. A 25 °C, les valeurs d'autodiffusion de l'anion sont 5 fois plus élevées que celles du cation et à 85 °C, celles-ci sont 4 fois plus élevées. **Ces simulations montrent donc que le processus de diffusion de l'anion est entre 4 à 5 fois plus important que celui du cation.** Ces évolutions corroborent avec les principes décrits dans le Chapitre I (*vide supra*) selon laquelle la diffusion au sein des A-CLITs est majoritairement anionique. Les évolutions des coefficients d'autodiffusion de l'anion et cation au sein de l'A-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{TFSI}^-$ en fonction de la température sont présentées dans le chapitre IV (*vide infra*).

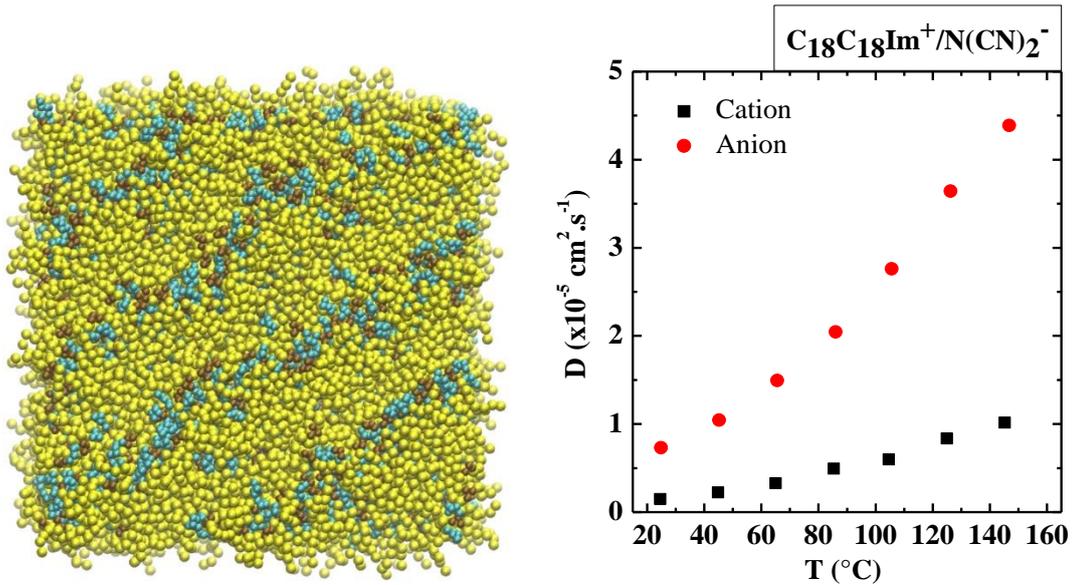


Figure 58 : Illustration d'une boîte de simulation "coarse-grained" composé de 500 paires d'ions (à gauche) et évolution des coefficients d'autodiffusion obtenus par simulation (à droite) de l'A-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{N}(\text{CN})_2^-$ en fonction de la température.

II.1.6 Corrélations structure-propriétés de transport anionique au sein des A-CLITs

La **Figure 59** présente la comparaison entre les évolutions du paramètre C_{2D} et des conductivités ioniques en configuration planaire (TP) en fonction de la conductivité des CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ avec $X^- = Br^-, I^-, N(CN)_2^-$. La modélisation du nano-confinement des porteurs de charges de cette famille de conducteurs anioniques a précédemment montré que le nombre théorique d'anions pouvant s'accommoder dans la direction transverse à la sous-couche (polaire) ionophile est de trois anions au maximum dans le cas des CLITs à base d'anions halogénures sphériques et de deux anions au maximum pour celui à base d'anions dicyanamide de forme ovoïde (présentant les valeurs de conductivités les plus importantes). Ces résultats mettent en lumière non seulement le rôle du rayon ionique et mais aussi de la forme du contre-ion sur le nano-confinement des porteurs de charge et leur transport.

De fait, la forme ovoïde (*configuration en V*) impose des contraintes importantes sur les degrés de liberté de mouvement de l'anion dicyanamide qui lui permet paradoxalement de diffuser plus rapidement que l'anion Br^- (les valeurs de σ sont d'un ordre de grandeur plus importantes) et l'anion I^- (les valeurs de σ sont de deux ordres de grandeurs plus importantes). On peut rationaliser cette situation via un mouvement plus dirigé (*anisotropie de conductivité ionique σ_{TP}/σ_{IP} mesurée plus importante*) des anions dicyanamide qui sont contraint d'emprunter le chemin le moins tortueux entre les deux électrodes (*bloquantes (pour les ions) dans la configuration de caractérisation par spectroscopie EIS*).

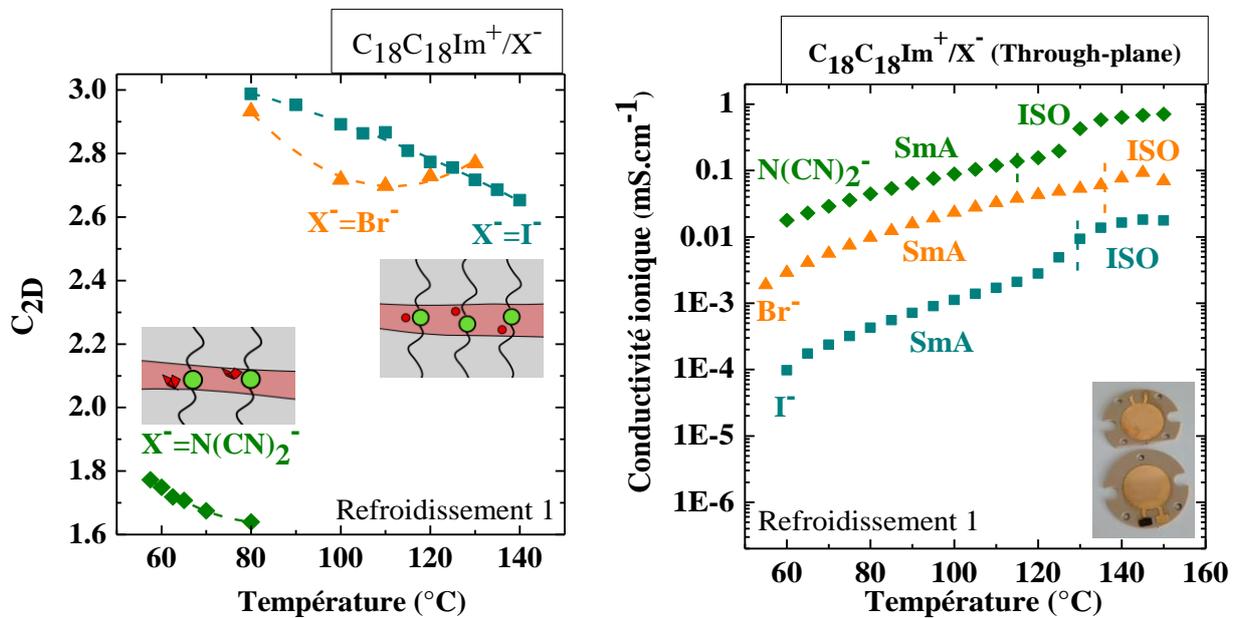


Figure 59 : Comparaison des évolutions du paramètre C_{2D} (à gauche) ainsi que de la conductivité ionique σ en configuration TP (à droite) en fonction de la température des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ et $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$. Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur (donner une tendance) et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré.

II.2 Cristaux Liquides Ioniques Thermotropes DHP⁻/X⁺

Dans la section précédente, des A-CLITs présentant des mésophases SmA_d (quasi-)2D ont été étudiés. Dans cette seconde section, l'étude des corrélations existantes entre architecture moléculaire, organisation supramoléculaire et propriétés de transport ionique porte sur une nouvelle catégorie de CLITs : des conducteurs cationiques (C-CLITs). Ils introduisent une ingénierie moléculaire différente aboutissant à des mésophases colonnaires (Col) et cubiques bicontinues (Cub_{bi}) offrant la possibilité d'explorer l'effet de dimensionnalité quasi-1D et 3D sur les propriétés de transport ionique de ses C-CLITs. La stratégie suivie est basée sur des travaux d'A. Skoulios *et coll.*^{166,159} Nous avons choisi en particulier des sels de di-*n*-hexadécylphosphate (DHP⁻/X⁺) dans lesquels l'anion DHP⁻ est associé avec des cations sodium (DHP⁻/Na⁺) et potassium (DHP⁻/K⁺).

II.2.1 Comportement thermique : Stabilité et transitions de phase des C-CLITs

DHP⁻/X⁺ (Stabilité thermique). Afin de mieux appréhender le comportement mésomorphe des C-CLITs, une première étape consiste à étudier la thermostabilité des CLITs à base de di-*n*-hexadécylphosphate (DHP⁻/X⁺) par ATG. Il est important de souligner que la dégradation thermique des CLITs est étroitement liée à la nature tant du cation que de l'anion. À titre d'exemple, des travaux menés par Tsunashima *et al.*¹⁶⁰ ont mis en évidence que les CLITs contenant des cations phosphonium présentent une stabilité thermique supérieure par rapport à leurs homologues ammoniums, contenant le même anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (TFSI).

La **Figure 60** présente les thermogrammes ATG des C-CLITs DHP⁻/Na⁺ et de DHP⁻/K⁺. Les résultats montrent que les températures de dégradation correspondant à une perte de masse de 5% (T_{5%}), sont de 244 °C pour le CLIT de Na⁺ et de 251 °C pour celui du cation de K⁺. En approfondissant l'analyse pour déterminer les températures de dégradation associées aux pertes de masse les plus significatives (*identifiées par les minima des dérivées de la perte de masse*), des valeurs de 351 °C pour le DHP⁻/Na⁺ et 367 °C pour le DHP⁻/K⁺ sont obtenus. L'ensemble de ces données est récapitulé dans le Tableau 14.

Ces observations montrent l'impact de l'effet de la nature du cation sur la thermostabilité de ces C-CLITs, avec une stabilité thermique accrue de 15 °C pour le C-CLIT associé à un cation de taille plus importante (K⁺) par rapport au cation Na⁺. Le volume plus important du cation K⁺ est lié à un encombrement stérique plus important, empêchant ou ralentissant certains mouvements ou transitions intermoléculaires, augmentant ainsi la stabilité thermique résultante du C-CLIT.

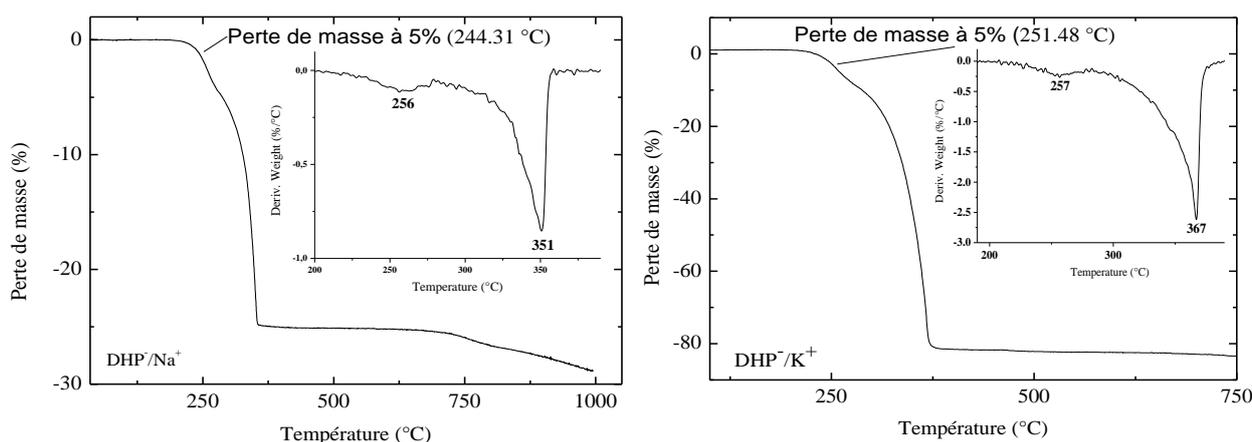


Figure 60 : Evolution de la masse en fonction de la température des C-CLITs DHP⁻/Na⁺ (à gauche) et DHP⁻/K⁺ (à droite) étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG).

¹⁵⁹ Tsiourvas, D., Kardassi, D., Paleos, C. M., Gehant, S., & Skoulios, A. Thermotropic liquid crystals from alkali metal dihexadecylphosphates. *Liquid Crystals*, 23(2), 269-274 (1997). <https://dx.doi.org/10.1080/026782997208541>

¹⁶⁰ Tsunashima, K., Niwa, E., Kodama, S., Sugiya, M., & Ono, Y. Thermal and Transport Properties of Ionic Liquids Based on Benzyl-Substituted Phosphonium Cations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(48), 15870-15874 (2009). <https://dx.doi.org/10.1021/jp908356c>

C-CLIT	T _{5%} (°C)	T _{deg} (°C)	T _{deg2} (°C)
DHP/Na ⁺	244	256	351
DHP/K ⁺	251	257	367

Tableau 14 : Températures de dégradation à 5% (T_{5%}) et températures de dégradation (T_{deg} et T_{deg2}) extraites de mesures d'analyse thermogravimétrique (ATG).

DHP/X⁺ (Transitions de phase). L'étude des propriétés thermiques des C-CLITs DHP/X⁺ est complétée par celle des transitions de phase réalisées par DSC. Les thermogrammes DSC obtenus lors du premier cycle de température sont présentés dans la Figure 61.

Lors de la première montée en température, le C-CLIT DHP/Na⁺ présente trois endothermes à des températures respectives de 50, 62 et 92 °C. Ces transitions sont accompagnées d'enthalpies de 14, 55 et 1 J·g⁻¹, respectivement. Les trois premiers endothermes correspondent respectivement à des températures de fusion et de transitions entre mésophases. Lors de la première descente en température, deux exothermes sont observés : le premier à 95 °C (avec une enthalpie de 0.7 J·g⁻¹), et le second à 52 °C (avec une enthalpie de 1.0 J·g⁻¹). Il est surprenant que cette transition soit associée une très faible énergie de transition, alors qu'elle correspond à une température de cristallisation. Ainsi, le C-CLIT DHP/Na⁺ semble posséder deux ou trois mésophases lors de la montée en température : l'un entre 50 et 62 °C, le second entre 62 et 92 °C et le dernier au-dessus de 92 °C. Cependant, pour confirmer l'existence de ces mésophases, des observations en POM sont nécessaires. Lors du cycle de refroidissement, le CLIT semble ne présente que deux transitions : la première au-dessus de 95 °C et la seconde entre 95 à 52 °C.

Dans le cas du C-CLIT DHP/K⁺, une analyse similaire révèle également trois endothermes lors de la première montée en température à des températures respectives de 61, 73 et 136 °C. Les deux premiers endothermes étant convolués, la somme de leurs enthalpies est mesurée à 103.8 J·g⁻¹, tandis que le troisième endotherme présente une très faible enthalpie de 0.3 J·g⁻¹. Il est probable que les températures de 61 et 73 °C correspondent à des transitions entre l'état cristallin et une première mésophase, ainsi qu'une transition entre première et une seconde mésophase, respectivement. La dernière température de transition observée à 136 °C, avec une très faible énergie de transition, pourrait être associée à la température de clarification. Lors de la descente en température, seule une mésophase semble persister dans la plage de température allant de 126 à 50 °C, avec des enthalpies de transition mesurées à 2.5 et 53.8 J·g⁻¹. La transition à 136 °C semble ainsi correspondre au passage de l'état isotrope à la mésophase, tandis qu'à 50 °C, la transition indique le retour de la mésophase à l'état cristallin, dans l'hypothèse de l'existence d'une mésophase.

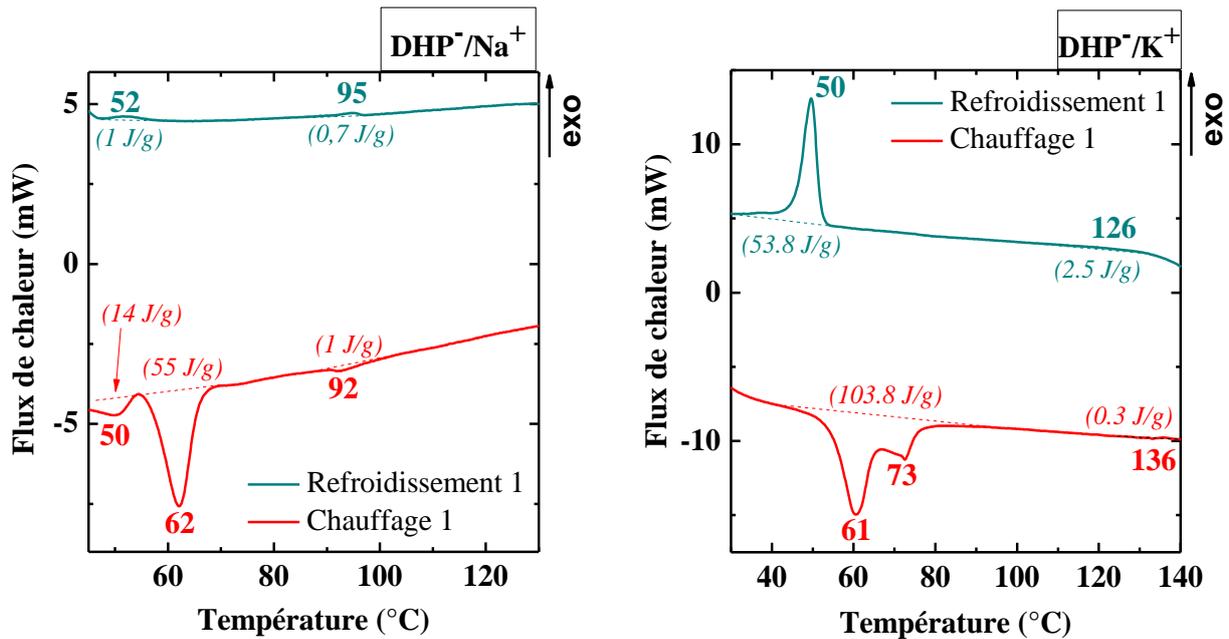


Figure 61 : Thermogrammes DSC des C-CLITs DHP⁻/Na⁺ (à gauche) et DHP⁻/K⁺ (à droite).

II.2.2 Propriétés optiques des mésophases formées par les C-CLITs

DHP⁻/X⁺ (Présence et nature des mésophases). L'étude des propriétés optiques des mésophases des CLITs DHP⁻/X⁺ constitue une seconde étape cruciale pour identifier, par la présence ou l'absence de biréfringence, la présence ou absence de mésophases ainsi que leur nature.

La **Figure 62** présente les clichés POM des C-CLITs DHP⁻/Na⁺ et DHP⁻/K⁺ dans leur mésophase lors du cycle de refroidissement depuis leur état isotrope. Ces C-CLITs sont des fluides relativement visqueux. Le C-CLIT DHP⁻/Na⁺ révèle une texture biréfringente à 100 °C lors de ce cycle de refroidissement. En ce qui concerne le C-CLIT contenant le cation le plus volumineux (DHP⁻/K⁺), une texture en forme de bâtonnets se forme à 100 °C lors de ce cycle de refroidissement, indiquant la présence potentielle d'une mésophase colonnaire hexagonale (Col_{hex}). Pour confirmer cette hypothèse, des études complémentaires par diffusion des rayons X aux petits/grands angles (SAXS/WAXS) sont présentées dans la partie II.2.3 (*vide infra*).

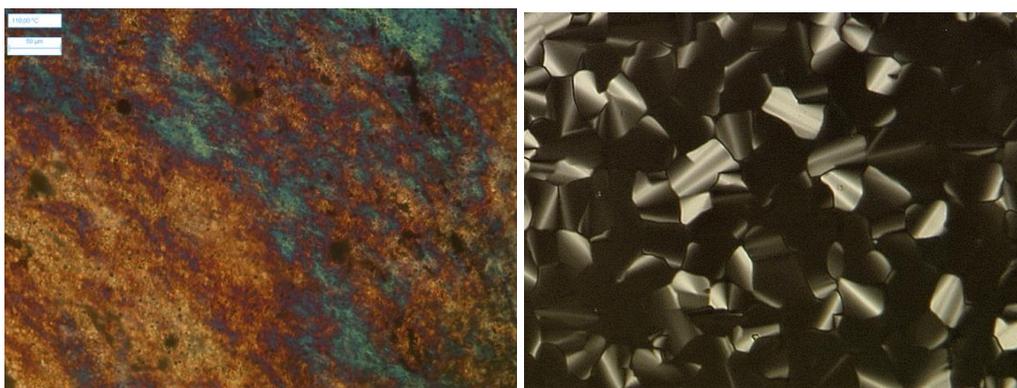


Figure 62 : Clichés POM à 100 °C lors du cycle de refroidissement depuis l'état isotrope de la texture biréfringente formée par le C-CLIT à base de DHP⁻/Na⁺ (à gauche) et de la texture de bâtonnets formée par le C-CLIT DHP⁻/K⁺ (à droite).

II.2.3 Organisation supramoléculaire des mésophases formées par les C-CLITs

Organisation supramoléculaire des mésophases et mosaïcité dynamique au sein des domaines en fonction de la température. En complément des études des propriétés thermiques et optiques, celles portant sur l'organisation supramoléculaire de la série des C-CLITs à base de DHP⁻/X⁺ sont présentées dans cette section. Cette étude est cruciale pour une compréhension approfondie de l'agencement supramoléculaire des C-

CLITs dans leurs mésophases. La technique expérimentale mise en œuvre est la diffusion des rayons X aux petits et grands angles (SAXS/WAXS).

DHP⁻/Na⁺ (Première montée en température). La Figure 63 regroupe les profils 1D de diffusion du C-CLIT DHP⁻/Na⁺ à deux températures différentes, 60 et 90 °C, lors du premier cycle de montée en température. Ce C-CLIT présente une série de plans de réflexions de Bragg aux faibles valeurs du vecteur de diffusion q suivant la progression q_n/q^* de $1:\sqrt{2}:2:3:\sqrt{18}:5$, sur une plage de température de 30 à 75 °C lors du premier cycle de montée en température. Sur la plage de température de 90 à 105 °C, la superposition de deux séries de rapports de réflexion est identifiée. Le premier ensemble présente un ratio q_n/q^* $\sqrt{6}:\sqrt{8}:\sqrt{14}:\sqrt{16}:\sqrt{20}:\sqrt{22}:\sqrt{24}:\sqrt{26}:\sqrt{38}$, tandis que le second ensemble adopte le ratio $1:\sqrt{3}:2$. Ces deux séries de plans de réflexion sont associées à un halo diffus aux grands angles (de 4.66 à 4.70 Å entre 90 et 105 °C, respectivement) correspondant aux distances caractéristiques moyennes entre chaînes n -alkyles fondues.

La première série mentionnée est liée à la signature d'une mésophase dont les plans de réflexions possèdent les indices de Miller suivants : (211), (220), (321), (400), (420), (332), (422), (431), (532)/(611). Selon la littérature^{161,163}, ces indices correspondent à une mésophase cubique bicontinue (Cub_{bi}(Ia3d)). La seconde série indique la présence d'une mésophase colonnaire hexagonale (Col_{hex}).

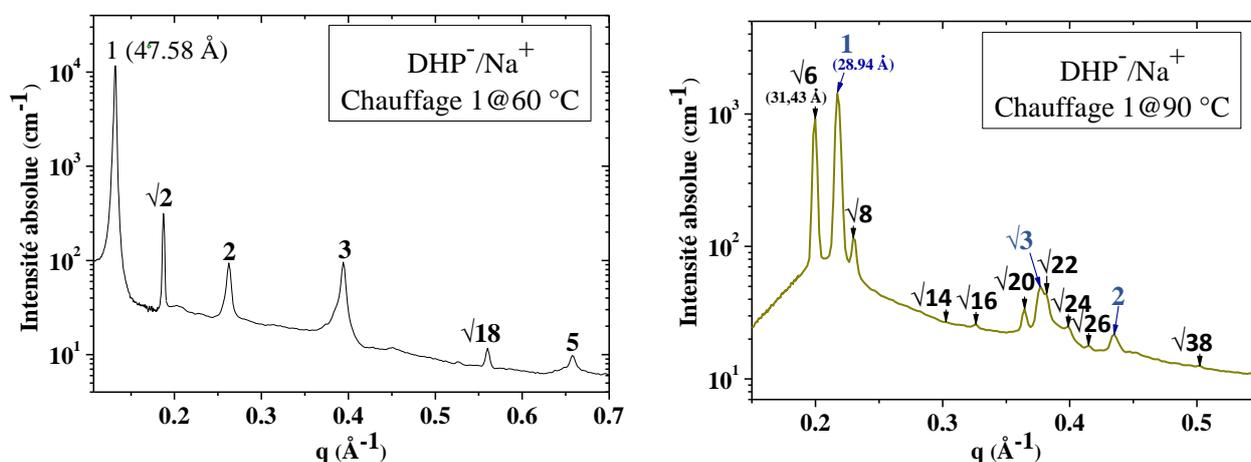


Figure 63 : Profils 1D de diffusion SAXS/WAXS du C-CLIT DHP⁻/Na⁺ lors du premier cycle de chauffage à 60 °C (à gauche) et à 90 °C (à droite).

Malgré les preuves fournies par un certain nombre d'études expérimentales sur les mésophases cubiques, se basant principalement sur des analyses par technique de rayons X, ces éléments ne suffisent pas à attribuer de manière définitive la structure bicontinue observée³⁸. Néanmoins, des analyses comparatives avec les séquences de phases formées dans les systèmes lyotropes (comme discuté dans la section 1.2.1.A du Chapitre I) permettent de donner une interprétation cohérente de l'organisation supramoléculaire. Cette interprétation s'appuie sur le modèle d'une surface minimale bicontinue périodique infinie, souvent désignée par l'acronyme IPMS (pour "Infinite Periodic bicontinuous Minimal Surface" en Anglais).

Il est essentiel de noter que le modèle IPMS est basé sur le concept développé pour expliquer la formation des mésophases lyotropes, notamment des phases liquides cristallines formées par des systèmes amphiphiles en présence d'eau. En extrapolant cette idée, il a été démontré que ce modèle peut également être appliqué à la formation des mésophases de CLTs, en ajustant le rapport entre les parties polaires et apolaires (représenté par le ratio $R_{p/ap}$). Ce ratio est l'analogie du rapport entre les parties hydrophiles et lipophiles/hydrophobes pour les CLLs.

¹⁶¹ Prince, E. (Éd.). International Tables for Crystallography: Mathematical, physical and chemical tables: Vol. C (1^{re} éd.). International Union of Crystallography (2006). <https://dx.doi.org/10.1107/97809553602060000103>

Dans une étude menée par B. Donnio *et coll.*¹⁶², des analyses de diffusions des rayons X et de dilatométrie ont été réalisées sur des CLITs (*de complexes métalliques*) présentant des mésophases Cub_{bi} à basse température et ses mésophases Col_{hex} à haute température. Ces auteurs ont alors proposé un modèle (*illustré dans la Figure 64*) expliquant la transition entre ces deux phases. Lorsque la température diminue, les déformations des molécules de CLITs autour des axes des colonnes de la mésophase Col_{hex} deviennent plus prononcées, et la transition vers la mésophase Cub_{bi} se produit en dessous d'une valeur critique de température, étroitement liée au volume occupé par les chaînes aliphatiques.

L. Douce *et coll.*¹⁶³ ont mis en évidence ce phénomène lors de la première descente en température d'un CLIT et expliquent que la transition de la mésophase Col_{hex} à $Cub_{bi}(Ia3d)$ pendant le premier cycle de refroidissement est induite par une augmentation des phénomènes d'ondulations et d'interconnexions régulières des colonnes au fur et à mesure que la température du système diminue.

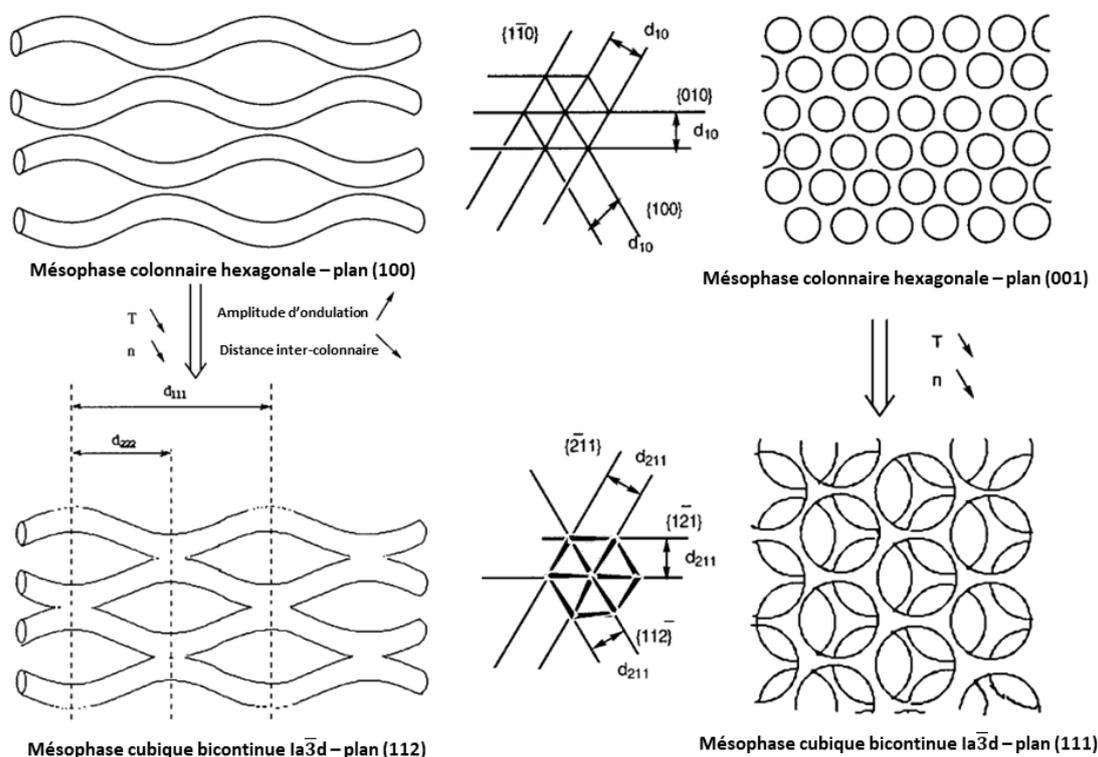


Figure 64 : B. Donnio *et ses coll.*¹⁶² ont proposé un modèle descriptif des phénomènes qui se produisent lors de la transition de phase entre une mésophase Col_{hex} (*formée à haute température*) et la mésophase $Cub_{bi}(Ia3d)$ (*formée à basse température*). Le schéma a été adapté.

En termes d'organisation supramoléculaire, la mésophase cubique bicontinue $Cub_{bi}(Ia3d)$ est constituée de deux réseaux 3D ramifiés et interpénétrés, de chiralité opposée. Ces deux réseaux sont séparés par une surface minimale périodique infinie de type G (*désignée IPMS pour "Infinite Periodic Minimal Surface" en anglais*). Chaque réseau est composé de 24 segments de canaux courts (*dans une cellule unitaire cubique*) reliés de manière coplanaire à diverses jonctions où trois segments se rencontrent. T. Kato *et coll.* ont élaboré une carte de densité électronique 3D mettant en évidence que pour deux C-CLITs de formes coniques associés aux anions

¹⁶² Donnio, B., Heinrich, B., Gulik-Krzywicki, T., Delacroix, H., Guillon, D., & Bruce, D. W., The Synthesis, Mesomorphism, and Characterization by X-ray Diffraction and Freeze-Fracture Electron Microscopy of Polycatenar Liquid Crystals of Silver(I) Showing Columnar and Cubic Mesophases. *Chemistry of Materials*, 9(12), 2951-2965 (1997). <https://dx.doi.org/10.1021/cm970300o>

¹⁶³ Dobbs, W., Heinrich, B., Bourgoigne, C., Donnio, B., Terazzi, E., Bonnet, M.-E., Stock, F., Erbacher, P., Bolcato-Bellemin, A.-L., & Douce, L., Mesomorphic Imidazolium Salts : New Vectors for Efficient siRNA Transfection. *Journal of the American Chemical Society*, 131(37), 13338-13346 (2009). <https://dx.doi.org/10.1021/ja903028f>

BF_4^- ou PF_6^- , les anions se localisent principalement au centre de ces canaux, à proximité des groupements cationiques polaires, ces canaux étant entourés par un agencement continu de chaînes aliphatiques¹⁶⁴.

Dans le cas du C-CLIT DHP^-/Na^+ , la coexistence d'une mésophase Cub_{bi} avec une mésophase Col_{hex} cesse entre 120 et 150 °C, seule la mésophase Col_{hex} est observée sur cette plage de température lors de la première montée en température. Les profils 1D de diffusion du C-CLIT à 120 et 150 °C lors de la première montée en température (**Figure 65**) montrent dans la région des faibles valeurs de q , des plans de réflexions d'indices de Miller (100), (110), (200) et (210) de distances caractéristiques $d_{100} = 32.05 \text{ \AA}$, $d_{110} = 18.55 \text{ \AA}$, $d_{200} = 16.10 \text{ \AA}$, $d_{210} = 12.17 \text{ \AA}$. Ces résultats montrent qu'au-delà de 120 °C, la mésophase Cub_{bi} (Ia3d) disparaît au profit d'une mésophase Col_{hex} . Il est ainsi ici remarquable de constater la coexistence de ces deux mésophases de dimensionnalités différentes (Col_{hex} , quasi-1D et Cub_{bi} (Ia3d), 3D) de 90 à 105 °C lors de la première montée en température qui résulte d'une cinétique favorable à cette observation.

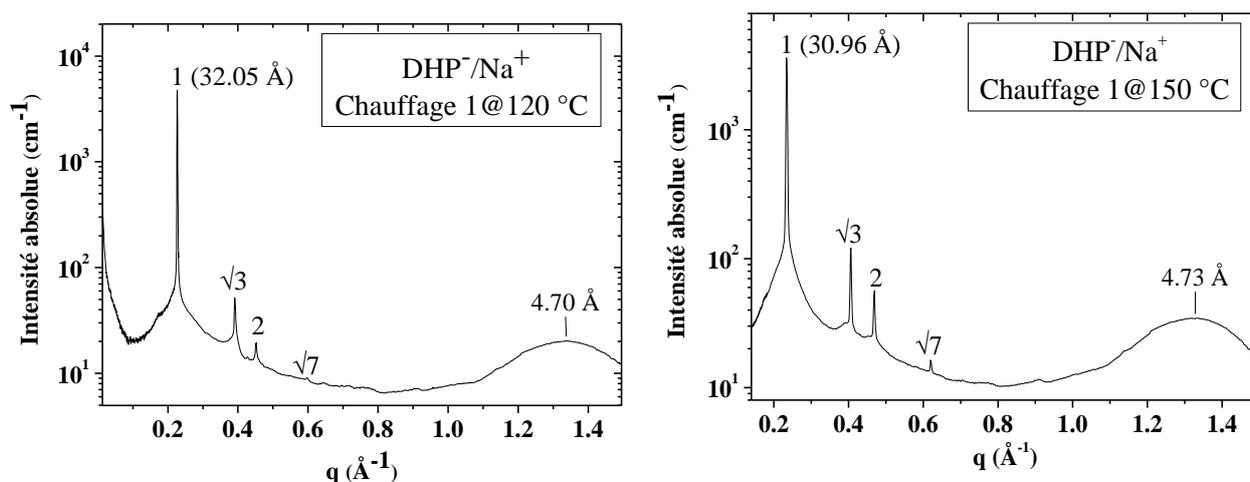


Figure 65 : Profils 1D de diffusion SAXS/WAXS du C-CLIT DHP^-/Na^+ lors du premier cycle de chauffe à 120 °C (à gauche) et à 150 °C (à droite).

Le tableau 15 regroupe l'ensemble des paramètres structuraux (*paramètre de maille colonnaire rectangulaire* (Col_{rec}), Col_{hex} et Cub_{bi} (a_{rec} , a_{hex} et a_{cub} , respectivement)) et les longueurs de corrélation ξ extraits des profils 1D de diffusion du C-CLIT DHP^-/Na^+ lors de la première montée en température.

T (°C)	Mésophase	a_{rec} (Å)	ξ (Å)		
30	Col_{rec}	55.64	2150.8		
45	Col_{rec}	55.43	1997.2		
60	Col_{rec}	55.05	1864.0		
75	Col_{rec}	54.76	2150.8		
	Mésophase	a_{hex} (Å)	ξ (Å)	a_{cub} (Å)	ξ (Å)
90	$\text{Col}_{\text{hex}}+\text{Cub}_{\text{bi}}$	33.34	1270.9	77.15	1553.3
105	$\text{Col}_{\text{hex}}+\text{Cub}_{\text{bi}}$	32.73	1331.4	69.14	2330.0
120	Col_{hex}	32.13	1471.6		
135	Col_{hex}	31.46	1553.3		
150	Col_{hex}	30.93	1511.4		

Tableau 15 : Paramètres structuraux (paramètre de maille Col_{rec} , Col_{hex} et Cub_{bi} (a_{rec} , a_{hex} et a_{cub} , respectivement)) et longueurs de corrélation ξ extraits des profils 1D de diffusion (*SAXS/WAXS en configuration de transmission*) du C-CLIT DHP^-/Na^+ lors de la première montée en température de l'échantillon.

¹⁶⁴ Ichikawa, T., Yoshio, M., Hamasaki, A., Taguchi, S., Liu, F., Zeng, X., Ungar, G., Ohno, H., & Kato, T. Induction of Thermotropic Bicontinuous Cubic Phases in Liquid-Crystalline Ammonium and Phosphonium Salts. *Journal of the American Chemical Society*, 134(5), 2634-2643 (2012). <https://dx.doi.org/10.1021/ja209010m>

DHP⁻/Na⁺ (Première descente en température). Dans cette section, le comportement mésomorphe du C-CLIT DHP⁻/Na⁺ lors du cycle de refroidissement en température est étudié. La **Figure 66** présente les profils 1D de diffusion de ce C-CLIT à 90 et 110 °C. La mésophase Cub_{bi}(Ia3d) n'est plus observée lors de cette phase de refroidissement, entraînant la qualification de monotrope pour cette mésophase Cub_{bi}(Ia3d) qui se distingue ainsi des mésophases énantiotropes émergents indépendamment de la direction de cyclage en température. Entre 60 et 150 °C, les plans de réflexions présentent des progressions q_n/q^* de $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}$ correspondant à une mésophase Col_{hex}.

De plus, l'absence de réflexions nettes de faible intensité en examinant la région des grands angles (à $q \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$) des valeurs du module du vecteur de diffusion q suggère un empilement irrégulier des colonnes dans cette mésophase. Cette organisation supramoléculaire dans la disposition des colonnes est qualifiée de "désordonnée" (Col_{hex-d}).

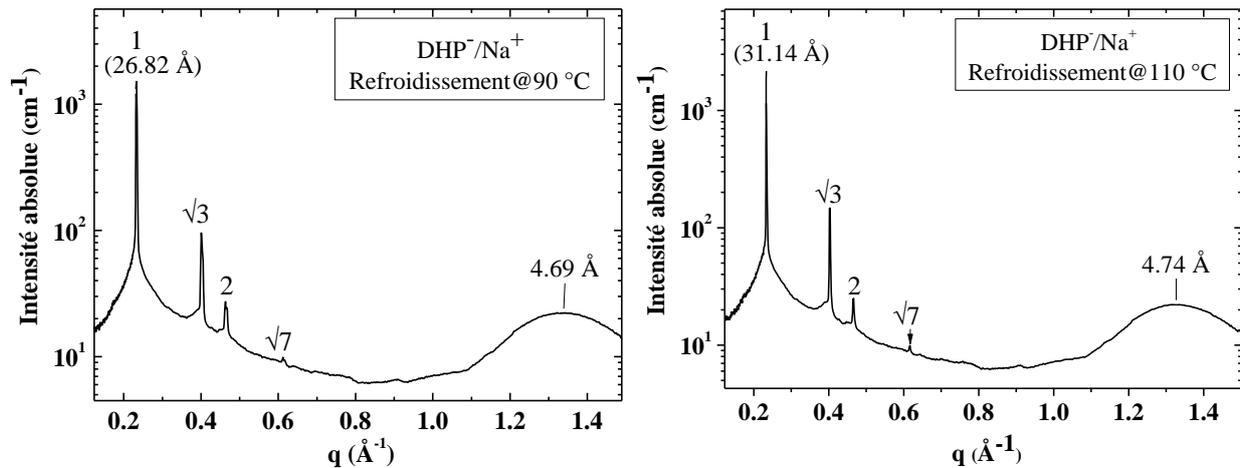


Figure 66 : Profils 1D de diffusion SAXS/WAXS du C-CLIT DHP⁻/Na⁺ lors du premier cycle refroidissement à 90 et 110 °C.

Sur cette plage de température, une analyse expérimentale ajustée par une seule distribution gaussienne a été appliquée au premier plan de réflexion d_{001} (Col_{hex}) du profil de diffusion. Aucun épaulement ni contribution supplémentaire n'a été observé, comme représenté sur la **Figure 67**. L'ajustement permet d'obtenir la valeur maximale du module du vecteur de diffusion $q = 0.233 \text{ \AA}^{-1}$, correspondant à une valeur de paramètre de maille colonnaire hexagonal $a_{\text{hex}} = 31.14 \text{ \AA}$.

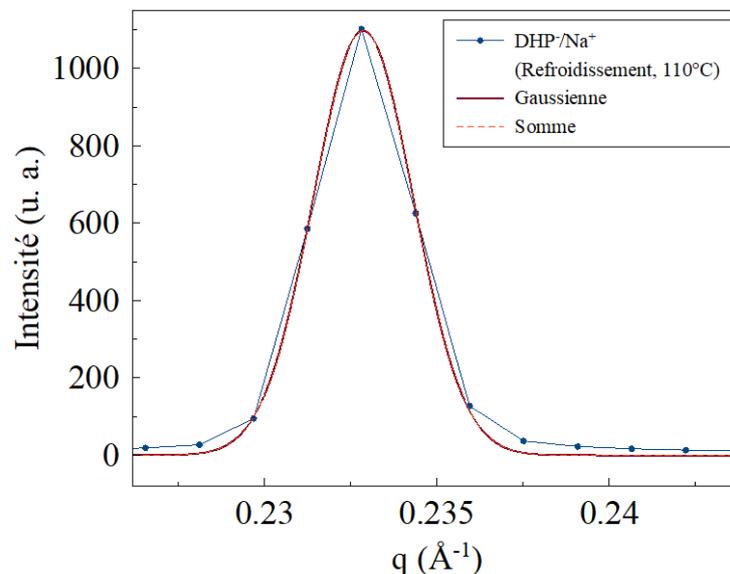


Figure 67 : Ajustement expérimental du profil 1D de diffusion SAXS/WAXS du C-CLIT DHP⁻/Na⁺ lors du premier cycle de chauffage à 110 °C.

Les paramètres structuraux extraits des profils 1D de diffusion (*paramètre de maille colonnaire hexagonale* a_{hex} , *longueur de corrélation* ξ et *du nombre de colonne par domaine* ξ/a_{hex}) pour le C-CLIT DHP⁻/Na⁺ sont regroupés dans le Tableau 16.

T (°C)	Mésophase	a_{hex} (Å)	ξ (Å)	ξ/a_{hex} (Å)
150	Col _{hex}	30.93	1511.4	~ 49
140	Col _{hex}	30.98	1644.7	~ 53
130	Col _{hex}	31.02	1747.5	~ 56
120	Col _{hex}	31.08	1553.3	~ 51
110	Col _{hex}	31.14	1629.3	~ 52
100	Col _{hex}	31.15	1327.6	~ 43
90	Col _{hex}	31.23	1303.5	~ 42
80	Col _{hex}	31.43	1412.1	~ 45
70	Col _{hex}	31.64	1479.4	~ 47
60	Col _{hex}	31.84	1758.5	~ 55

Tableau 16 : Paramètres structuraux (paramètre de maille colonnaire hexagonale a_{hex} , longueur de corrélation ξ et du nombre de colonne par domaine ξ/a_{hex}) extraits des profils 1D de diffusion (SAXS/WAXS en configuration transmission) du C-CLIT DHP⁻/Na⁺ lors de la première descente en température de l'échantillon.

DHP⁻/K⁺ (Première montée en température). L'étude de l'organisation supramoléculaire du second C-CLIT de la série (DHP⁻/K⁺) est étudié dans la suite de cette section. La **Figure 68** illustre le profil 1D de diffusion du C-CLIT DHP⁻/K⁺ lors du premier cycle de montée en température à 105°C. A cette température, de manière similaire au CLIT DHP⁻/Na⁺, les profils 1D de diffusion du C-CLIT DHP⁻/K⁺ révèlent des plans de réflexions de Bragg aux faibles valeurs du module du vecteur de diffusion q suivant la progression q_n/q^* de $\sqrt{6}:\sqrt{8}:\sqrt{14}:\sqrt{16}:\sqrt{20}:\sqrt{22}:\sqrt{24}:\sqrt{26}:\sqrt{38}:\sqrt{48}:\sqrt{50}$ liée à la présence de la mésophase Cub_{bi}(Ia3d). Ces réflexions coexistent aux mêmes températures qu'une autre série de plans de réflexions de Bragg (aux suivant la progression q_n/q^* de 1: $\sqrt{3}$:2:3) liée à la présence de la mésophase Col_{hex}. Ces observations indiquent ainsi la coexistence de deux mésophases sur cet intervalle de température, de manière similaire au précédent C-CLIT DHP⁻/Na⁺.

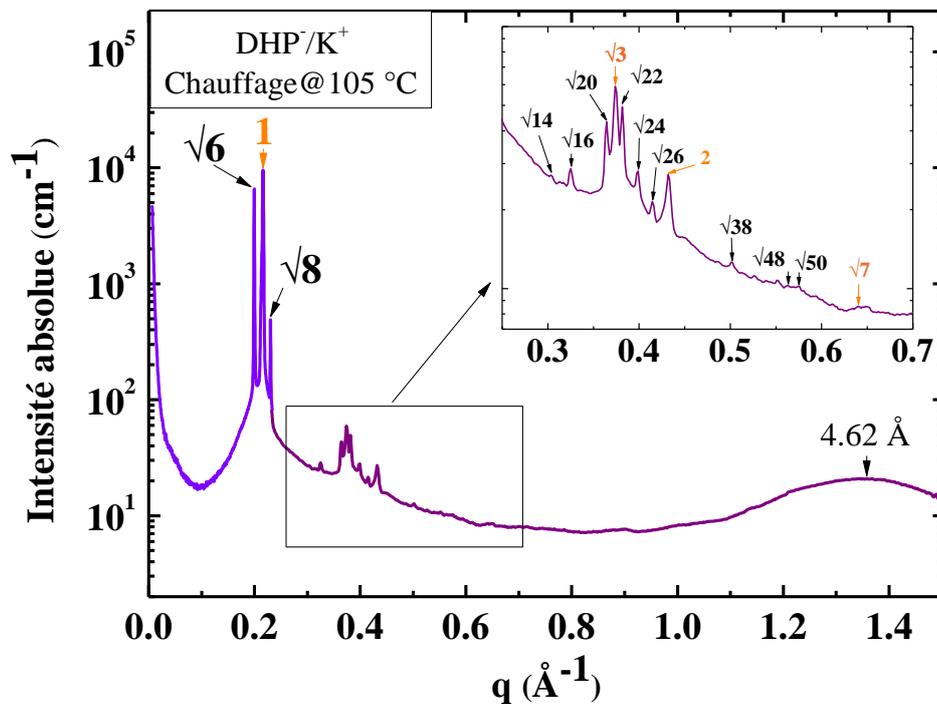


Figure 68 : Profil 1D de diffusion SAXS/WAXS du C-CLIT DHP⁻/K⁺ dans la mésophase Cub_{bi}(Ia3d) et Col_{hex} lors du premier cycle de montée en température à 105 °C.

La **Figure 69** présente les ajustements expérimentaux effectués dans la région des faibles valeurs du module de diffusion q du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 105 °C lors du premier cycle de montée en température. Grâce à des ajustements recourant à des fonctions gaussiennes, les valeurs au maximum et les largeurs à mi-hauteurs ont pu être extraites.

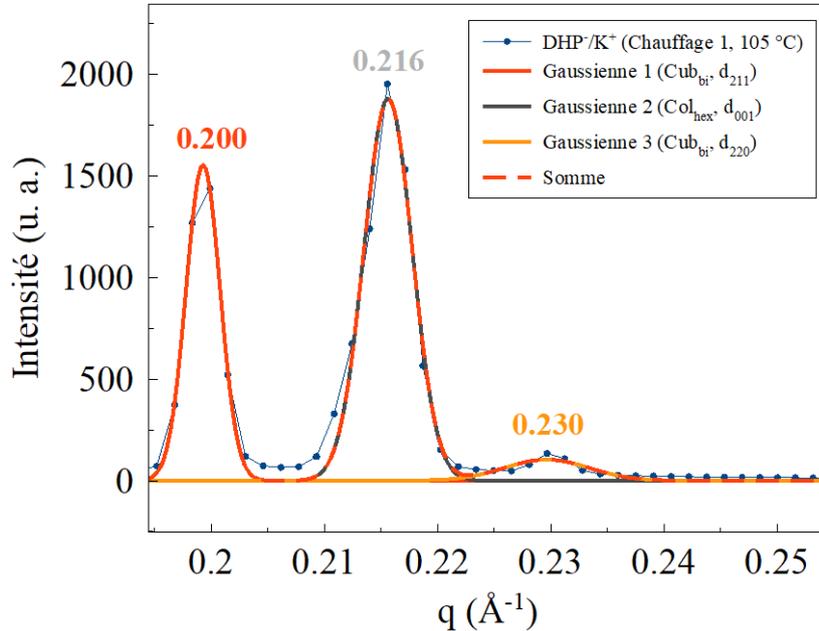


Figure 69 : Profil 1D de diffusion SAXS/WAXS du C-CLIT DHP⁻/K⁺ dans la mésophase Cub_{bi} (Ia3d) et Col_{hex} lors du premier cycle de montée en température à 105 °C.

Le Tableau 17 regroupe les valeurs du module du vecteur de diffusion q (en \AA^{-1}) des réflexions associées à la mésophase Cub_{bi} (Ia3d) de 90 à 120 °C.

	Indices de Miller	211	220	321	400	420	332	422	431	532/611	444	543
	Ratio	$\sqrt{6}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{14}$	$\sqrt{16}$	$\sqrt{20}$	$\sqrt{22}$	$\sqrt{24}$	$\sqrt{26}$	$\sqrt{38}$	$\sqrt{48}$	$\sqrt{50}$
90 °C	Cub_{bi}	0.19552	0.22608	0.29861	0.31898	0.35658	0.37382	0.39105	0.40672	0.49132	0.55243	0.5634
105 °C	Cub_{bi}	0.19964	0.23049	0.30331	0.32525	0.36442	0.38165	0.39889	0.41455	0.50073	0.5634	0.57436
120 °C	Cub_{bi}	0.20258	0.23372	0.30958	0.32995	0.37068	0.38792	0.40515	0.42082	0.51013	0.5728	0.58376

Tableau 17 : Réflexions extraites des profils 1D de diffusion de la mésophase cubique bicontinue Cub_{bi} (Ia3d), du C-CLIT DHP⁻/K⁺ formée lors du premier cycle de montée en température à 90, 105 et 120 °C.

Sur la **Figure 70** est présenté le profil 1D de diffusion du C-CLITs DHP⁻/K⁺ à 135 °C lors de la première montée en température. A cette température, le profil de diffusion 1D du C-CLIT montre dans la région des faibles valeurs de q , des plans de réflexions d'indices de Miller (100), (110), (200) et (210) dont les distances caractéristiques sont $d_{100} = 32.70 \text{ \AA}$, $d_{110} = 18.85 \text{ \AA}$, $d_{200} = 16.33 \text{ \AA}$ et $d_{210} = 12.34 \text{ \AA}$. Ces résultats montrent qu'au-delà de 135 °C, la mésophase Cub_{bi} (Ia3d) disparaît au profit d'une mésophase Col_{hex} pour ce C-CLIT.

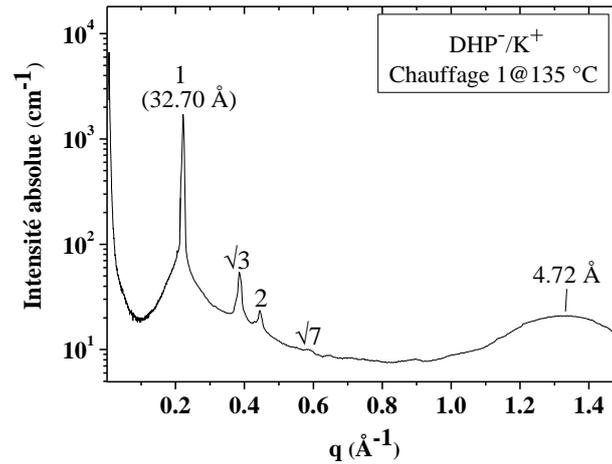


Figure 70 : Profil 1D de diffusion lors de la première montée en température du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 135 °C dans la mésophase Col_{hex}.

DHP⁻/K⁺ (Première descente en température). La Figure 71 présente les profils 1D de diffusion pour le C-CLIT DHP⁻/K⁺ lors du premier cycle de descente en température à 100 °C. Il est observé sur ce profil 1D de diffusion la présence suivant la progression q_n/q^* de $1:\sqrt{3}:2$ correspondant à la signature d'une mésophase Col_{hex}. Cette mésophase est observée de 70 à 180 °C lors de ce cycle de descente en température.

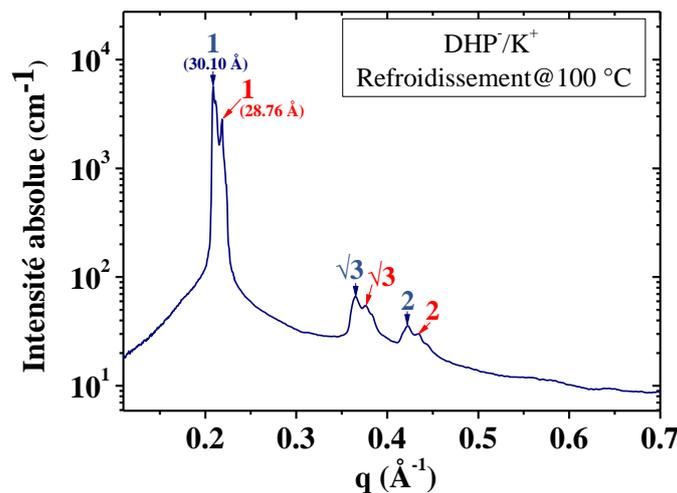


Figure 71 : Profils 1D de diffusion SAXS/WAXS du C-CLIT DHP⁻/K⁺ du premier cycle de refroidissement à 100 °C (droite).

Le Tableau 18 regroupe l'ensemble des paramètres structuraux (*paramètre de maille colonnaire hexagonale* a_{hex} , *longueur de corrélation* ξ et *nombre de colonnes par domaine* ξ/a_{hex}) du C-CLIT DHP⁻/K⁺ obtenus expérimentalement lors du premier cycle de refroidissement.

T (°C)	Mésophase	a_{hex} (Å)	ξ (Å)	ξ/a_{hex} (Å)
150	Col _{hex}	32.25	851.8	~ 26
140	Col _{hex}	32.99	522.5	~ 16
130	Col _{hex}	33.08	517.8	~ 16
120	Col _{hex}	33.33	388.3	~ 12
110	Col _{hex}	33.53	443.8	~ 13
100	Col _{hex}	33.57	559.2	~ 17
90	Col _{hex}	33.43	621.3	~ 19
80	Col _{hex}	33.60	594.9	~ 18
70	Col _{hex}	33.82	682.0	~ 20

Tableau 18 : Paramètres structuraux extraits des profils 1D de diffusion (SAXS/WAXS en configuration transmission) du C-CLIT DHP⁻/K⁺ lors de la première descente en température.

DHP⁻/Na⁺ vs. DHP⁻/K⁺ (Première montée en température/mésophase Cub_{bi}). Lors de la première montée en température, il a été montré que les deux C-CLITs présentent une mésophase Cub_{bi}(Ia3d) monotrope (*entre 90 et 105 °C pour le DHP⁻/Na⁺ et entre 90 et 120 °C pour le DHP⁻/K⁺*). Dans une mésophase Cub_{bi}, le paramètre de maille d'une structure cubique bicontinue présentant une symétrie de type Ia3d se calcule à l'aide de l'Equation Eq11¹⁶⁵.

$$a_{Cub}(Ia\bar{3}d) = d_{211}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \sqrt{6}d_{211} = \frac{2\pi\sqrt{6}}{q_{211}} \quad (Eq11)$$

Avec d_{211} la distance caractéristique du plan de réflexion d'indice de Miller (211) dans le profil 1D de diffusion. Le paramètre q_{211} correspond au module du vecteur de diffusion q associé à la réflexion (211).

La **Figure 72** présente l'évolution de ce paramètre a_{Cub} des deux C-CLITs en fonction de la température. Il est observé que les valeurs des paramètres de maille Cub_{bi}(Ia3d) diminuent pour les deux types de C-CLITs étudiés à mesure que la température augmente. Dans le cas spécifique du C-CLIT DHP⁻/K⁺, ces résultats rejoignent et confirment les observations précédentes réalisées par A. Skoulios *et coll.*¹²⁸⁻¹²⁹. Dans leurs travaux, une diminution du paramètre de maille Cub_{bi}(Ia3d) du sel de di-*n*-hexadecylphosphate de potassium avec l'augmentation de la température avait également été observée.

Cette diminution du paramètre de maille Cub_{bi}(Ia3d) avec l'augmentation de la température est due à l'équilibre entre les interactions ioniques et les interactions de van der Waals. Les interactions de van der Waals prédominent à basse température et au fur et à mesure que la température augmente, les interactions ioniques gagnent en ampleur et s'étendent au sein du système. Ce phénomène conduit à une contraction globale, réduisant ainsi les distances caractéristiques moyennes et les valeurs de paramètre de maille Cub_{bi}(Ia3d) diminuent.

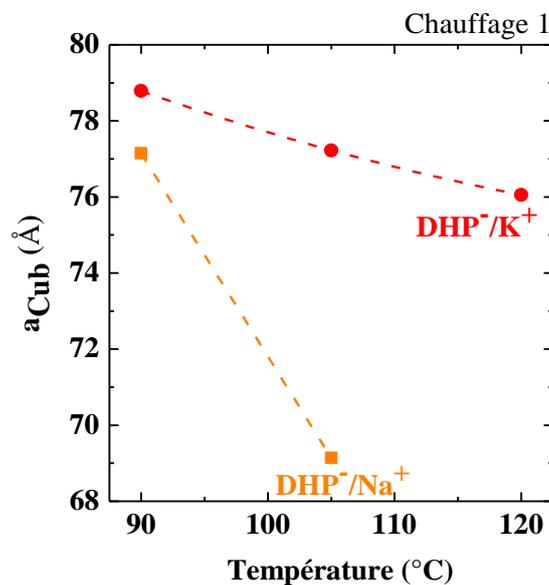


Figure 72 : Evolution du paramètre de maille cubique a_{Cub} en fonction de la température pour les C-CLITs DHP⁻/Na⁺ et DHP⁻/K⁺ lors de la première montée en température. Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur (donner une tendance) et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré.

¹⁶⁵ Jenni, S., Picci, G., Fornasier, M., Mamusa, M., Schmidt, J., Talmon, Y., Sour, A., Heitz, V., Murgia, S., & Caltagirone, C., Multifunctional cubic liquid crystalline nanoparticles for chemo- and photodynamic synergistic cancer therapy. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 19(5), 674-680 (2020). <https://dx.doi.org/10.1039/c9pp00449a>

La distance entre deux jonctions ternaires n'est pas strictement égale à la valeur conventionnelle de $\frac{a_{Cub}}{\sqrt{8}}$. Dans la réalité, les segments de colonnes ne sont pas rigoureusement juxtaposés bout-à-bout au niveau de ces jonctions. Au contraire, ces segments sont séparés par un espace vide composé de groupements polaires, introduisant une légère divergence par rapport à la distance théorique ($\sim 3 \text{ \AA}$)¹⁶⁶⁻¹⁶⁷⁻¹⁶⁸. Afin de quantifier et caractériser l'organisation spatiale de ces structures complexes, les valeurs du volume d'une unité cubique $V_{Cub} = a_{Cub}^3$ permet d'estimer le nombre total d'architectures moléculaires présent au sein d'une unité cubique à une température donnée, en utilisant l'Equation Eq12.

$$N_{Cub} \approx \frac{V_{Cub}}{V_{mol}} \quad (Eq12)$$

Les évolutions du volume d'une unité cubique V_{Cub} et du nombre total de molécules de C-CLITs par unité cubique en fonction de la température N_{Cub} sont représentées dans la **Figure 73**. Pour les deux C-CLITs, le volume V_{Cub} de l'unité cubique diminue à mesure que la température augmente, cette diminution étant plus marquée dans le cas du C-CLIT DHP⁻/Na⁺ que pour le C-CLIT DHP⁻/K⁺. Sur la plage de température de 90 à 105 °C, le volume V_{Cub} du DHP⁻/Na⁺ diminue de 459132 à 330515 Å³. Sur le même intervalle de température, le volume V_{Cub} du C-CLIT DHP⁻/K⁺ diminue également de 489047 à 460550 Å³. Entre 90 et 105 °C, le nombre de molécules de C-CLITs par unité cubique pour le DHP⁻/Na⁺ diminue en conséquence de 464 à 330. Dans le cas du C-CLIT DHP⁻/K⁺, ce nombre diminue de 480 à 447 molécules de C-CLITs.

Ces observations concordent avec les résultats obtenus dans la littérature et plus précisément avec ceux des travaux de B. Donnio *et al.*¹⁶² et de S. Kutsumizu *et al.*,¹⁶⁹. Ces auteurs expliquent le lien entre ces deux phénomènes. La contraction du volume de la cellule cubique unitaire avec l'augmentation de la température est contrebalancée par la diminution du nombre de molécules de C-CLITs à l'intérieur du cube. Bien que le volume moléculaire global augmente avec la température, ce phénomène de contraction du volume de la maille cubique est attribué aux différences de coefficients de dilatation thermique entre les chaînes *n*-alkyles et les parties polaires des molécules de C-CLITs¹⁶⁹.

¹⁶⁶ Paleos, C. M., Kardassi, D., Tsiourvas, D., & Skoulios, A. Cubic and columnar thermotropic mesophases of potassium dialkylphosphate salts. *Liquid Crystals*, 25(2), 267-275 (1998). <https://dx.doi.org/10.1080/026782998206425>

¹⁶⁷ Luzzati, V., & Spert, P. A., Polymorphism of Lipids. *Nature*, 215(5102), 701-704 (1967). <https://dx.doi.org/10.1038/215701a0>

¹⁶⁸ Kutsumizu, S., Recent Progress in the Synthesis and Structural Clarification of Thermotropic Cubic Phases. *Israel Journal of Chemistry*, 52(10), 844-853 (2012). <https://dx.doi.org/10.1002/ijch.201200032>

¹⁶⁹ Kutsumizu, S., Yamada, M., Yano, S., Tadano, K., Nojima, S., & Yamaguchi, T., Cubic Phases of 4'-n-docosyloxy-3'-nitrobiphenyl-4-carboxylic Acid (ANBC-22). *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 412(1), 49-58 (2004). <https://dx.doi.org/10.1080/15421400490431183>

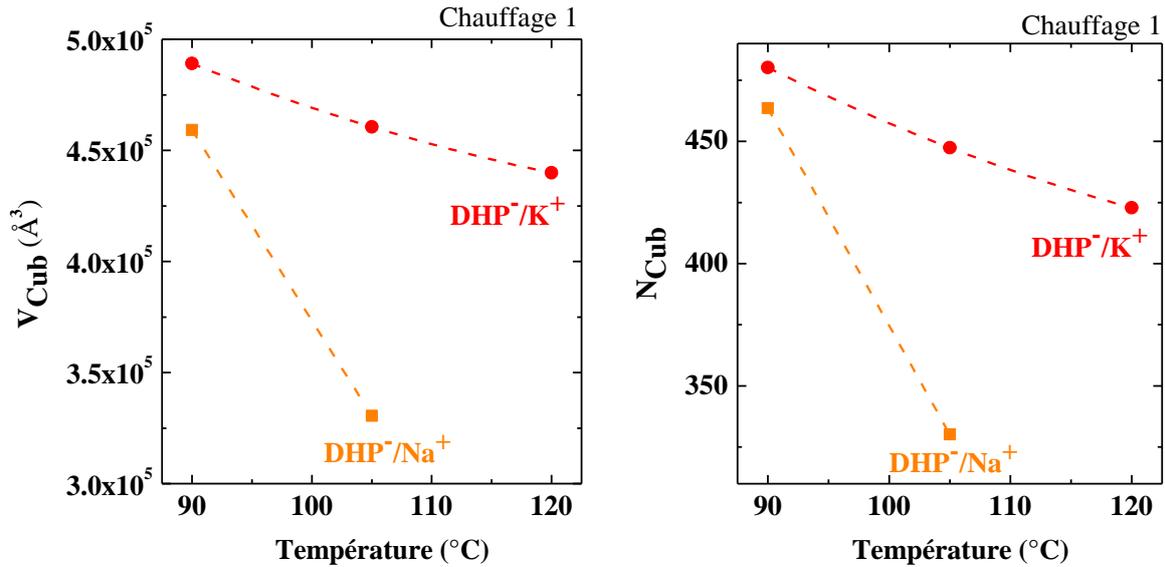


Figure 73 : Evolution du volume cubique unitaire V_{Cub} (à gauche) et du nombre total de molécules de C-CLITs par unité cubique N_{Cub} (à droite) en fonction de la température pour les C-CLITs DHP^-/Na^+ et DHP^-/K^+ lors de la première montée en température. Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur (donner une tendance), et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré.

Au-dessus de 105 et 120 °C pour les C-CLITs DHP^-/Na^+ et DHP^-/K^+ , respectivement, il a précédemment été mis en évidence que la mésophase cubique bicontinue de ces deux C-CLITs se transforme en mésophase colonnaire hexagonale lors de la première montée en température. Cette mésophase colonnaire hexagonale est également observée lors du refroidissement à la suite de cette montée en température.

DHP^-/Na^+ vs. DHP^-/K^+ (Première descente en température/mésophase Col_{hex}). Au cours du cycle de descente en température, seule la mésophase Col_{hex} subsiste. Dans une mésophase Col_{hex} ⁵² de symétrie $p6mm$, les valeurs du paramètre de maille hexagonale se calculent à partir de la relation générale $\frac{1}{d_{hko}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a_{hex}^2}$, soit $\frac{1}{d_{100}^2} = \frac{4}{3a_{hex}^2}$ pour le plan de réflexion du premier ordre, d'indice de Miller (100). En isolant a_{hex} , son expression mathématique est donnée par l'Equation Eq13.

$$a_{hex} = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100} = \frac{4\pi}{q_{001}\sqrt{3}} \quad (Eq13)$$

La **Figure 74** regroupe les évolutions des valeurs des paramètres de maille Col_{hex} ainsi que des longueurs de corrélation (à partir des valeurs des largeurs à mi-hauteur) des domaines colonnaires hexagonaux en fonction de la température pour les deux C-CLITs DHP^-/Na^+ et DHP^-/K^+ . Une observation se dégage : le C-CLIT DHP^-/Na^+ exhibe un écart moyen de 2.1 Å par rapport au C-CLIT DHP^-/K^+ , traduisant des distances inter-colonnaires en moyenne supérieures de 6.3 % par rapport à celles du DHP^-/K^+ de 80 à 150 °C. Ces résultats impliquent que les structures Col_{hex} formées par le C-CLIT DHP^-/Na^+ présentent une plus grande distance inter-colonnaire par rapport au CLIT DHP^-/K^+ , sur ces plages spécifiques de température.

En outre, une comparaison des tailles de domaine formées par ces deux C-CLITs révèle des différences significatives : les tailles de domaines au sein de la mésophase Col_{hex} formées par le C-CLIT DHP^-/Na^+ sont entre 77 et 300% plus importantes que celles du CLIT DHP^-/K^+ (moyenne de taille de domaine de 1537 Å pour le C-CLIT DHP^-/Na^+ contre 576 Å pour celle du C-CLIT DHP^-/K^+). L'organisation supramoléculaire et l'alignement des colonnes sont donc plus importants dans le cas du C-CLIT DHP^-/Na^+ .

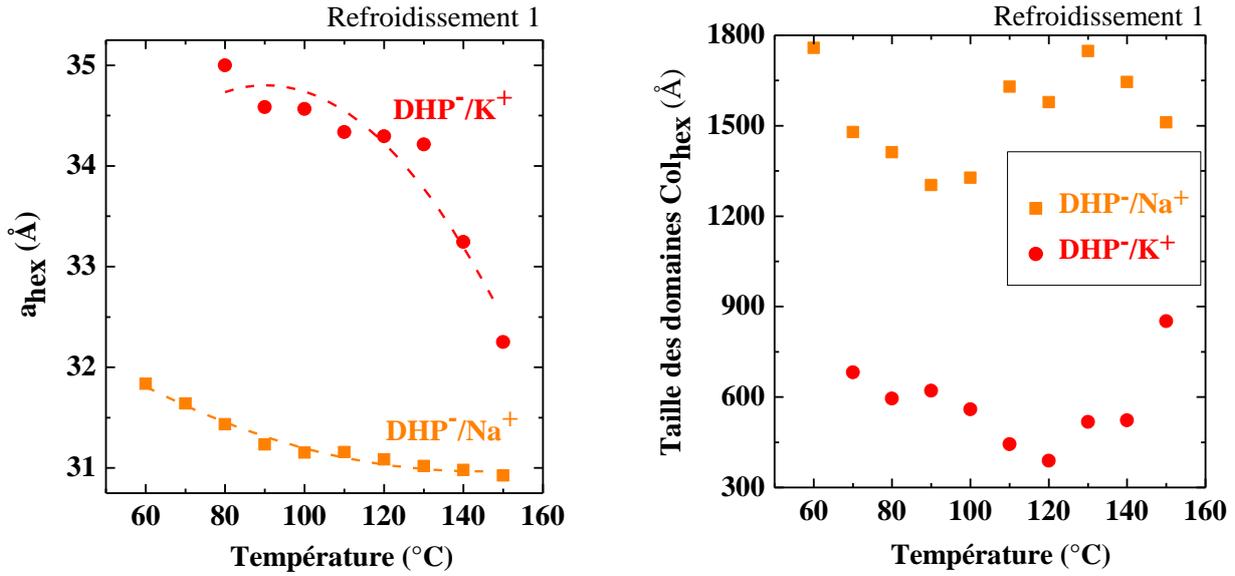


Figure 74 : Evolution du paramètre de maille hexagonale a_{hex} (à gauche) et des longueurs de corrélation ξ (à droite) en fonction de la température au sein de la mésophase colonnaire hexagonale des C-CLITs DHP⁻/Na⁺ et DHP⁻/K⁺ lors du premier refroidissement en température. Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur (donner une tendance) et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré.

La **Figure 75** présente le nombre de colonnes par domaine dynamiques formées par les C-CLITs. L'étude de ces CLITs ont permis d'aborder l'impact fonctionnel de la mosaïcité (coexistence de domaines mésomorphes présentant des orientations et tailles différentes) ; le C-CLIT DHP⁻/Na⁺ formant des domaines mésomorphes de taille importante, mais avec des petites colonnes alors que son analogue DHP⁻/K⁺ forme des domaines mésomorphes de taille moyenne et également avec des petites colonnes.

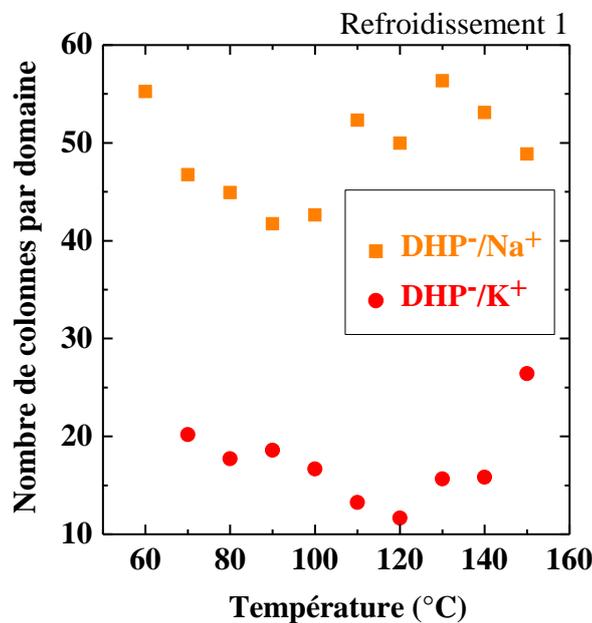


Figure 75 : Evolution du nombre de colonnes formées par domaine dynamique en fonction de la température des C-CLITs DHP⁻/Na⁺ et DHP⁻/K⁺ lors du premier refroidissement en température.

DHP⁻/Na⁺ vs. DHP⁻/K⁺ (Longueur d'une chaîne *n*-alkyle en C₁₆). La longueur d'une chaîne *n*-alkyle à 16 carbones des C-CLITs DHP⁻/Na⁺ et de DHP⁻/K⁺ a été estimée via l'utilisation du logiciel de simulation Chem3D en effectuant une minimisation d'énergie MM2 illustrée dans les **Figures 76** et **77**. Cette longueur de chaîne aliphatique correspond à la configuration (*trans*) étendue. La valeur de distance entre les deux carbones situés aux extrémités d'une chaîne aliphatique de 16 carbones obtenues dans le cas du C-CLIT DHP⁻/Na⁺ est de 19.1 Å. Dans le cas du C- DHP⁻/K⁺, les longueurs des chaînes *n*-alkyles sont de 19.0 ± 0.1 Å.



Figure 76 : Illustration de la simulation MM2 sur Chem3D du C-CLIT DHP⁻/Na⁺. La longueur des deux chaînes *n*-alkyles est de 19.1 Å chacune (entre les deux atomes de carbone situés aux extrémités d'une chaîne).

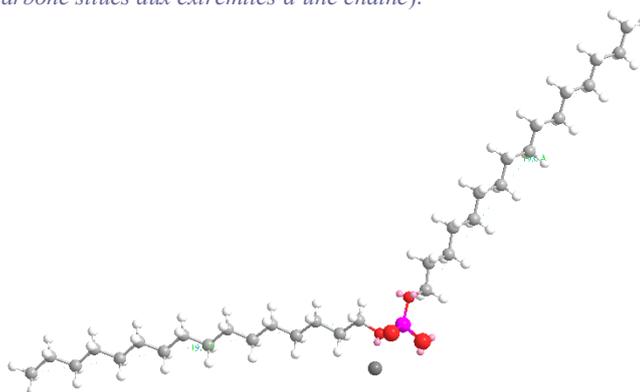


Figure 77 : Illustration de la simulation MM2 sur Chem3D du C-CLIT DHP⁻/K⁺. La distance entre deux atomes de carbone aux extrémités de la chaîne *n*-alkyle à gauche est de 19.1 Å et celle de la chaîne *n*-alkyle à droite est de 19.0 Å.

DHP⁻/Na⁺ vs. DHP⁻/K⁺ (Volume moléculaire). L'approche pour estimer le volume moléculaire des C-CLITs DHP⁻/X⁺ se base sur la formule empirique mentionnée pour la famille d'A-CLITs C₁₈C₁₈Im⁺/X⁻, l'Eq7 (à partir des valeurs de masse molaire et de température). Les valeurs de volume moléculaire V_{mol} lors de la première descente en température (entre 150 à 30 °C) sont présentées sur la **Figure 78**. Les résultats de cette estimation fourniront des données pour le calcul d'autres paramètres de structure liés à l'organisation supramoléculaire au sein des C-CLITs DHP⁻/X⁺.

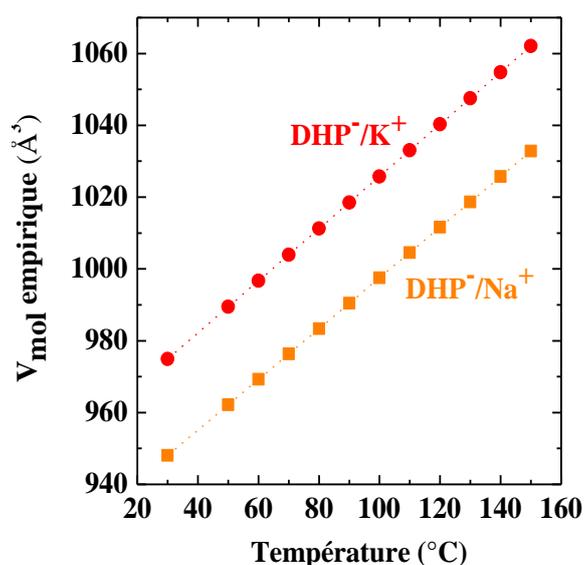


Figure 78 : Evolution du volume moléculaire estimé à l'aide d'une formule empirique en fonction de la température pour les C-CLITs DHP⁻/Na⁺ et DHP⁻/K⁺. Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur (donner une tendance) et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions affines.

DHP/Na⁺ vs. DHP/K⁺ (Surface transversale d'un motif de répétition hexagonal S_{hex} et nombre de mésogènes par tronçon de colonne $N_{hex,slice}$). Afin de simplifier le modèle d'étude, il est supposé que les colonnes sont composées de tronçons de colonnes empilés les uns sur les autres. La section transversale d'un motif de répétition hexagonal est donnée par l'Equation Eq14.

$$S_{hex} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_{hex}^2 \quad (Eq14)$$

La hauteur d'un tronçon de colonne h_1 est obtenue à partir des valeurs de distances caractéristiques correspondant aux valeurs expérimentales $d_{alkyles}$ obtenues précédemment par extraction des paramètres des profils 1D SAXS/WAXS, soit $h_1 = \frac{2\pi}{q_{ch}}$. D'un point de vue géométrique, la description de l'empilement des mésogènes dans la structure colonnaire peut être décrite à l'aide de ces deux seuls paramètres S_{hex} et h_1 ¹⁷⁰. La **Figure 79** illustre schématiquement ces paramètres descriptifs d'une colonne.



Figure 79 : Illustration de la distance caractéristique inter-colonnaire (a_{hex}), la surface d'un motif de répétition hexagonal S_{hex} et la hauteur d'un tronçon h_1 au sein d'une mésophase colonnaire hexagonale.

L'estimation du nombre de mésogènes au sein d'un tronçon de colonne $N_{hex,slice}$, est un paramètre d'analyse pertinent même en l'absence de tronçons de colonnes discrètes dans la structure car celui-ci fournit un aperçu du nombre moyen de mésogènes qui s'autoassemblent pour former un hypothétique tronçon de colonne. Les valeurs de $N_{hex,slice}$ sont déterminées par l'Equation Eq15⁶³.

$$N_{hex,slice} = \frac{h_1 S_{hex}}{V_{mol}} \quad (Eq15)$$

Sur la **Figure 80**, sont représentées les variations des paramètres structuraux S_{hex} (*section transversale d'un motif de répétition colonnaire hexagonal*) et $N_{hex,slice}$ (*nombre de molécules de C-CLIT par tronçon*) en fonction de la température. Dans le cas du C-CLIT DHP/Na⁺, la surface S_{hex} diminue d'environ $\sim 100 \text{ \AA}^2$ entre 60 et 150 °C alors que pour le C-CLIT DHP/K⁺, cette surface diminue de $\sim 150 \text{ \AA}^2$ entre 70 et 150 °C. Quant au nombre de molécules de C-CLITs par tronçon de colonne, celui-ci diminue également en fonction de la température. La diminution du nombre moyen de paires d'ions de C-CLITs présent dans un tronçon hypothétique de colonne, $N_{hex,slice}$ est directement liée aux variations de a_{hex} et S_{hex} . Ces variations ont été interprétées dans la littérature comme étant le résultat d'ondulations colonnaires de moins en moins prononcées à mesure que la température augmente. Ces ondulations impactent directement les dimensions et la forme des centres colonnaires¹⁶³, entraînant leur rétrécissement et étirement à haute température.

Le calcul de paramètres structuraux à partir des résultats expérimentaux de l'étude des organisations supramoléculaires au sein des C-CLITs permet d'en déduire que chaque tronçon de colonne est composé d'un nombre de paires d'ions relativement identique pour les deux CLITs, d'environ 4 paires d'ions pour le C-CLIT à base de cation de sodium et entre 4 et 5 paires d'ions pour celui de potassium (**Figure 81**). En comparant ces

¹⁷⁰ Guillon, D., Columnar Order in Thermotropic Mesophases. In: Mingos, D.M.P. (eds) Liquid Crystals II. Structure and Bonding, vol 95. Springer, Berlin, Heidelberg (1999). https://dx.doi.org/10.1007/3-540-68118-3_2

valeurs avec les résultats obtenus concernant la taille des domaines formés ($\text{Na}^+ > \text{K}^+$), ces observations peuvent être expliquées par des mécanismes de diffusion intra-colonnaires et inter-colonnaires différentes du cation.

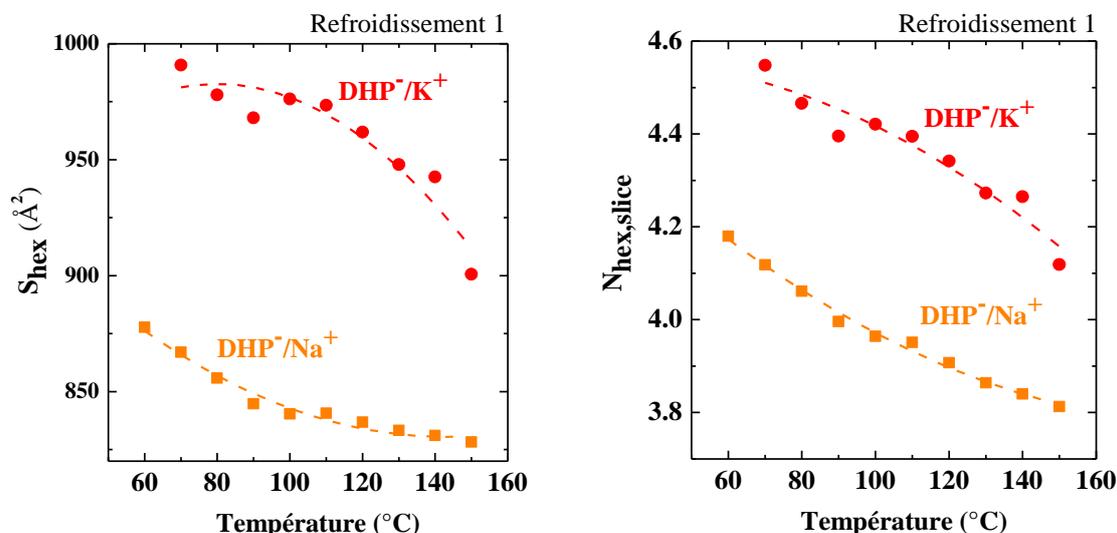


Figure 80 : Evolution de la section transversale d'une colonne (à gauche) et du nombre moyen de molécules de C-CLITs d'un tronçon hypothétique de colonne (à droite) en fonction de la température des C-CLITs DHP^-/Na^+ et DHP^-/K^+ . Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur (donner une tendance) et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré.

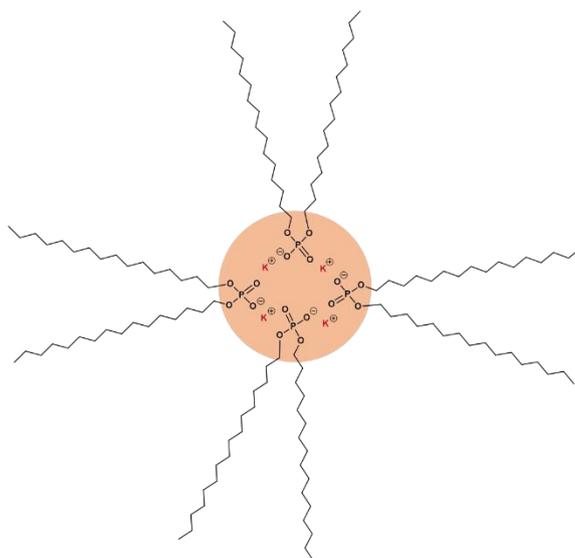


Figure 81 : Illustration de la disposition des (an/cat-)ions du C-CLIT DHP^-/K^+ au sein d'un tronçon de colonne. Le cercle plein en orange représente le sous-domaine ionophile situé au cœur des colonnes composées de cations K^+ et des groupements polaires phosphate de l'anion.

DHP^-/Na^+ vs. DHP^-/K^+ (Rayon des colonnes). Des grandeurs liées à la géométrie des colonnes peuvent être calculées grâce aux mesures de diffusion et notamment, le rayon moyen d'une colonne r et la longueur des côtés de l'hexagone s dans lequel la section transversale de la colonne s'inscrit. Ces deux paramètres peuvent être calculés à l'aide des Equations Eq16 et Eq17¹⁷¹.

¹⁷¹ Percec, V., Johansson, G., Heck, J., Ungarb, G., & Battyb, S. V., Molecular recognition directed self-assembly of supramolecular cylindrical channel-like architectures from 6,7,9,10,12,13,15,16-octahydro-1,4,7,10,13-pentaoxabenzocyclopentadecen-2-ylmethyl 3,4,5-tris(p-dodecyloxybenzyloxy)benzoate. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 13, 1411 (1993). <https://dx.doi.org/10.1039/p19930001411>

$$r = \frac{d_{100}}{\sqrt{3}} = \frac{a_{hex}}{2} \quad (Eq16)$$

$$s = \frac{2r}{\sqrt{3}} = \frac{a_{hex}}{\sqrt{3}} \quad (Eq17)$$

Ces deux grandeurs sont illustrées schématiquement sur la **Figure 82**.

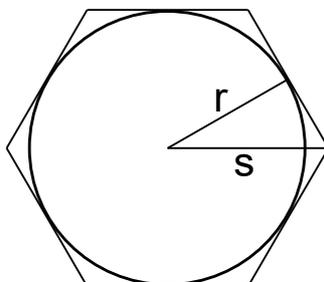


Figure 82 : Représentation schématique d'une coupe transversale d'une colonne avec r le rayon d'une colonne (cercle inscrit) et s le rayon du cercle circonscrit (égal à la longueur des côtés de l'hexagone).

Les valeurs du volume moléculaire V_{mol} , des rayons moyens des colonnes r, des rayons du cercle circonscrit s, des surfaces transversales S_{hex} et du nombre de mésogènes de C-CLITs par tronçon hypothétique de colonne $N_{hex,slice}$ sont regroupées dans les Tableaux 19 et 20 pour les C-CLITs DHP⁻/Na⁺ et DHP⁻/K⁺, respectivement lors de la première descente en température. Les rayons des colonnes, leur surface transversale ainsi que le nombre de mésogènes de C-CLITs par tronçon de colonne diminuent en fonction de l'augmentation de la température. Ces résultats impliquent que les colonnes possèdent un diamètre plus important à basse température et moins important à haute température.

T (°C)	V_{mol} (Å ³)	r (Å)	s (Å)	S_{hex} (Å ²)	$N_{hex,slice}$
150	1032.8	15.46	17.86	828.27	~ 3.81
140	1025.7	15.49	17.89	831.10	~ 3.84
130	1018.7	15.51	17.91	833.24	~ 3.86
120	1011.6	15.54	17.95	836.81	~ 3.91
110	1004.6	15.58	17.99	840.69	~ 3.95
100	997.5	15.58	17.99	840.41	~ 3.96
90	990.4	15.62	18.03	844.75	~ 4.00
80	983.4	15.72	18.15	855.77	~ 4.06
70	976.3	15.82	18.27	867.00	~ 4.12
60	969.3	15.92	18.38	877.69	~ 4.18

Tableau 19 : Paramètres de structure extraits des profils 1D de diffusion (SAXS/WAXS) : V_{mol} le volume moléculaire, r le rayon d'une colonne (cercle inscrit), s le rayon du cercle circonscrit, S_{hex} la surface transversale d'un tronçon de colonne et $N_{hex,slice}$ le nombre de molécules au sein d'un tronçon de colonne du C-CLIT DHP⁻/Na⁺ lors de la première descente en température.

T (°C)	V _{mol} (Å ³)	r (Å)	s (Å)	S _{hex} (Å ²)	N _{hex,slice}
150	1062.1	16.12	18.62	900.65	~ 4.12
140	1054.8	16.50	19.05	942.55	~ 4.26
130	1047.5	16.54	19.10	947.88	~ 4.27
120	1040.3	16.66	19.24	961.86	~ 4.34
110	1033.0	16.76	19.36	973.45	~ 4.39
100	1025.8	16.79	19.38	976.16	~ 4.42
90	1018.5	16.72	19.30	968.08	~ 4.40
80	1011.2	16.80	19.40	977.97	~ 4.47
70	1004.0	16.91	19.53	990.77	~ 4.55

Tableau 20 : Paramètres de structure extraits des profils 1D de diffusion (SAXS/WAXS) : V_{mol} le volume moléculaire, r le rayon d'une colonne (cercle inscrit), s le rayon du cercle circonscrit, S_{hex} la surface transversale d'un tronçon de colonne et N_{hex,slice} le nombre de molécules au sein d'un tronçon de colonne du C-CLIT DHP/K⁺ lors de la première descente en température.

II.2.4 Corrélations structure-propriétés de transport (cat)ionique

De la même manière que dans le cas de l'étude des propriétés de transport ionique des A-CLITs, celles des C-CLITs ont été étudiées selon deux types de configurations : "through-plane" (TP) vs. "in-plane" (IP) par EIS. Sur la **Figure 83** sont superposées les évolutions des valeurs de conductivité ionique σ_{TP} , σ_{IP} et d'anisotropie de conductivité ionique σ_{TP}/σ_{IP} des C-CLITs DHP/Na⁺ et DHP/K⁺ lors du premier cycle de refroidissement. Chaque série de mesure a été répétée trois fois pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

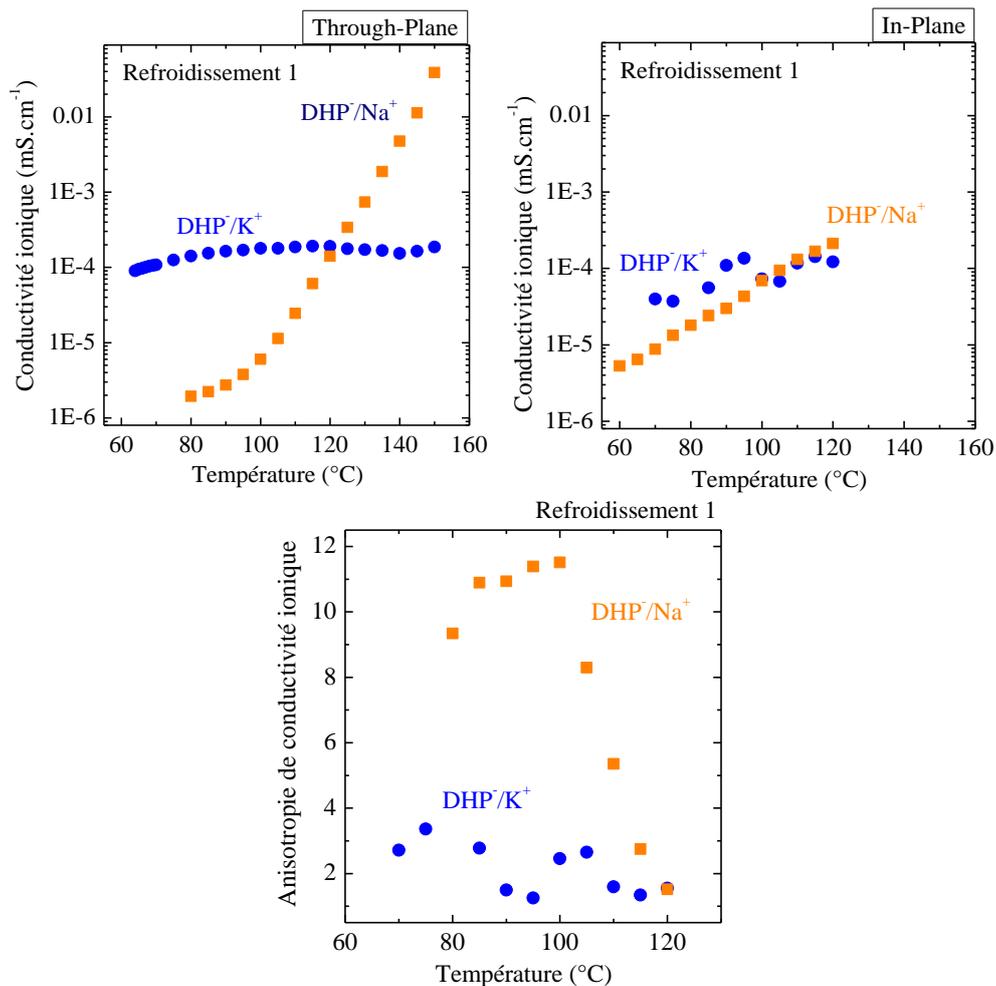


Figure 83 : Evolution des valeurs de conductivité σ_{TP} (en haut, à gauche), σ_{IP} (en haut, à droite) et de l'anisotropie de conductivité ionique σ_{IP}/σ_{TP} (en bas) du C-CLIT DHP/Na⁺ et DHP/K⁺ mesurées lors du premier cycle de refroidissement.

Pour le C-CLIT DHP^-/Na^+ , des variations significatives des valeurs de conductivité ionique sont observées. Au cours des mesures effectuées en configuration TP, la conductivité σ_{TP} présente une augmentation importante avec l'augmentation de la température (d'environ 4 ordres de grandeur entre 80 et 150 °C) et atteint une valeur de $3.9 \cdot 10^{-2} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 150 °C. Quant au C-CLIT DHP^-/K^+ , les valeurs de conductivité σ_{TP} mesurées présentent une faible dépendance en température entre 60 et 150 °C, avec $\sigma_{\text{TP}} \sim 1.9 \cdot 10^{-4} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 150 °C. En configuration IP, les valeurs de conductivité ionique σ_{IP} du DHP^-/Na^+ augmentent également en fonction de la température, atteignant $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 120 °C alors que les valeurs de conductivité du DHP^-/K^+ présentent (à nouveau) peu de dépendance en température entre 60 et 120 °C ($\sim 1.2 \cdot 10^{-4}$ à $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$). Ces résultats permettent de mettre en lumière les mécanismes de diffusion intra-colonnaire et inter-colonnaire des cations différents selon leur nature. Le cation Na^+ , en raison de sa taille plus petite, diffuse plus facilement au sein des colonnes, avec des sauts inter-colonnaires moins fréquents. Contrairement au cation K^+ , dont la diffusion intra-colonnaire est plus compliquée en raison de sa taille plus importante. Celui-ci est contraint de sauter de colonne en colonne plus fréquemment, induisant une faible dépendance de la conductivité ionique en fonction de la température. Ces mécanismes de diffusion sont illustrés de manière schématique dans la **Figure 84**.

Quant aux valeurs d'anisotropie de conductivité ionique $\sigma_{\text{IP}}/\sigma_{\text{TP}}$ dans le cas du CLIT de sodium, celles-ci sont inférieures à 12 alors que dans le cas du CLIT de potassium, les valeurs d'anisotropie de conductivité ionique $\sigma_{\text{TP}}/\sigma_{\text{IP}}$, sont très faibles, comprises entre 2 et 3. Ces faibles valeurs d'anisotropie suggèrent la présence d'un important désordre intra-colonnaire (et de colonnes de petite taille) au sein des domaines mésomorphes du DHP^-/Na^+ et d'un très grand désordre intra-lamellaire (également de colonnes de petites tailles) dans le cas du DHP^-/K^+ (avec $\sigma \sim 10^{-4} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$).

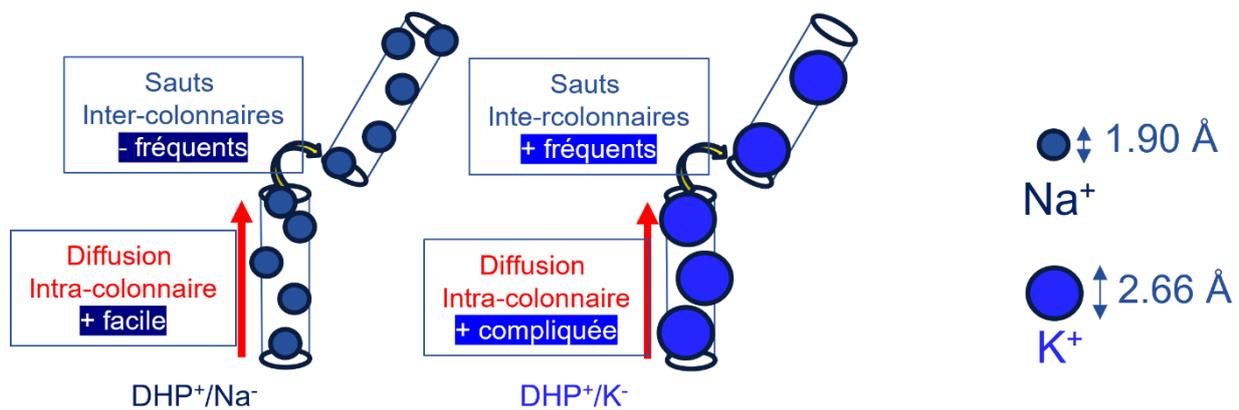


Figure 84 : Illustration schématique des mécanismes de transport intra-colonnaire et inter-colonnaire des cations Na^+ (à gauche) et K^+ (à droite).

II.3 Conclusion du chapitre II

Ce chapitre a proposé une analyse des corrélations entre l'organisation supramoléculaire et les propriétés de transport ionique au sein de deux familles distinctes de CLITs, des conducteurs anioniques A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ et les conducteurs cationiques C-CLITs DHP^+/X^+ .

II.3.1 Conclusion sur les A-CLITs

L'organisation supramoléculaire (*en mésophases*) et les propriétés de transport ionique des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ ont été étudiées en premier lieu. À travers une analyse des propriétés optiques, thermiques et de l'organisation supramoléculaire de leurs mésophases, les caractéristiques liées à leurs thermostabilités et aux transitions de phase ont été déterminées. Les résultats liés à la thermostabilité des A-CLITs montrent que plus l'anion est volumineux et plus sa stabilité thermique est élevée (avec $TFSI^- > N(CN)_2^- > I^- > Br^-$).

Lors du premier cycle de refroidissement, les A-CLITs adoptent une mésophase SmA_d sur une plage de température dépendant de la taille et de la nature des anions. L'A-CLIT à base du plus petit anion (bromure) présente une plage de température mésomorphe de 92 °C (44 à 136 °C) alors que celle-ci est de 75 °C (54 à 129 °C) concernant l'A-CLIT à base d'un anion (I^-) légèrement plus volumineux. En augmentant encore la taille de l'anion, le CLIT à base de l'anion organique $N(CN)_2^-$ présente une plage mésomorphe réduite par rapport à celles des anions halogènes, soit 69 °C (de 46 à 115 °C). Enfin, le CLIT à base de $TFSI^-$ présente un comportement mésomorphe singulier, bien qu'adoptant un comportement cristal liquide sur une plage de température extrêmement étroite et avec un nombre très réduit de lamelles par domaine (entre 2 et 3). Les résultats obtenus pour ce CLIT ne sont pas présentés et comparés à ceux des autres A-CLITs. Un diagramme compare ces plages de température mésomorphes pour les A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, I^- et $N(CN)_2^-$ (**Figure 85**).

Les longueurs de corrélation permettent d'évaluer la mosaïcité dynamique des domaines mésomorphes. Il a été observé que pour les A-CLITs à base d'anions halogénures, l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ forme des tailles de domaines plus importantes que celles de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$. Quant aux tailles de domaines formées par l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$, celui-ci forme des tailles de domaines plus importantes que celles des anions halogénures. Ce résultat a également été observé concernant le nombre de lamelles par domaine mésomorphe (défini comme le rapport entre les longueurs de corrélation et les distances caractéristiques inter-lamellaires ξ/d_{001}). En conclusion, plus l'A-CLIT possède un anion volumineux et plus son nombre de lamelle par domaine est élevé. Des simulations atomiques ont été effectuées afin d'accéder aux valeurs de volume moléculaire permettant de déterminer les épaisseurs des sous-couches ioniques vs. aliphatiques de ces A-CLITs. L'épaisseur des sous-couches (polaires) ioniques d_{ion} formées par les A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$ et $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ (anions sphériques) sont ~ 1.35 fois plus importantes que celles formées par l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (forme ovoïde). Ces épaisseurs de sous-couches ioniques d_{ion} (< 2 nm) sont liées à un régime fort de nanoconfinement des anions et l'anion $N(CN)_2^-$ est le plus confiné au sein des sous-couches ioniques.

Concernant l'étude de leurs propriétés de transport ionique, les valeurs de conductivité ionique révèlent que le l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ présente les conductivités les plus élevées parmi les A-CLITs étudiés. Les valeurs de conductivité suivent l'ordre suivant : $N(CN)_2^- > Br^- > I^-$. Ces observations indiquent que les anions de $N(CN)_2^-$ possèdent une mobilité plus importante par rapport aux autres CLITs, en raison de chemins de diffusion plus accessibles au sein de son organisation supramoléculaire. D'autres simulations (*cette fois-ci par "coarse-grained"*) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ montrent que le processus de diffusion de l'anion est 4 à 5 fois plus important que celui du cation. L'anisotropie de conductivité ionique mesurée pour cette série de CLITs est importante ($\sim 10^2$ à $\sim 10^4$) en relation avec l'organisation (le CLIT de $N(CN)_2^-$ présente les valeurs les plus importantes).

Ces résultats mettent en lumière non seulement le rôle du rayon ionique et mais surtout de la forme du contre-ion sur le nano-confinement des porteurs de charge et leur transport. De fait, la forme ovoïde (*configuration en V*) impose des contraintes importantes sur les degrés de liberté de mouvement de l'anion dicyanamide qui lui permet paradoxalement (*en premier niveau d'analyse*) de diffuser plus rapidement que l'anion Br^- (*un ordre de grandeur*) et l'anion I^- (*deux ordres de grandeurs*). On peut rationaliser cette situation via un mouvement plus

dirigé (*anisotropie de conductivité ionique σ_{TP}/σ_{IP} mesurée plus importante*) des anions dicyanamide qui sont contraint d'emprunter le chemin le moins tortueux entre deux les électrodes (*bloquantes (pour les ions) dans la configuration de caractérisation par SIE*). Cette interprétation des mécanismes de transport des anions au sein de la sous-couche ionique est illustrée dans la **Figure 85**.

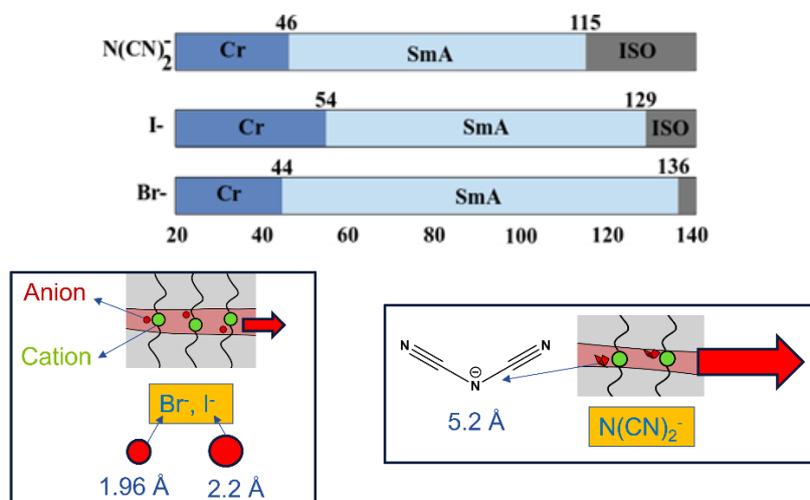


Figure 85 : Diagramme regroupant les plages de température mésomorphes des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, I^- et $N(CN)_2^-$ (en haut) et représentation schématique de la diffusion des anions confinés à l'échelle nanométrique au sein de la sous-couche ionique (en bas).

II.3.2 Conclusion sur les C-CLITs

Dans un second temps, une seconde série d'étude sur des conducteurs cationiques C-CLITs DHP^+/X^+ a été présentée. Les propriétés thermiques de ces C-CLITs montrent (*de manière similaire à l'étude thermique des A-CLITs*) que le CLIT à base du plus volumineux cation présente une stabilité thermique supérieure. Quant aux transitions de phase, les deux C-CLITs présentent trois endothermes lors de la première montée en température et deux exothermes lors du premier cycle de refroidissement. La **Figure 86** regroupe de manière schématique les plages de température mésomorphes pour les A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, I^- et $N(CN)_2^-$.

La présence de deux chaînes aliphatiques à 16 carbones (C_{16}) et du groupement phosphate très fortement polaire dans la structure anionique, sont des facteurs influençant le degré de courbure interfaciale entre les domaines polaires et apolaires, augmentant la probabilité d'obtenir des mésophases à haute courbure interfaciale. Ainsi, les études de leurs organisations supramoléculaires montrent que les C-CLITs DHP^+/Na^+ et DHP^+/K^+ forment une mésophase cubique bicontinue monotrope de groupement d'espace Ia3d ($Cub_{bi}(Ia3d)$), lors du premier cycle de chauffage. À des températures plus élevées, la mésophase $Cub_{bi}(Ia3d)$ monotrope se transforme en une mésophase Col_{hex} quasi-1D. Ainsi, ces mésophases sont considérées comme des structures inversées, selon l'ordre observé dans la séquence théorique développée pour les mésophases formées par les CLLs. Cette transition de phase est expliquée dans la littérature¹⁶² comme étant dû à l'affaiblissement des ondulations des mésogènes autour de l'axe des colonnes au-delà d'une certaine température critique liée au volume occupé par les chaînes aliphatiques. Les parties ioniques polaires constituent le cœur des colonnes et les chaînes aliphatiques la périphérie des colonnes.

Lors du cycle de refroidissement, la mésophase $Cub_{bi}(Ia3d)$ n'est plus observée. En considérant que les colonnes au sein de la mésophase Col_{hex} sont composées de tronçons hypothétiques, l'étude a montré que le DHP^+/Na^+ présente un nombre de paires d'ions par tronçon hypothétique (de colonne) inférieur à 4 alors qu'un tronçon du DHP^+/K^+ est constitué d'environ 4 à 5 paires d'ions (*en considérant que les colonnes Col_{hex} sont composées de tronçons hypothétiques*). L'étude de ces CLITs ont permis d'aborder l'impact fonctionnel de la mosaïcité (*coexistence de domaines mésomorphes présentant des orientations et tailles différentes*) ; le C-CLIT DHP^+/Na^+ formant des domaines mésomorphes de taille importante, mais avec des petites colonnes et un grand

désordre intra-colonnaire alors que son analogue DHP⁻/K⁺ forme des domaines mésomorphes de taille moyenne, également avec des petites colonnes et un très grand désordre intra-colonnaire.

Les valeurs de conductivité du DHP⁻/Na⁺ montrent une forte dépendance (croissance) avec l'augmentation de la température alors que dans le cas du DHP⁻/K⁺, l'absence de dépendance des valeurs de conductivité est observée. Ces résultats mettent en lumière des mécanismes de diffusion intra-colonnaire et inter-colonnaire des cations différents selon leur nature. Le cation Na⁺, en raison de sa taille plus petite, diffuse plus facilement au sein des colonnes, avec des sauts inter-colonnaires moins fréquents. Contrairement au cation K⁺, dont la diffusion intra-colonnaire est plus compliquée en raison de sa taille plus importante. Celui-ci est contraint de sauter de colonne en colonne plus fréquemment, induisant une faible dépendance de la conductivité ionique en fonction de la température. Ces mécanismes de diffusion intra-colonnaire et inter-colonnaire des cations sont illustrés de manière schématique dans la **Figure 86**.

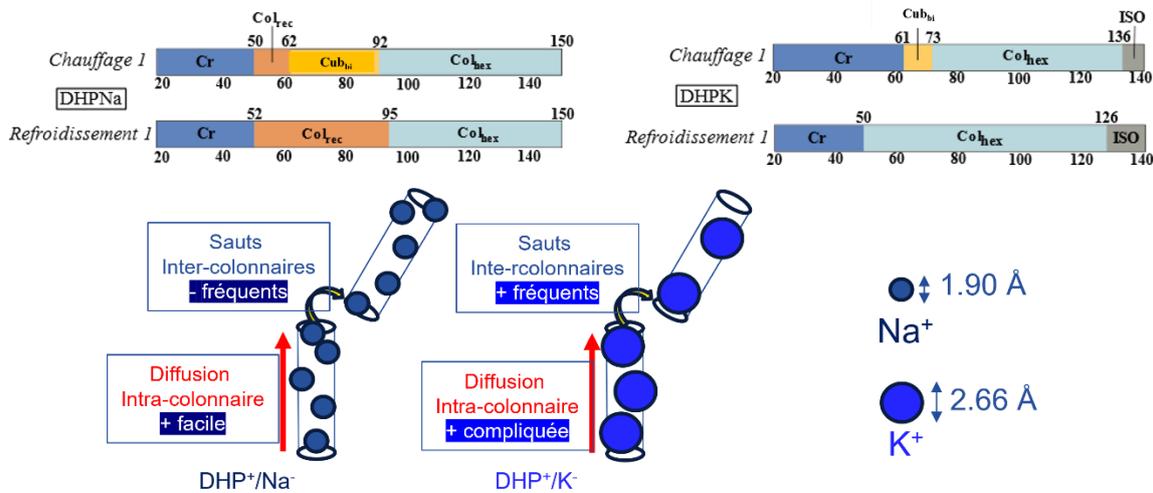


Figure 86 : Diagrammes regroupant les plages de température mésomorphes des C-CLITs DHP⁻/Na⁺ et DHP⁻/K⁺ (en haut) et illustration synoptique des mécanismes de diffusion intra-colonnaire et inter-colonnaire des cations Na⁺ et K⁺ (en bas).

Cependant ces corrélations ont été établies de manières indirectes, et via des configurations de mesures expérimentales indépendantes les unes des autres. Le Chapitre III (*vide infra*) présente une première démonstration expérimentale directe du rôle de la mosaïcité dynamique sur l'organisation à longue distance de domaines mésomorphes et sur le transport ionique.

Chapitre III. Influence de la mosaïcité dynamique sur le transport ionique

Préambule

Ce chapitre porte sur l'étude *in situ* des corrélations (*directes*) existantes entre l'organisation supramoléculaire (*plus particulièrement la mosaïcité dynamique*) et les propriétés de transport ionique au sein de deux CLITs : i) un A-CLIT : $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ et ii) un C-CLIT : DHP^-/K^+ . Via l'application d'un champ magnétique sur nos électrolytes stimuli-sensibles, l'étude s'intéresse à l'impact de la mosaïcité dynamique sur leurs propriétés de transport.

Cette étude constitue une originalité expérimentale dans l'étude de la matière molle électrolytique en ce qu'elle combine des mesures de diffusion des rayons X aux petits/grands angles (SAXS/WAXS) en température, de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) en l'absence ou présence d'un champ magnétique externe (*modulable jusqu'à 1 Tesla*) sur des cellules cristal-liquides infiltrées par des CLITs. Cette configuration originale éclaire ainsi d'un jour nouveau les résultats provenant de la littérature scientifique sur les CLITs et les études développées dans le chapitre II (*vide supra*).

III.1 Démarche scientifique

Le chapitre II (*vide supra*) rapporte des études menées sur l'organisation supramoléculaire et le transport ionique de CLITs faisant appel à des configurations expérimentales distinctes et menant donc à des corrélations indirectes. Afin d'accéder à des corrélations directes, des mesures *in situ* ont été entreprises. Cette nouvelle configuration (chapitre III) présente des différences par rapport à celle du chapitre II : **i)** la réduction de la distance inter-électrode (de 1 mm à 4 μm), **ii)** des surfaces d'ancrage différentes (*électrodes en oxyde d'indium-étain (ITO) en lieu et place de films minces de KaptonTM pour les mesures de diffusion de SAXS/WAXS et d'électrodes d'or et de platine pour les mesures par EIS*) et **iii)** une épaisseur d'échantillon traversée par le faisceau de rayons X incident plus importante (2 cm au lieu de 1 mm). L'orientation des molécules de CLITs dépend des énergies d'ancrage¹⁷²⁻¹⁷³ entre ces CLITs et les substrats utilisés (e.g. en ITO ou en or). L'énergie d'ancrage correspond au coût d'énergie libre de changement d'alignement des molécules de CLITs selon une direction différente de leur direction initiale¹⁷⁴.

III.2 Méthodologie expérimentale

III.2.1 Ligne ID31 à l'EBS-ESRF

Ligne ID31@ESRF. Les mesures *in situ* ont été réalisées sur la ligne ID31 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble. La ligne de lumière ID31 est conçue pour l'analyse structurale et dynamique de la matière condensée à l'échelle nanométrique. Cette ligne de lumière est équipée pour la réalisation d'études de diffusion aux petits angles (SAXS, *Small-Angle X-ray Scattering en Anglais*) et aux grands angles (WAXS, *Wide-Angle X-ray Scattering en Anglais*) d'échantillons de polymères, de cristaux liquides, de matériaux biologiques, de nanoparticules et de matériaux inorganiques.

Conditions expérimentales sur la ligne ID31@ESRF. Deux énergies différentes (*correspondant à deux temps de faisceau distincts*) ont été utilisées pour l'étude de l'organisation supramoléculaire des CLITs. Une première série d'expérience avec une énergie de faisceau de rayons X monochromatique de 77 keV (*de longueur d'onde $\lambda = 0.161018 \text{ \AA}$*) a permis l'étude de l'A-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+\text{N}(\text{CN})_2^-$ et une seconde série d'expérience avec une énergie de 60 keV ($\lambda = 0.206640 \text{ \AA}$) a permis celle du C-CLIT DHP^-K^+ . La première configuration expérimentale permet de couvrir une plage du module du vecteur de diffusion q allant de 0.08(3) à 2.82 \AA^{-1} (*soit pour explorer des distances caractéristiques d de ~ 75.70 à $\sim 2.20 \text{ \AA}$*) alors que la seconde configuration couvre un intervalle de valeurs de q de 0.05 à 5.00 \AA^{-1} (*soit pour couvrir des distances d de ~ 126 à $\sim 1.20 \text{ \AA}$*).

Dans le montage expérimental, le faisceau incident de rayons X converge au centre de la cellule de mesure en contact avec un four spécifiquement conçu (*à façon*) dans la cadre collaboratif (ID13@ESRF+UMR5819-SyMMES+UMR5279-LEPMI). Sa calibration a été effectuée en amont des mesures expérimentales. Ce four est inséré dans un double solénoïde permettant d'appliquer un champ magnétique externe ajustable entre 0 et 1 T. La courbe expérimentale obtenue lors de la calibration est présentée dans la **Figure 87**.

¹⁷² Dadivanyan, A. K., Noah, O. V., Pashinina, Yu. M., Belyaev, V. V., Chigrinov, V. G., & Chausov, D. N., Anchoring Energy of Liquid Crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 560(1), 108-114 (2012). <https://dx.doi.org/10.1080/15421406.2012.663185>

¹⁷³ Gear, C., Diest, K., Liberman, V., & Rothschild, M., Engineered liquid crystal anchoring energies with nanopatterned surfaces. *Optics Express*, 23(2), 807 (2015). <https://dx.doi.org/10.1364/OE.23.000807>

¹⁷⁴ Choi, Y., Yokoyama, H., & Gwag, J. S., Determination of surface nematic liquid crystal anchoring strength using nano-scale surface grooves. *Optics Express*, 21(10), 12135 (2013). <https://dx.doi.org/10.1364/OE.21.012135>

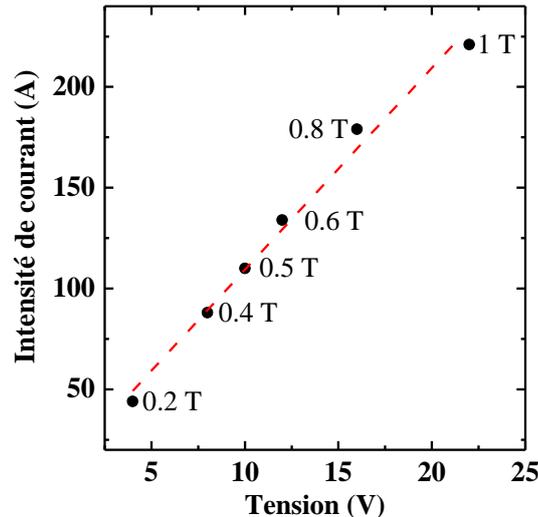


Figure 87 : Points expérimentaux de calibration du champ magnétique généré au niveau de la cellule CL par un double solénoïde représentant l'évolution de l'intensité de courant (A) en fonction de la tension (V). L'ajustement linéaire a pour équation : $I \text{ (A)} = 10 \times U \text{ (V)} + 9.21 \text{ A}$.

Cellule cristal liquide en configuration "through-plane" (TP). En configuration TP, les cellules cristal-liquide (Figure 88) sont constituées de deux lames en verre recouvertes d'une fine couche d'électrode transparente (de $0.08 \pm 0.01 \mu\text{m}$ d'épaisseur et de surface active 1 cm^2) en oxyde d'indium-étain (ITO, Indium Tin Oxide). Ces deux lames de verre sont collées en regard l'une de l'autre. L'espacement inter-électrode de $4 \pm 0.4 \mu\text{m}$ est assuré par des cales d'épaisseur calibrée réparties en périphérie des lames de verre. Quant aux dimensions de la cellule, elles sont de 2.20 mm de hauteur, 21.0 mm de largeur et 25.0 mm de longueur. Ces cellules sont disponibles commercialement (Instec Inc., Boulder, CO, USA). Le remplissage de la cellule s'effectue par capillarité via la phase isotrope du CLIT (à quelques degrés au-dessus de la température de clarification) pour assurer un remplissage optimal de la cellule.

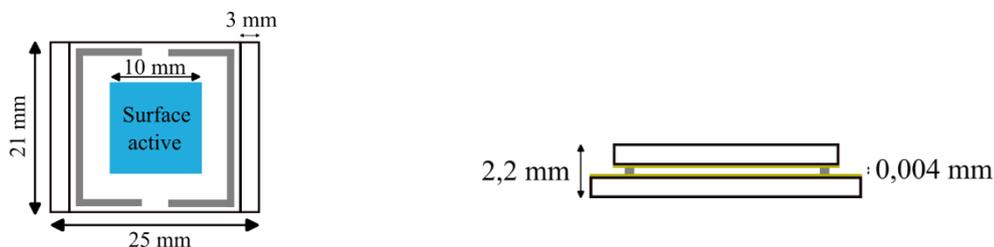


Figure 88 : Schéma d'une cellule cristal-liquide en configuration TP (Ref. S100A040uNOPI, Instec Inc. (Boulder, CO, USA)).

Acquisition des données sur la ligne ID31@ESRF. L'acquisition des données SAXS/WAXS a été effectuée à l'aide d'un détecteur 2D Detris Pilatus CdTe 2M possédant une surface de 1679×1475 pixels sur $17.2 \text{ mm} \times 17.2 \text{ mm}$. Il a été positionné à une distance de *ca.* 4.33 m de l'échantillon. La cellule cristal-liquide est connectée à un potentiostat (SP-200 BioLogic) réalisant des mesures SIE en fréquence (de 7 MHz à 200 mHz avec une amplitude fixe de 10 mV et 11 points par décade). Une mesure de potentiel en circuit ouvert (OCV, open circuit voltage en Anglais) avant le lancement de chaque mesure expérimentale permet de vérifier la stabilité de la cellule électrochimique. La Figure 89 présente les photographies légendées du montage expérimental et la Figure 90 le schéma du dispositif expérimental.

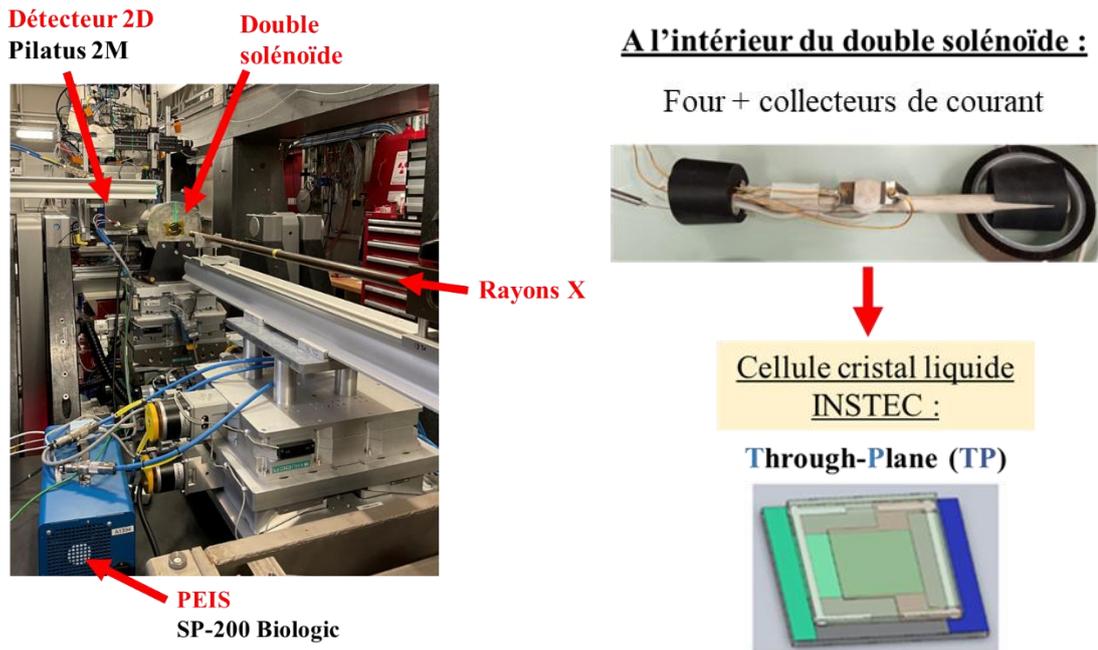


Figure 89 : Photographies légendées du montage expérimental lors des expériences effectuées sur la ligne ID31@ESRF.

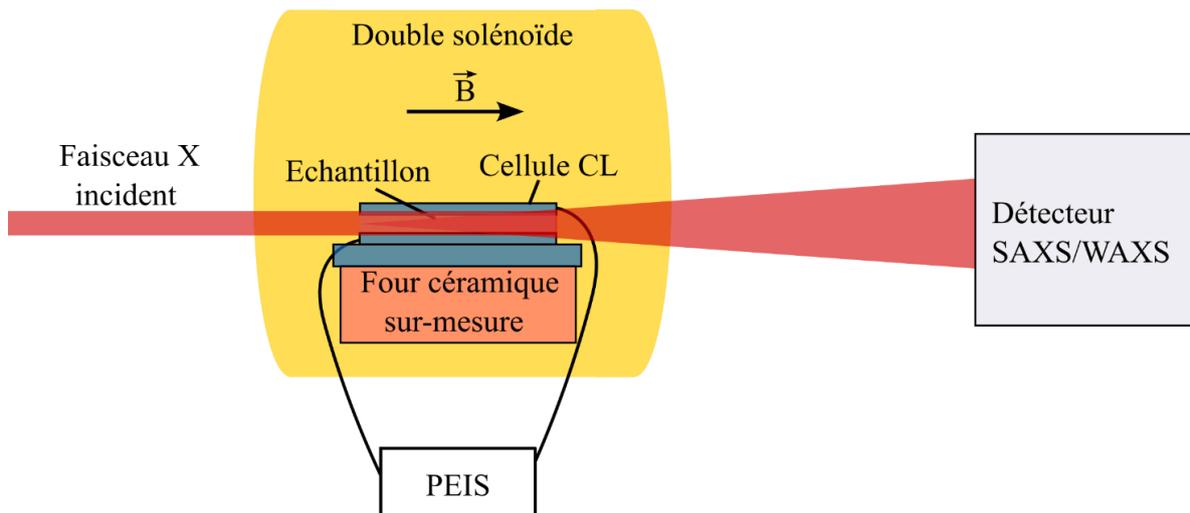


Figure 90 : Schéma du montage expérimental mis en place sur la ligne ID31@ESRF.

Protocole expérimental sur la ligne ID31@ESRF. Le protocole expérimental consiste à chauffer progressivement l'échantillon de 25 à 140 °C, en appliquant des paliers successifs de 10 °C. Une thermalisation de dix minutes entre chaque palier permet de garantir des conditions expérimentales reproductibles, suivie d'acquisitions (*durée typique : 3 s*) d'images (2D) SAXS/WAXS enchaînées avec des mesures d'impédance électrochimique (*durée typique : 4 à 6 min*). Les vitesses de chauffe et de refroidissement ont été fixées à 3 °C/min. Lorsque la température de 140 °C est atteinte, un champ magnétique externe de 1 Tesla est progressivement appliqué (*de manière incrémentale avec des pas de 0.2 Tesla entre chaque acquisition*). Par la suite, l'échantillon a été refroidi jusqu'à 50 °C, avant d'être soumis à une nouvelle phase de chauffage jusqu'à 140 °C ; ces deux derniers cycles ayant été effectués en conservant un champ magnétique de 1T.

À 140 °C, la procédure inverse est mise en place : le champ magnétique est progressivement réduit de 1 à 0 Tesla. Enfin, l'échantillon est soumis à un second cycle de refroidissement en l'absence de champ magnétique, afin de pouvoir comparer les cycles avec (*refroidissement 1*) et sans champ magnétique (*refroidissement 2*). La

Figure 91 synthétise de manière synoptique les différentes étapes du protocole expérimental des cycles en température imposés à l'échantillon.

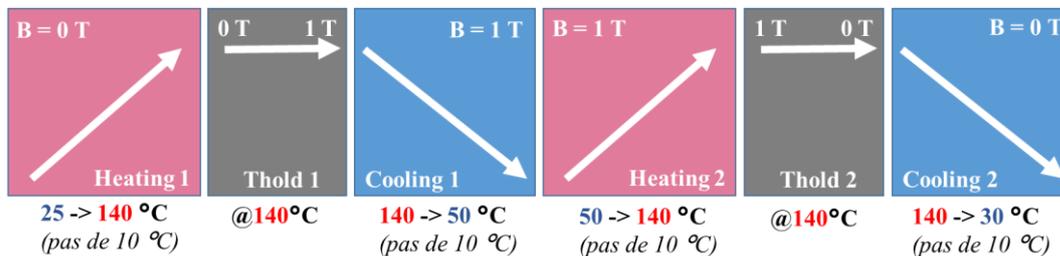


Figure 91 : Représentation synoptique du protocole expérimental des cycles en température imposés avec et sans application de champ magnétique lors des expériences menées sur la ligne ID31@ESRF.

Traitement des données sur la ligne ID31@ESRF. Le traitement des images 2D des échantillons de CLITs s'est effectué via deux types de procédures d'intégration radiale pour obtenir des profils 1D : azimutale (*permettant d'obtenir des informations sur l'organisation supramoléculaire dans l'épaisseur*) et équatoriale (*permettant d'obtenir des informations de l'organisation supramoléculaire dans le plan*). Ces intégrations sont obtenues à partir de l'application de deux types de masques différents et sont représentées dans la **Figure 92**. La comparaison entre ces deux types d'intégration permet d'obtenir des informations sur l'anisotropie de structure de l'échantillon. Sur cette même Figure est représenté le faisceau incident de rayons X de section rectangulaire, avec une hauteur de 5 μm et une largeur de 15 μm .

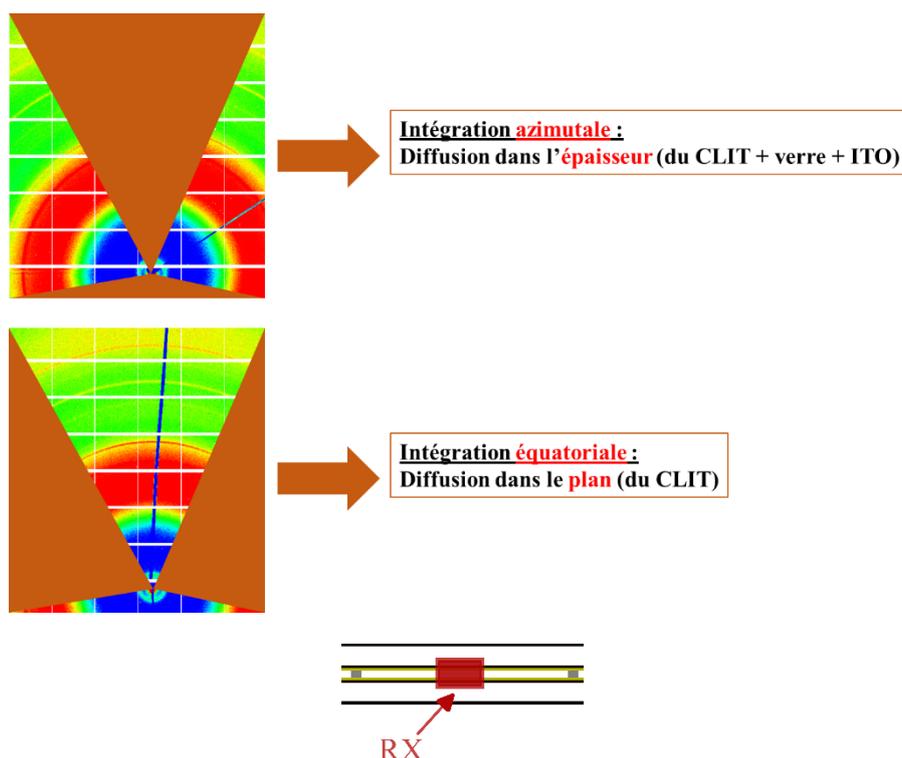


Figure 92 : Illustration des masques appliqués aux images 2D pour l'obtention de deux types d'intégration : dans l'épaisseur et dans le plan de la cellule mince et illustration du faisceau de RX incident sur la cellule cristal liquide.

Sachant que la distance inter-électrodes est de 4 μm et que la hauteur du faisceau de rayons X incident est de 5 μm , le faisceau incident diffuse sur les électrodes et les substrats en verre. Pour prendre en compte ce diffus additionnel, les contributions liées à la diffusion du faisceau de rayons X sur les électrodes d'ITO et du verre sont éliminées par la soustraction adéquate d'une cellule vide. La **Figure 93** montre un exemple de soustraction d'un profil 1D de diffusion brut du C-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{N}(\text{CN})_2^-$ à 60 °C lors du premier cycle de refroidissement par celui de la cellule vide. Une contribution de faible intensité, liée aux électrodes d'ITO est observée à $q =$

0.19 \AA^{-1} et une autre d'intensité plus importante et plus diffuse à $q = 1.73 \text{ \AA}^{-1}$ liée à la diffusion des substrats en verre.

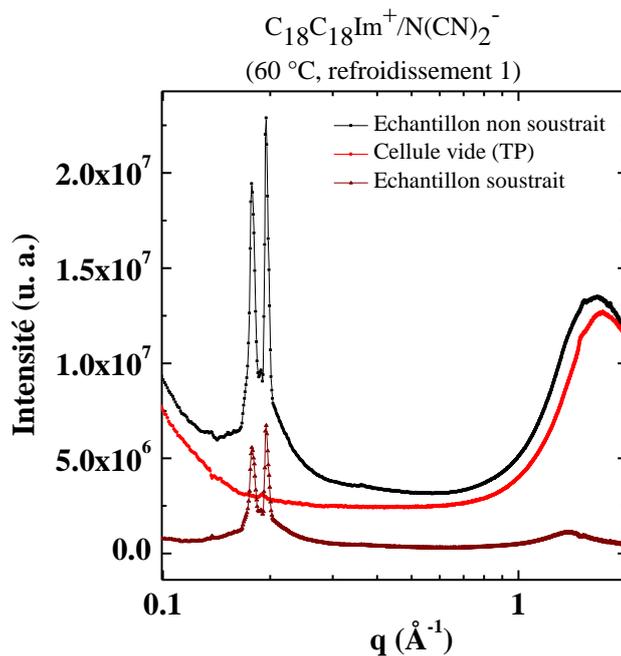


Figure 93 : Superposition de profils 1D de diffusion SAXS/WAXS brut de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 60 °C lors du cycle de refroidissement (noir), de la cellule vide (rouge) et soustrait de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 60 °C lors du cycle de refroidissement (marron).

III.3 Au sein de structures conducteurs anioniques (A-CLITs)

III.3.1 Variations du comportement mésomorphe de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$

Cette section est consacrée à l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$. Comme relevé au cours du chapitre II, ce CLIT forme une mésophase SmA_d , c'est-à-dire une structure en couche permettant un transport ionique principalement bidimensionnel. Une des caractéristiques importantes de la mésophase SmA est une mobilité élevée dans le plan des couches. Des études SAXS/WAXS(T) effectuées sur la ligne CRG BM02-D2AM@ESRF (en l'absence de champ magnétique externe) montrent que la mésophase SmA_d se forme entre 57,5°C et 80 °C. Dans la suite de ce paragraphe, les résultats obtenus dans le cadre de cette étude effectuée sur la ligne ID31@ESRF en présence ou absence d'un champ magnétique externe seront comparés à ceux obtenus sur la ligne CRG BM02-D2AM@ESRF.

III. 3. 1. A. Effet du champ magnétique sur les distances inter-lamellaires de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$

$C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (Intégration dans l'épaisseur, refroidissement 1 vs. 2). La Figure 94 regroupe les profils 1D de diffusion intégrés dans l'épaisseur de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ obtenus lors des deux cycles de refroidissements, le premier cycle avec l'application d'un champ magnétique ($B = 1$ T) et le second cycle sans application de champ magnétique ($B = 0$ T).

Dans la zone des faibles valeurs du module du vecteur de diffusion q , deux contributions de faible largeur à mi-hauteur et d'intensités importantes se démarquent entre 50 et 90 °C au cours des deux cycles de refroidissement. Dans le cas du second refroidissement ($B = 0$ T), ces contributions sont notées **1** et **2**, et dans le cas du premier refroidissement ($B = 1$ T), celles-ci sont notées **1'** et **2'**. Ces contributions sont associées à un halo diffus aux hautes valeurs du module du vecteur de diffusion q entre 50 et 90 °C (correspondant à des distances de 4.52 à 4.59 Å respectivement) liées aux distances intermoléculaires entre chaînes n -alkyles désordonnées (à l'état fondu) en interactions de van der Waals, confirmant ainsi la présence d'une organisation lamellaire (de type SmA) dans cet intervalle de température.

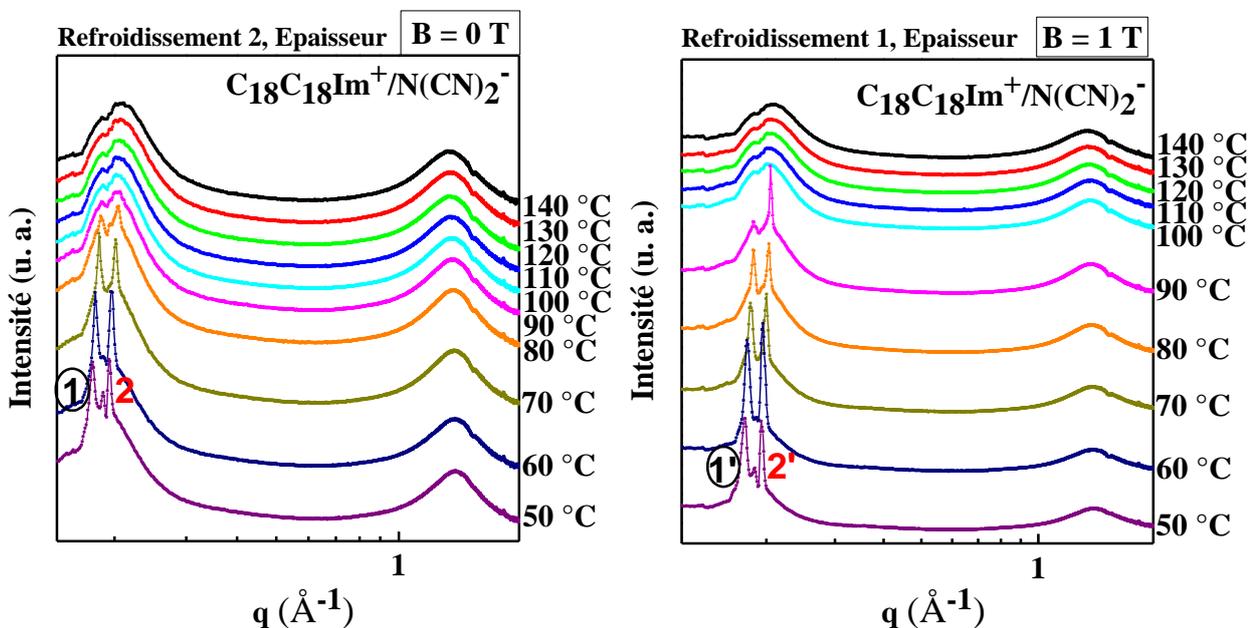


Figure 94 : Evolution des profils 1D de diffusion intégrés selon l'épaisseur en fonction de la température de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ lors du second refroidissement avec $B = 0$ T (à gauche) et lors du premier refroidissement avec $B = 1$ T (à droite).

Afin d'attribuer les réflexions **1**, **2**, **1'** et **2'**, il est indispensable de comparer ces valeurs à celles relevées sur la ligne CRG BM02-D2AM@ESRF. Sur la Figure 95 sont comparées les évolutions des distances caractéristiques extraites des profils 1D de diffusion intégrés selon l'épaisseur de l'échantillon bulk lors du premier et second refroidissement. Les valeurs des distances caractéristiques **1** ($B = 0$ T, refroidissement 2) en

fonction de la température sont plus proches des valeurs bulk (différence de 2.0 % à 60 °C, 0.5 % à 70 °C et 1.2 % à 80 °C) que celles des contributions 2 (B = 0 T, refroidissement 1) dont les écarts sont de 10.4 %, 9.7 % et 7.8 % à 60, 70 et 80 °C. Ces derniers écarts sont trop importants pour correspondre à l'échantillon bulk. **Ainsi, les réflexions 1 et 1' correspondent aux premiers ordres de la mésophase SmA_d** et les deux autres contributions correspondent à celles liées aux premiers ordres de l'organisation lamellaire des molécules d'A-CLITs à la surface des électrodes. De plus, il est observé que l'application d'un champ magnétique n'a pas d'influence notable sur les distances caractéristiques dans la direction de l'épaisseur de l'échantillon.

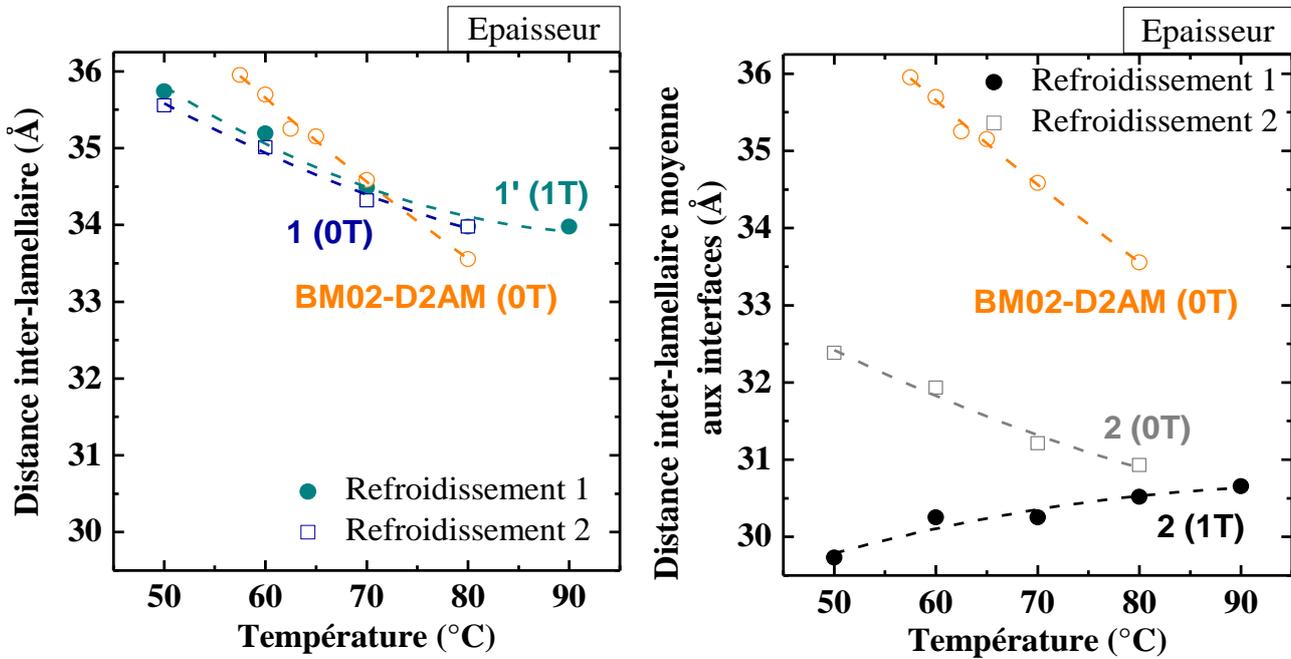


Figure 95 : Comparaison entre les valeurs de distances caractéristiques obtenus sur les lignes CRG BM02-D2AM@ESRF et ID31@ESRF de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ de la réflexion du premier ordre (à gauche) et d'une réflexion de 2nd ordre correspondant aux distances caractéristiques liées aux ancrages des molécules d'A-CLIT aux interfaces (à droite). Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré.

$C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (Intégration dans le plan, refroidissement 1 vs. 2). La Figure 96 présente les profils 1D de diffusion de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ obtenus par intégration dans le plan. De la même manière que lors de l'intégration selon l'épaisseur, deux contributions sont observées dans la zone des faibles valeurs du module du vecteur de diffusion q au cours de chacun des deux cycles de refroidissement. Ces contributions sont respectivement notées 3 et 4 lors du second refroidissement, et 3' et 4' lors du premier refroidissement. Un halo diffus se manifeste dans la zone des valeurs élevées du module du vecteur de diffusion q , précisément de 4.5 à 4.7 Å et de 4.6 à 4.8 Å lors du premier et du second refroidissement entre 50 et 140 °C, respectivement. Il est typique des distances caractéristiques moyennes observées entre chaînes *n*-alkyles fondues en interactions de van der Waals.

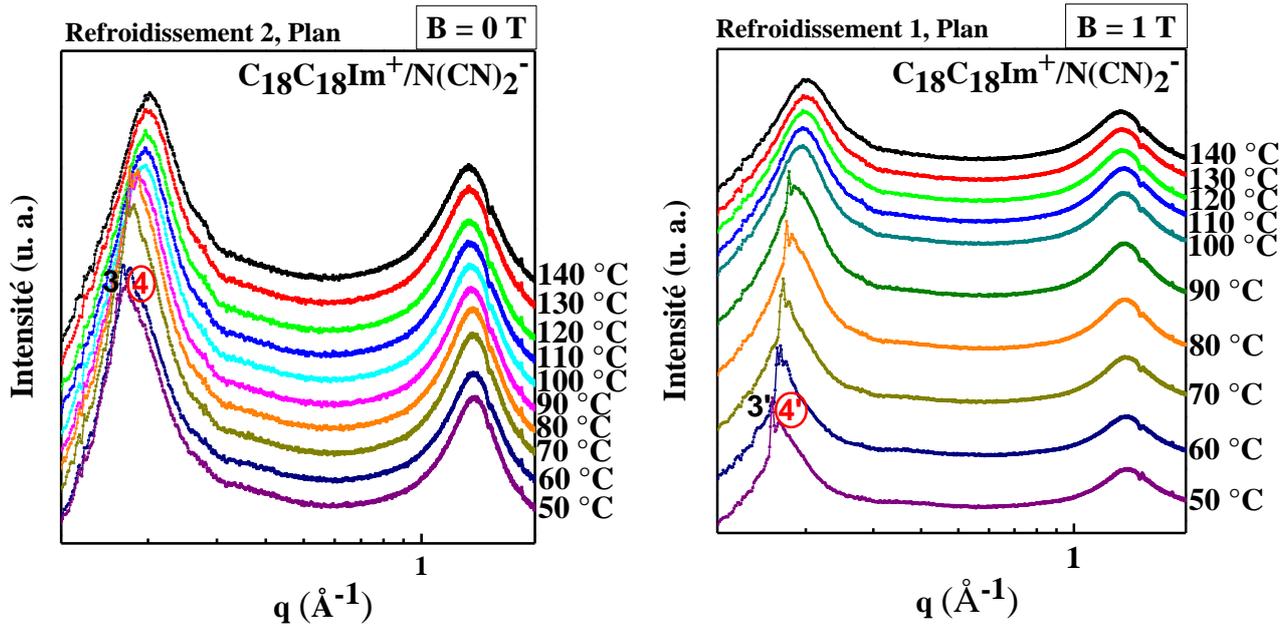


Figure 96 : Evolution des profils 1D de diffusion intégrés radialement dans le plan en fonction de la température de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ lors du second refroidissement avec $B = 0$ T (à gauche) et lors du premier refroidissement 1 avec $B = 1$ T (à droite).

Sur la base de sommes de fonctions gaussiennes, il est possible de déconvoluer les différentes contributions des profils 1D de diffusion de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ lors des cycles de refroidissement. Les contributions 3, 3', 4 et 4' sont légendées sur la **Figure 97**. Les autres plans de réflexion observés sont intrinsèquement liés aux distances caractéristiques entre les molécules d'A-CLITs, représentés par les fonctions gaussiennes de couleur verte sur la même courbe. La fonction gaussienne de couleur violette correspond à d'autres distances au sein de l'A-CLIT dont la nature n'a pas été déterminée.

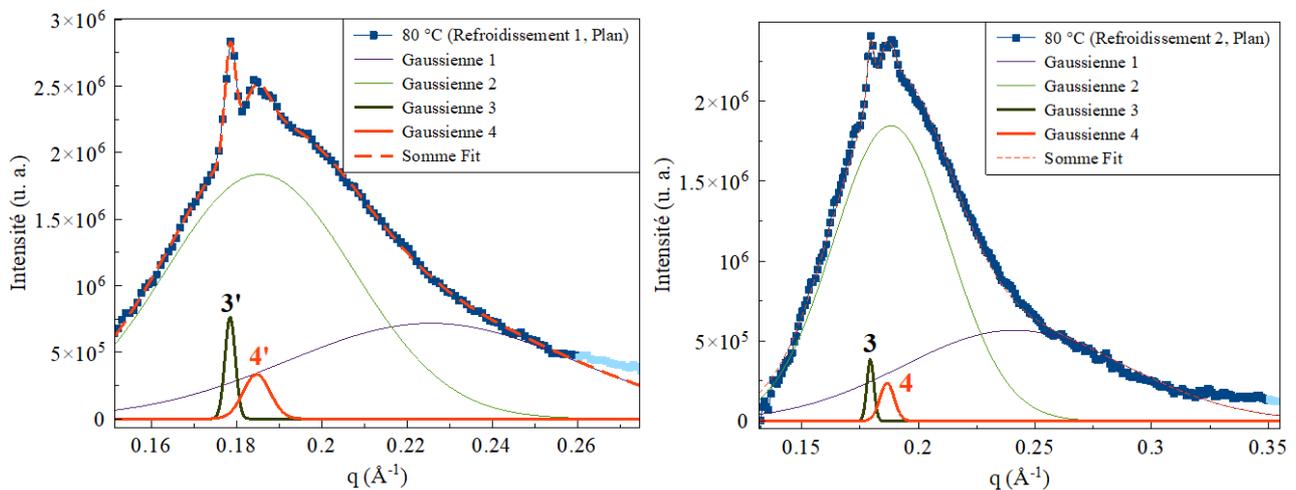


Figure 97 : Profils de diffusion 1D intégrés dans le plan à 80 °C de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ lors du premier refroidissement avec $B = 1$ T (à gauche) et lors du second refroidissement avec $B = 0$ T (à droite).

En appliquant la même démarche que précédemment, les distances caractéristiques liées aux contributions 3, 3', 4 et 4' sont comparées aux distances inter-lamellaires "bulk" (obtenues sur la ligne BM02-D2AM@ESRF) (**Figure 98**). Un écart moins important est observé entre ces distances inter-lamellaires et les valeurs des distances caractéristiques de la contribution 4 (2.4 %, 1.7 % et 0.6 % d'écart avec les distances inter-lamellaires bulk à 60, 70 et 80 °C respectivement) par rapport à celles liées à la contribution 3 (2.2 %, 3.9 % et 4.9 % d'écart avec les distances inter-lamellaires bulk à 60, 70 et 80 °C, respectivement). **La série de contributions 4 correspond ainsi aux distances inter-lamellaires de l'échantillon** quand celles notées 3 correspondent à celles liées aux premiers ordres de l'organisation lamellaire des molécules d'A-CLIT à la surface des électrodes.

L'effet de l'ajout de champ magnétique B induit une augmentation des distances inter-lamellaires de la série de contributions 4 de 3.2 % à 50 °C, 1.5 % à 60 °C, 2.5 % à 70 °C, 2.5% à 80 °C et 1.0 % à 90 °C. Ainsi, le champ magnétique induit une faible augmentation, mais différenciée en fonction de la température, des distances inter-lamellaires de l'A-CLIT dans la direction du plan ; le champ magnétique étant normal aux plans des couches de la mésophase smectique.

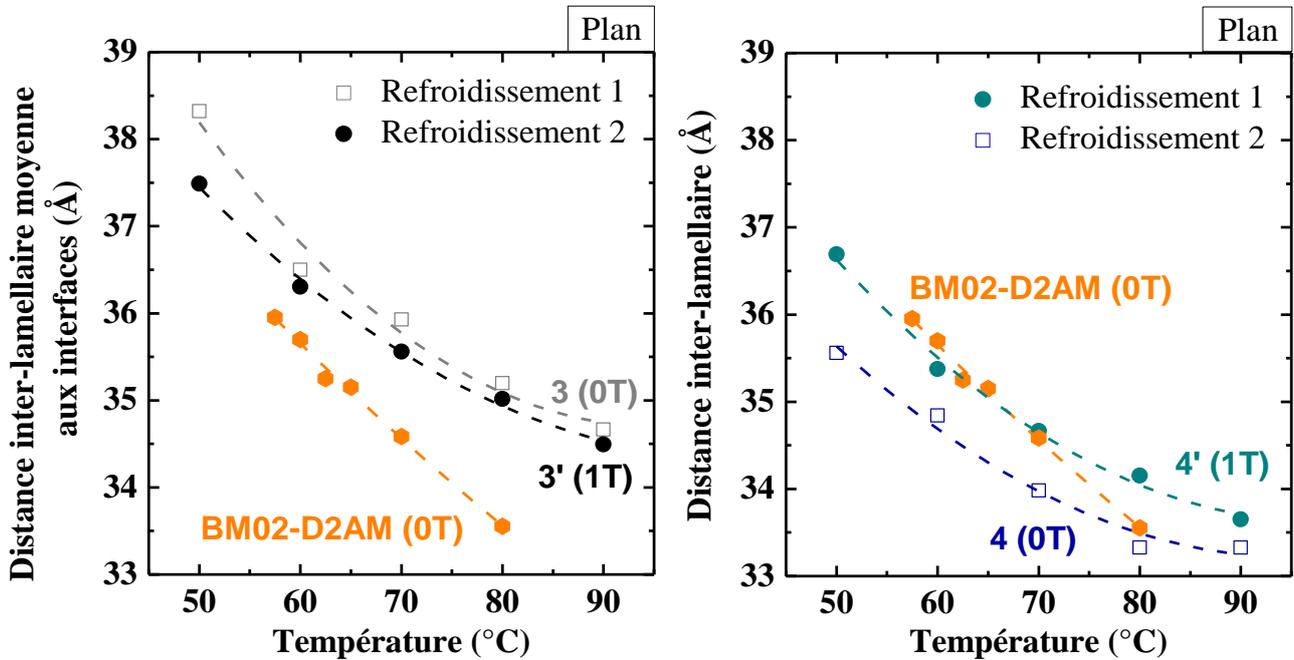


Figure 98 : Comparaison des valeurs de distances caractéristiques obtenues sur les lignes BM02-D2AM@ESRF et ID31@ESRF de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ obtenues par intégration dans le plan de l'échantillon avec celles liées aux ancrages aux interfaces (à gauche) et des distances inter-lamellaires (à droite). Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré.

III. 3. 1. B. Effet du champ magnétique sur l'alignement homogène de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$

$C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (Effet du champ magnétique sur l'alignement homogène). En conclusion nous avons mis en évidence une influence du champ magnétique sur l'alignement homogène des molécules de CLITs (*observé également sous microscopie POM*) dans le bulk et au voisinage des électrodes d'ITO. L'effet du champ magnétique induit un éloignement des molécules d'A-CLITs dans le plan et un rapprochement des molécules d'A-CLITs à l'interface comme illustré dans la Figure 99.

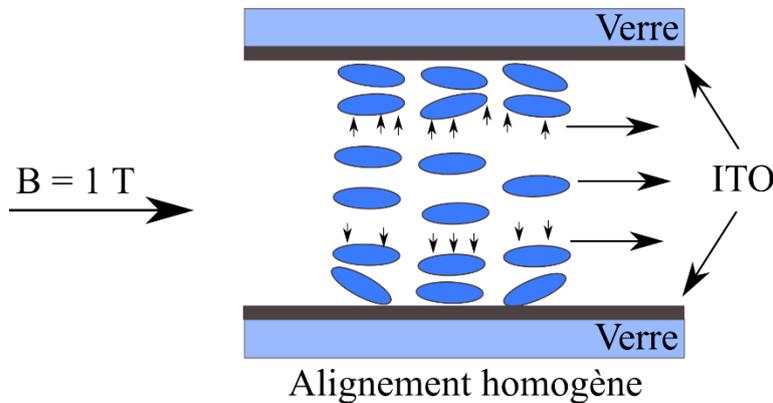


Figure 99 : Illustration de l'alignement homogène des molécules d'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ bulk et au voisinage immédiat des électrodes d'ITO au sein d'une cellule cristal-liquide en configuration through-plane (TP).

III. 3. 1. C. Effet du champ magnétique sur les tailles de domaines de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$

$C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (Effet du champ magnétique sur les longueurs de corrélation). L'évolution des longueurs de corrélation de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ en fonction de la température lors du premier (avec champ magnétique) et du second (sans champ magnétique) refroidissement est illustrée dans la **Figure 100**. En intégrant selon l'épaisseur, il est observé un effet du champ magnétique sur l'augmentation des tailles de domaines d'environ 770 Å à 80 °C respectivement alors que dans le plan, l'effet du champ magnétique sur la mosaïcité est lié à une augmentation d'environ 500 Å à 80 °C.

La différence d'évolution dans l'épaisseur et le plan est due à la prise en compte, respectivement, plus ou moins importante du diffus aux interfaces avec les électrodes où l'alignement homogène est plus important, dû aux ancrages. L'évolution dans le plan montre clairement qu'il est possible d'accroître les tailles moyennes des domaines dynamiques en appliquant un champ magnétique. Cette observation était un préalable indispensable pour décrire des corrélations entre la mosaïcité et le transport ionique.

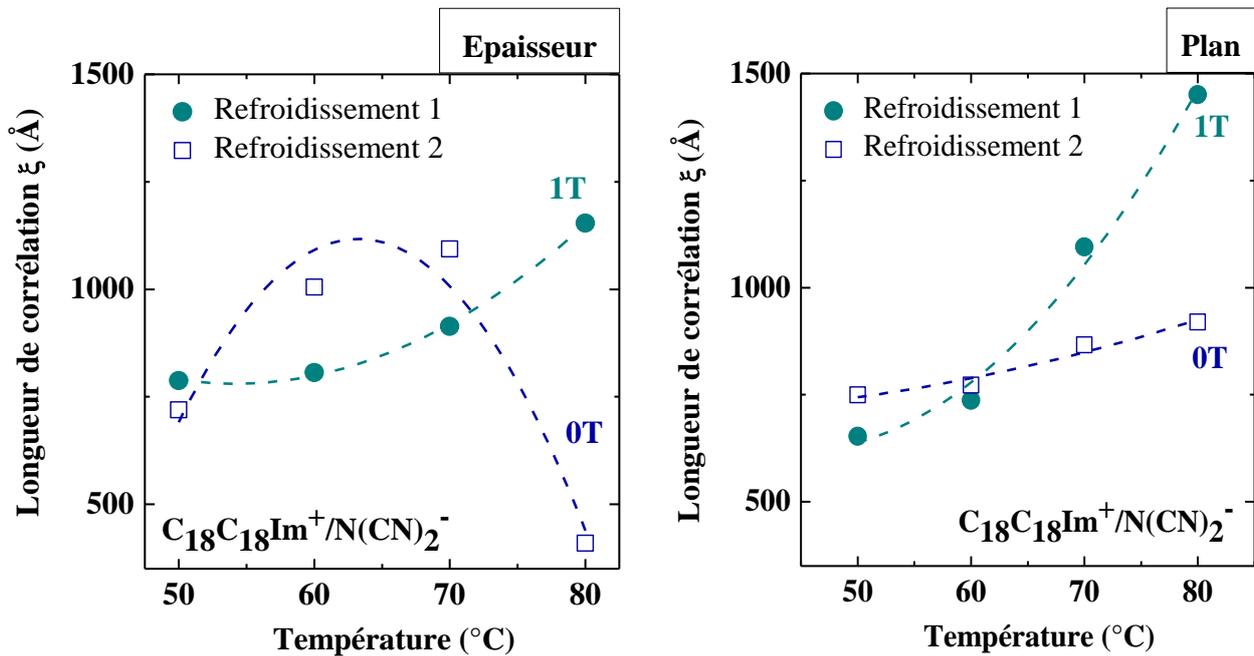


Figure 100 : Evolution des longueurs de corrélation ξ en fonction de la température de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ obtenus par intégration dans l'épaisseur (à gauche) et dans le plan (à droite). Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré.

$C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (Effet du champ magnétique sur le nombre de lamelles par domaine). Le nombre de lamelles par domaine formé par l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ en fonction de la température lors du premier et second refroidissement est présenté dans la **Figure 101**.

De la même manière que pour les longueurs de corrélation, l'application du champ magnétique induit un effet notable sur le nombre de lamelles par domaine aux hautes valeurs de température. Ce nombre dans la direction de l'épaisseur augmente d'environ 22 lamelles sous l'application du champ magnétique à 80 °C. Et à 70 et 80 °C, dans la direction du plan, avec une augmentation d'environ 6 lamelles par domaine et de 15 lamelles par domaine est respectivement observée. Ces observations montrent que l'application d'un champ magnétique induit une diminution de la mosaïcité dynamique à haute température (~70-80°C), l'agitation thermique devenant suffisante pour induire un meilleur ordonnancement des moments dipolaires des molécules d'A-CLITs, induisant une augmentation globale de la taille des domaines (nombre de lamelles plus élevé). Une augmentation de la taille des domaines induit une diminution du nombre d'interfaces homophasiques (pénalisant le transport) et une amélioration des propriétés de transport ionique est attendue.

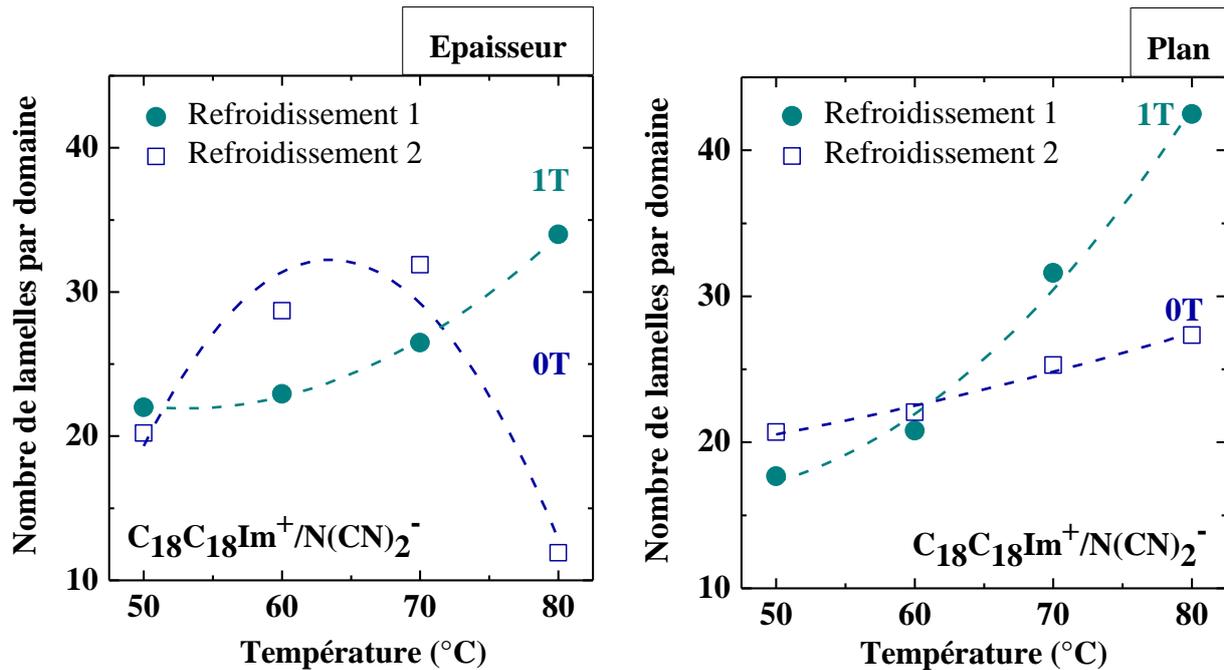


Figure 101 : Evolution du nombre moyen de lamelles par domaine en fonction de la température de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ dans l'épaisseur (à gauche) et dans le plan (à droite). Les lignes en pointillés servent à guider l'œil du lecteur et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré.

III. 3. 2. A. Effet du champ magnétique sur le transport ionique de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$

$C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (Effet du champ magnétique sur les propriétés de transport ionique). Après avoir évalué l'effet du champ magnétique sur l'organisation supramoléculaire de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$, son effet sur les propriétés de transport ionique est concomitamment étudié ci-après. Les valeurs de capacités liées à l'électrolyte et du paramètre n obtenus à l'aide de la modélisation d'un circuit équivalent (*cf. Chapitre IV, partie 12.1 pour plus de détails*) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ lors des deux cycles de refroidissement sont présentées dans la **Figure 102**. Le circuit équivalent est composé d'une résistance R_1 en série avec une résistance R_2 en parallèle avec un élément de phase constante (CPE_1). La résistance R_1 permet de modéliser la résistance des câbles, connections, collecteurs de courant et électrodes. La principale contribution est celle des électrodes en ITO. R_2 correspond à la résistance de l'électrolyte alors que l'élément CPE_1 représente la contribution capacitive de l'électrolyte.

Les valeurs de capacité présentent de grandes variations, augmentant de $\sim 10^{-9}$ à 10^{-5} F de 40 à ~ 90 °C (\sim plage de température de mésomorphisme de la SmA) associée à une baisse significative du paramètre n (lié au degré d'homogénéité du système, ses valeurs sont comprises entre 0 et 1, avec 1 pour un milieu parfaitement homogène) de 0.9-0.8 à ~ 0.6 . Sachant que les valeurs de capacités bulk au sein de la matière molle débutent aux alentours de 10^{-10} - 10^{-9} F (contrairement à la valeur de 10^{-12} dans les matériaux inorganiques)¹⁷⁵, il est postulé que ces valeurs de capacités correspondent aux valeurs bulk de la mésophase SmA, en prenant également en compte l'inhomogénéité du dépôt de l'échantillon à la surface et la présence de bulles d'air déjà présents initialement (taux de remplissage d' $\sim 88\%$). L'augmentation importante des valeurs de capacités peuvent être attribuées aux effets de la température, augmentant le désordre et l'inhomogénéité au sein du CLIT de manière importante.

Au-delà d'environ 90 °C, une transition progressive vers l'état isotrope homogène (*au-dessus de la température de clarification*) est observée, associée à une diminution des valeurs de capacités ($\sim 10^{-6}$ à 10^{-7} F) et à l'augmentation des valeurs de n (~ 0.6 à ~ 0.9). L'état isotrope correspond à un état où les inhomogénéités sont

¹⁷⁵ Irvine, J. T. S., Sinclair, D. C., & West, A. R., Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Advanced Materials*, 2(3), 132-138 (1990). <https://dx.doi.org/10.1002/adma.19900020304>

reliées à une mosaïcité impactée par l'effet de la température sur l'autoassemblage dynamique de la mésophase SmA_d en domaines lamellaires séparés par des interfaces.

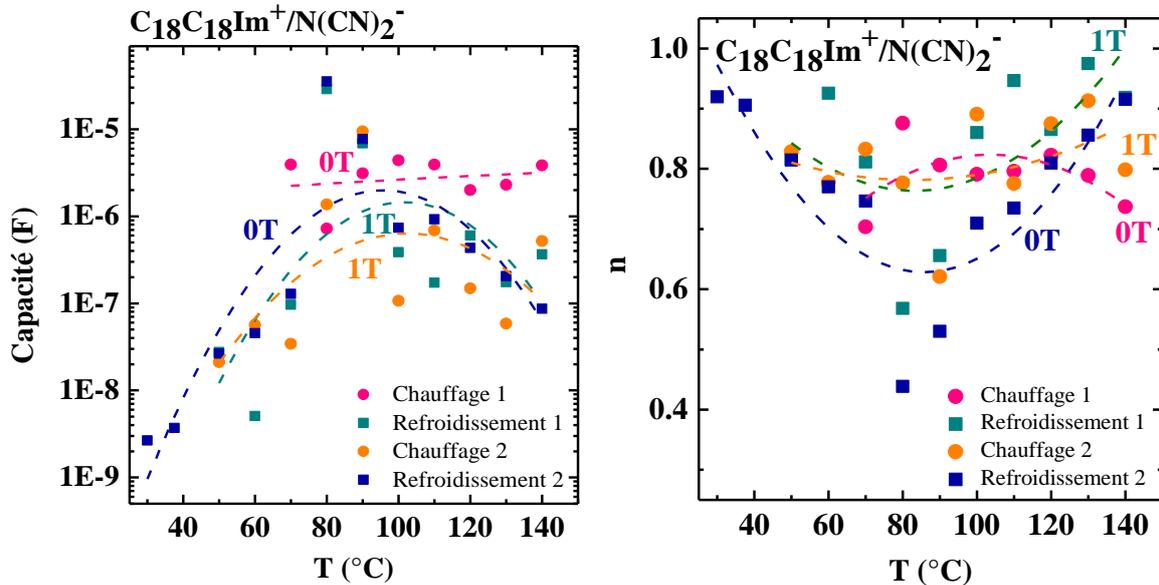


Figure 102 : Evolution des valeurs de capacités à l'interface échantillon-électrode (à gauche) et des valeurs du paramètre n (droite) en fonction de la température de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$. Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur et sont obtenues par l'ajustement expérimental des données à l'aide de fonctions polynômiales du second degré.

La **Figure 103** présente les évolutions des valeurs de conductivité ionique obtenues par EIS et ajustées par modélisation via un circuit électrique équivalent (*un circuit équivalent et des diagrammes de Nyquist sont représentés dans la **Figure 104***) et de σ_{1T}/σ_{0T} correspondant au rapport entre les valeurs de conductivités obtenues lors du premier refroidissement (1T) et lors du second refroidissement (0T).

La valeur de résistance liée à l'ITO donnée par la société Instec Inc. est de 25 Ohms. Lors du premier cycle de refroidissement ($B = 1T$), les valeurs de conductivité ionique augmentent avec la température. En comparant ces valeurs de conductivité obtenues avec l'application d'un champ magnétique (refroidissement 1) avec celles obtenues sans champ magnétique (refroidissement 2), il est observé que l'application de champ magnétique au sein du système d'A-CLIT induit une augmentation d'un facteur 2 à 3 des valeurs de conductivités ionique entre 80 à 140 °C. Ainsi, du fait de la réduction du désordre et du nombre d'interfaces homophasiques (*pouvant pénaliser le transport des anions*), une augmentation naturelle des valeurs de conductivité est observée.

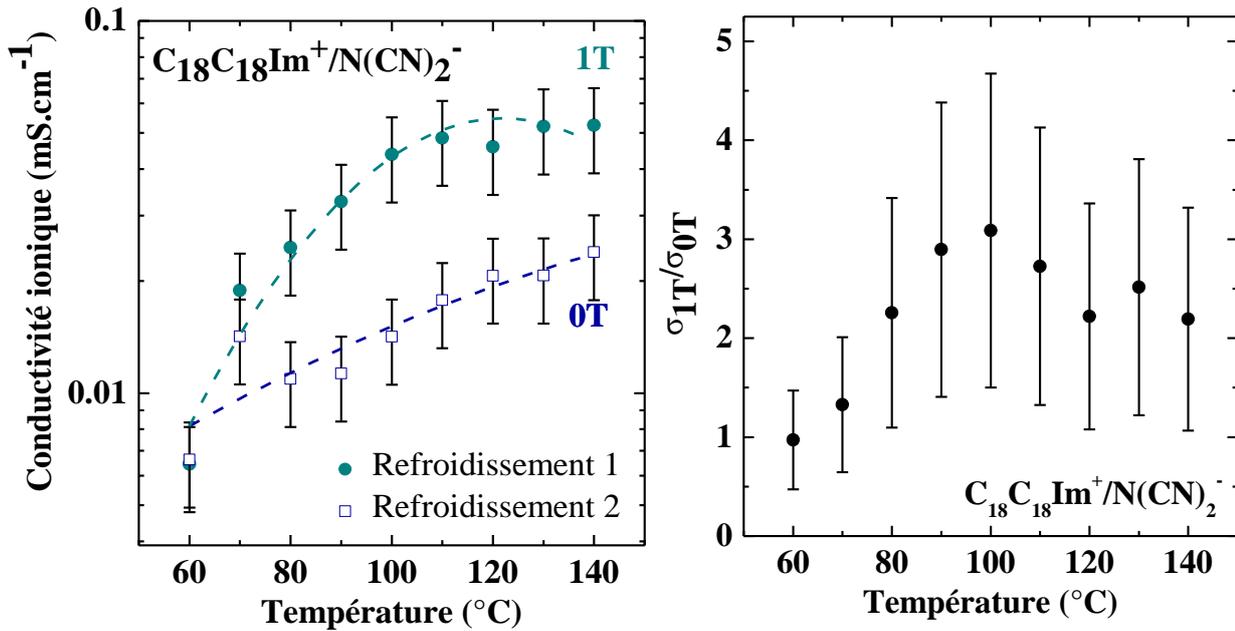


Figure 103 : Evolution des valeurs de conductivité ionique en fonction de la température de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ lors des premier ($B = 1 T$) et second ($B = 0 T$) cycles de refroidissement ainsi que du rapport des valeurs de conductivités σ_{1T}/σ_{0T} . Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré. Voir le Chapitre IV, Section 13 pour plus de détails sur le calcul des incertitudes.

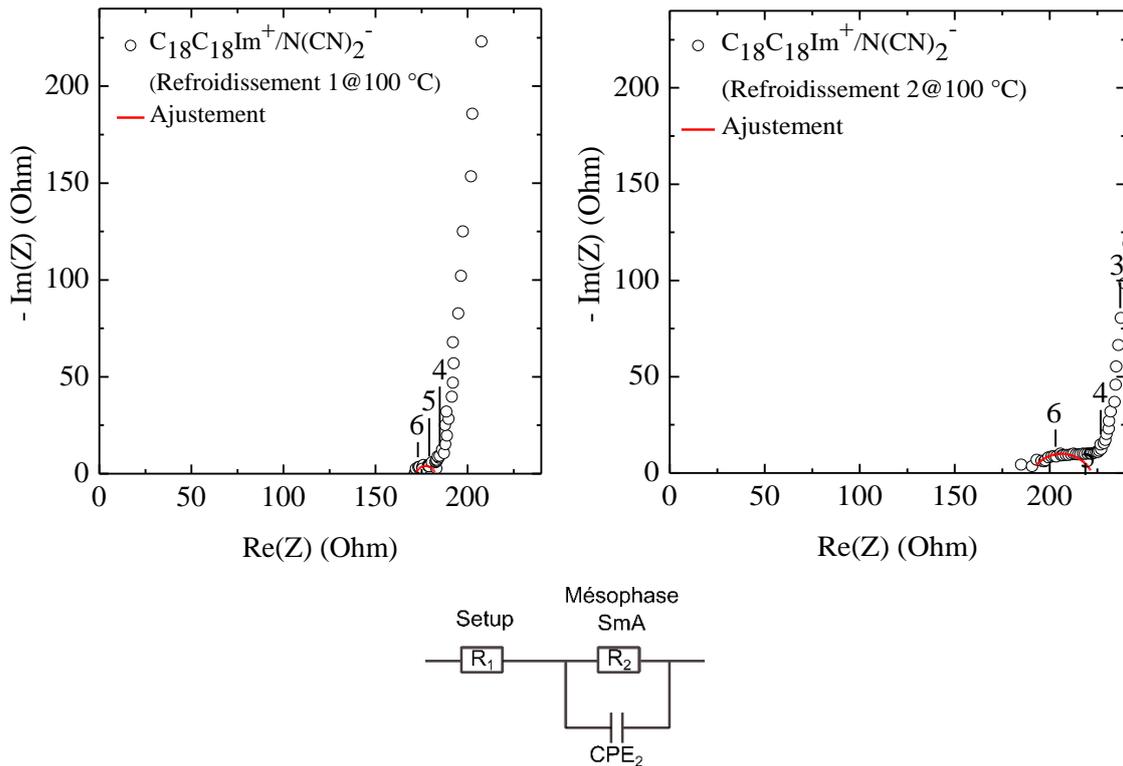


Figure 104 : Diagrammes de Nyquist de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 100 °C lors du premier et second refroidissement en température. Circuit électrique équivalent ayant permis la modélisation des données expérimentales issues de la caractérisation EIS. Une ligne continue (rouge) représente l'ajustement des points expérimentaux (bleu). Les chiffres positionnés au-dessus des lignes rouges représentent les décades en fréquence.

III. 3. 3. A. Effet du champ magnétique sur l'épaisseur des sous-couches ioniques d_{ion} de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$

$C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (Effet du champ magnétique sur l'épaisseur de la sous-couche ionique d_{ion}). Une démarche similaire à celle adoptée dans le chapitre 2 a été entreprise, en calculant l'épaisseur de la sous-couche ionique d_{ion} en fonction de la température, à partir de l'utilisation de la formule empirique (Eq7) approximant les valeurs des volumes moléculaires V_{mol} .

Les évolutions des épaisseurs des sous-couches ioniques (polaires) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ lors des cycles de refroidissement sont présentées dans la **Figure 105**. Les épaisseurs diminuent en fonction de l'augmentation de la température entre 50 et 80 °C en raison de l'effet de la température sur l'équilibre interactions Coulombiques/van der Waals. La présence d'un champ magnétique induit un écart des épaisseurs d_{ion} inférieur à 0.03 Å de 50 à 70 °C dans la direction de l'épaisseur de l'échantillon, et dans le plan, une augmentation des épaisseurs de la sous-couche ionique variant de 0.07 à 0.11 Å entre 50 et 80 °C. Il est difficile d'en tirer une conclusion sur l'effet du champ magnétique sachant que la moyenne entre les volumes bulk et aux interfaces ont des évolutions propres pouvant amener à une moyenne sur le volume illuminé ayant une faible variation.

De plus, ces valeurs obtenues en cellule mince lors du second refroidissement (*sans application de champ magnétique*) sont comparées aux valeurs obtenues entre deux films minces de Kapton™ (*sur la ligne BM02-D2AM@ESRF*). Il est observé que ces dernières valeurs sont ~1.5 fois plus élevées (*dans le cas des intégrations dans l'épaisseur*) et ~1.6 fois plus élevées (*dans le cas des intégrations dans le plan*). Ces résultats montrent qu'en cellule mince, l'épaisseur des sous-couches ioniques d_{ion} est moindre par rapport à celle obtenues sur la ligne de lumière CRG BM02-D2AM@ESRF en raison du confinement imposé par la distance inter-électrodes de 4 µm, les domaines possèdent moins d'espace pour s'autoassembler pleinement, compressant les sous-couches ioniques.

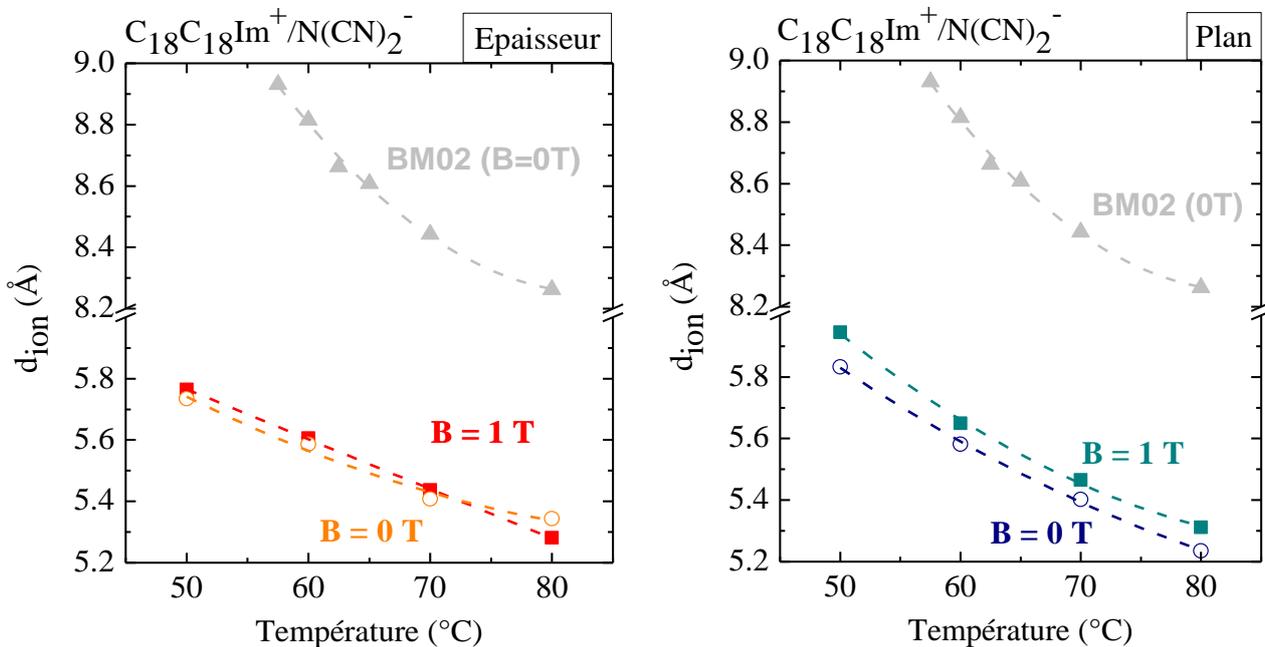


Figure 105 : Evolution des épaisseurs moyennes des sous-couches ioniques (polaires) dans l'épaisseur (à gauche) et dans le plan (à droite) lors du premier et second refroidissement de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$. Ces valeurs sont comparées à celles obtenues à l'état bulk entre deux feuilles de Kapton™ sur la ligne CRG BM02-D2AM@ESRF. Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré.

III. 3. 3. B. Effet du champ magnétique sur l'épaisseur des sous-couches aliphatiques d_{ch} de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$

$C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (Effet du champ magnétique sur l'épaisseur des sous-couches aliphatiques). L'évolution des épaisseurs moyennes des sous-couches aliphatiques (*apolaires*) en fonction de la température est illustrée dans la **Figure 106**. Les épaisseurs des sous-couches aliphatiques d_{ch} est obtenue par la différence entre les distances inter-lamellaires et les épaisseurs des sous-couches ioniques. Les résultats obtenus par intégration dans l'épaisseur lors des cycles de refroidissement en température montrent une tendance similaire à celle observée pour les sous-couches ioniques.

Les épaisseurs d_{ch} diminuent en fonction de l'augmentation de la température entre 50 et 80 °C. En évaluant l'influence de l'application d'un champ magnétique dans la direction de l'épaisseur de la cellule, celui-ci n'induit pas d'effet notable sur l'épaisseur des sous-couches aliphatiques avec un écart inférieur à 0.15 Å de 50 à 70 °C. Dans la direction du plan, l'application d'un champ magnétique provoque une augmentation des épaisseurs des sous-couches d'un facteur 1.02. L'application d'un champ magnétique provoque ainsi une très légère dilatation des sous-couches apolaires dans le plan de l'échantillon. Ce résultat s'interprète comme une conséquence de la dilatation des sous-couches ioniques d_{ion} puisque les interactions ioniques sont affaiblies et pour compenser, le degré d'interdigitation des chaînes *n*-alkyles diminue de même.

De même, en comparant les valeurs des épaisseurs de sous-couches aliphatiques obtenues en cellule mince lors du second refroidissement (*sans application de champ magnétique*) et les valeurs obtenues entre deux feuilles de Kapton™ (*sur la ligne CRG BM02-D2AM@ESRF*) à 60, 70 et 80 °C, il est observé que ces dernières valeurs sont moins importantes avec un facteur d'environ 0.9. Ces résultats montrent qu'en cellule mince, les chaînes aliphatiques sont moins interdigitées que lors des expériences menées sur BM02-D2AM@ESRF entre deux feuilles de Kapton™.

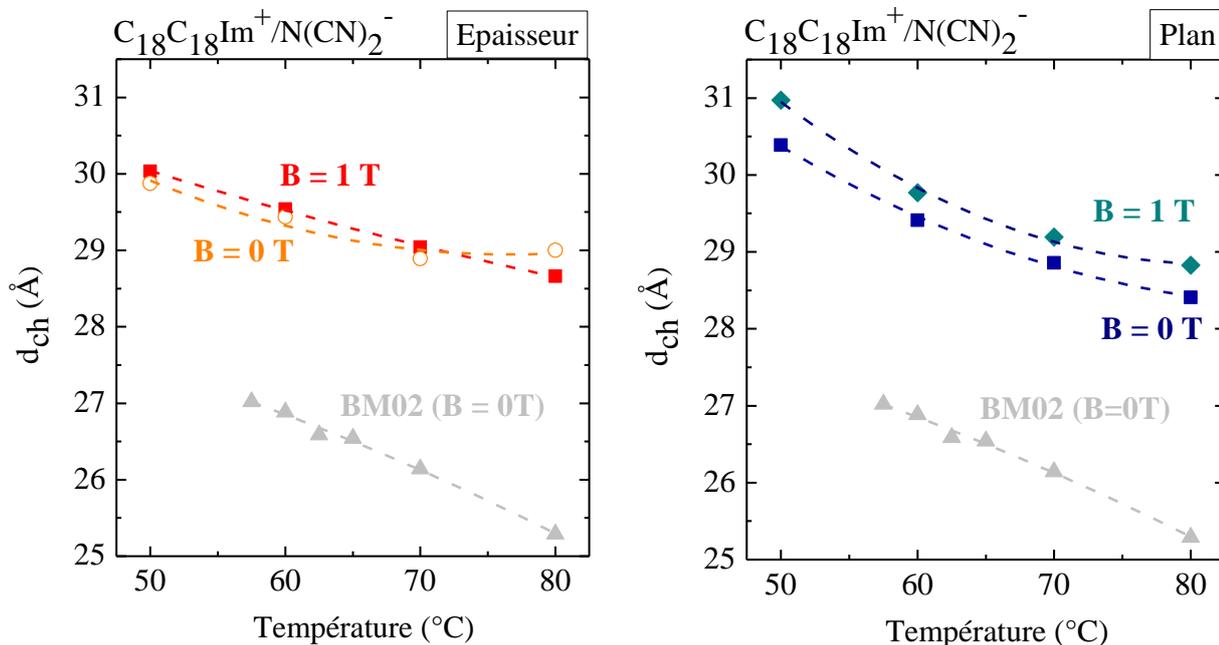


Figure 106 : Evolution des épaisseurs des sous-couches aliphatiques (apolaires) par intégration radiale dans l'épaisseur (à gauche) et dans le plan (à droite) lors du premier et second refroidissement de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$. Ces valeurs sont comparées à celles obtenues entre deux feuilles de Kapton™ sur la ligne CRG BM02-D2AM@ESRF. Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré.

L'ensemble des résultats met en évidence une influence du champ magnétique sur les sous-couches ioniques et aliphatiques se manifestant principalement dans le plan plutôt que dans l'épaisseur des lamelles (*car la direction du champ magnétique est colinéaire au plan et les couches sont normales au plan de la cellule*). En effet, la dilatation des sous-couches ioniques d_{ion} (*interactions ioniques affaiblies*) induit la diminution du degré

d'interdigitation des chaînes *n*-alkyles. Cette évolution représente le moteur à l'échelle locale/moléculaire de la mosaïcité dynamique au sein de la mésophase SmA_d du CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/N(CN)₂⁻.

III. 3. 3. C. Effet du champ magnétique sur le confinement de l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/N(CN)₂⁻

C₁₈C₁₈Im⁺/N(CN)₂⁻ (Effet du champ magnétique sur le confinement). Le paramètre C_{2D} permet de décrire le confinement de façon adimensionnel (nombre théorique d'anions pouvant s'accommoder selon la direction transverse à la sous-couche ionique). Son évolution en fonction de la température est présentée dans la **Figure 107**. Les valeurs obtenues par intégration dans l'épaisseur et dans le plan montrent que les valeurs du paramètre C_{2D} diminuent avec la température. Cette tendance montre que le confinement des porteurs de charge est plus prononcé à des températures plus élevées. Nous rationalisons cette évolution par une prévalence des interactions ioniques (*interactions coulombiennes à plus longues portée*) au détriment des interactions de van der Waals qui se trouvent réduites à plus haute température.

En appliquant le champ magnétique, il est observé que celui-ci n'induit pas d'effet notable sur les valeurs de confinement dans la direction de l'épaisseur : variation très faible (*~0.05 anions*) entre 50 et 80 °C. Dans la direction du plan, l'application du champ magnétique induit une augmentation d'*~0.014 anions* entre 50 et 80 °C. Ce résultat indique que la légère expansion de la sous-couche ionique est corrélée à un confinement légèrement moins important dans le plan. Ainsi, en élargissant l'espace disponible (*dilatation des sous-couches ioniques et apolaires*) dans la direction du plan, l'application du champ magnétique induit une diminution du confinement des porteurs de charge entre 50 et 80 °C.

En comparant ces évolutions de C_{2D} obtenues sur la ligne ID31@ESRF lors du second refroidissement (*sans application de champ magnétique*) et celles obtenues sur la ligne de lumière BM02 (*entre deux feuilles de KaptonTM*), il est intéressant de remarquer que le confinement des anions est moins important (**0.76*) lors des mesures effectuées au sein d'une cellule mince que lors des mesures effectuées sur la ligne CRG BM02-D2AM@ESRF entre deux feuilles de KaptonTM à 60, 70 et 80 °C. Ce résultat est expliqué par des distances inter-ions plus importants au sein de la sous-couche ionique (*épaisseur d_{ion} plus importante*).

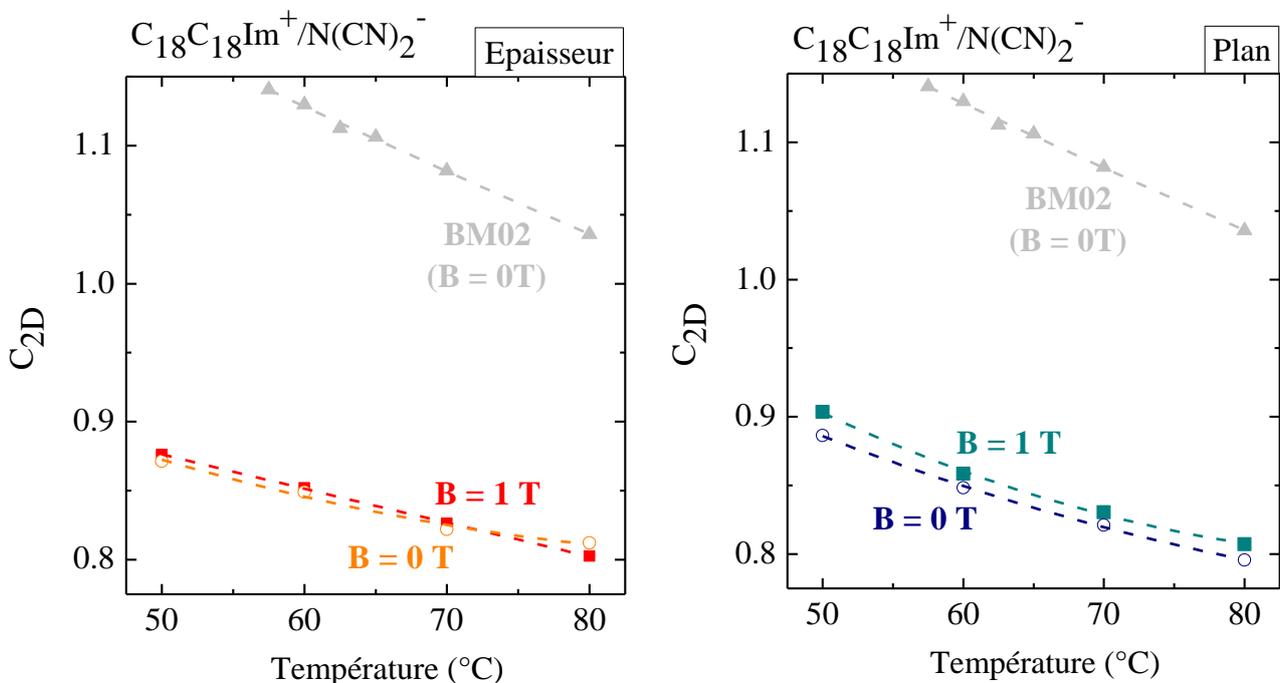


Figure 107 : Evolution du paramètre C_{2D} permettant de décrire de manière adimensionnelle le confinement à l'échelle locale dans l'épaisseur (à gauche) et dans le plan de la cellule (à droite) lors du premier et second refroidissement de l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/N(CN)₂⁻ obtenus sur la ligne ID31@ESRF. Les valeurs sont comparées à celles obtenues entre deux feuilles de KaptonTM sur la ligne CRG BM02-D2AM@ESRF. Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré.

III. 3. 3. D. Corrélations structure-propriétés de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$

$C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (Corrélations entre la structure et les propriétés de transport ionique avec un champ magnétique). La Figure 108 présente l'évolution de la taille des domaines, du nombre de lamelles par domaine et des valeurs du rapport entre la conductivité ionique avec application de champ magnétique (σ_{1T}) et sans application de champ (σ_{0T}) en fonction de la température de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ lors du premier cycle (avec application de champ magnétique) et second cycle (sans application de champ magnétique) de refroidissement.

L'augmentation maximale de la taille des domaines et du nombre de lamelles dans le plan de la cellule cristalline d'~ 150% à 80 °C, est associée à une augmentation maximale des valeurs de conductivité d'environ 300% à 100 °C, induite par l'application du champ magnétique. Contrairement à ce qui est observé dans le cas des matériaux inorganiques céramiques (pour lesquels la température d'augmentation maximale de la taille des grains coïncide avec celle de l'augmentation maximale des valeurs de conductivité), il est observé un décalage de température dans le cas de cet A-CLIT. Ce phénomène témoigne de la complexité des processus de transport ionique au sein des matériaux CLITs (transport par "sauts" et véhiculaire) et est causé par la présence de deux temps caractéristiques différents : le temps caractéristique de réorganisation des domaines et le temps caractéristique lié à la diffusion des porteurs de charge.

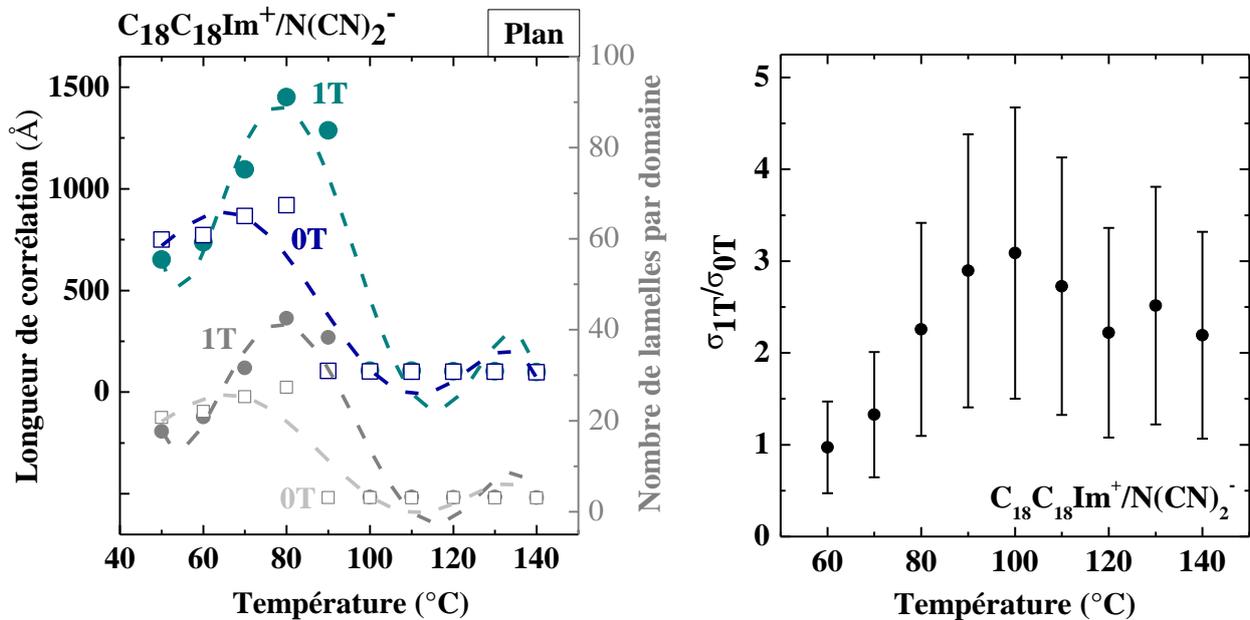


Figure 108 : Evolution des longueurs de corrélation/nombre de lamelles par domaine (à gauche) et des valeurs de conductivité ionique (à droite) en fonction de la température de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ lors du premier cycle ($B = 1$ T) et second cycle ($B = 0$ T) de refroidissement. Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur, et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du cinquième degré. Voir le Chapitre IV, Section 13 pour plus de détails sur le calcul des incertitudes.

En conclusion, l'application d'un champ magnétique induit une taille de domaine mésomorphe (et un nombre de lamelles par domaine) plus importante liée à une augmentation de l'ordre à longue distance dans cet A-CLIT, une réduction du désordre et surtout une réduction du nombre d'interfaces homophasiques (qui peuvent pénaliser le transport des anions) menant à une augmentation naturelle (attendue) des valeurs de conductivité ionique.

III.4 Au sein de structures conductrices cationiques (C-CLITs)

Après l'étude d'un A-CLIT présentant une organisation supramoléculaire quasi-2D, cette seconde section du chapitre III s'attache à étudier les corrélations directes entre organisation supramoléculaire et propriétés de transport ionique d'un C-CLIT DHP⁻/K⁺.

III.4.1 Variations du comportement mésomorphe de la mésophase monotrope Cub_{bi}(Ia3d) du C-CLIT DHP⁻/K⁺

III. 4. 1. A. Effet du champ magnétique sur la maille cubique du C-CLIT DHP⁻/K⁺

DHP⁻/K⁺ (Organisation supramoléculaire lors du premier chauffage, en l'absence de champ magnétique). En vue d'étudier l'organisation supramoléculaire du C-CLIT DHP⁻/K⁺, des caractérisations structurales SAXS/WAXS(T) ont été effectuées sur les lignes BM02-D2AM@ESRF et ID31@ESRF. La **Figure 109** présente l'évolution des profils 1D de diffusion lors de la première montée en température de l'échantillon entre 60°C et 150°C, en l'absence de champ magnétique, intégrés dans l'épaisseur et dans le plan de l'échantillon.

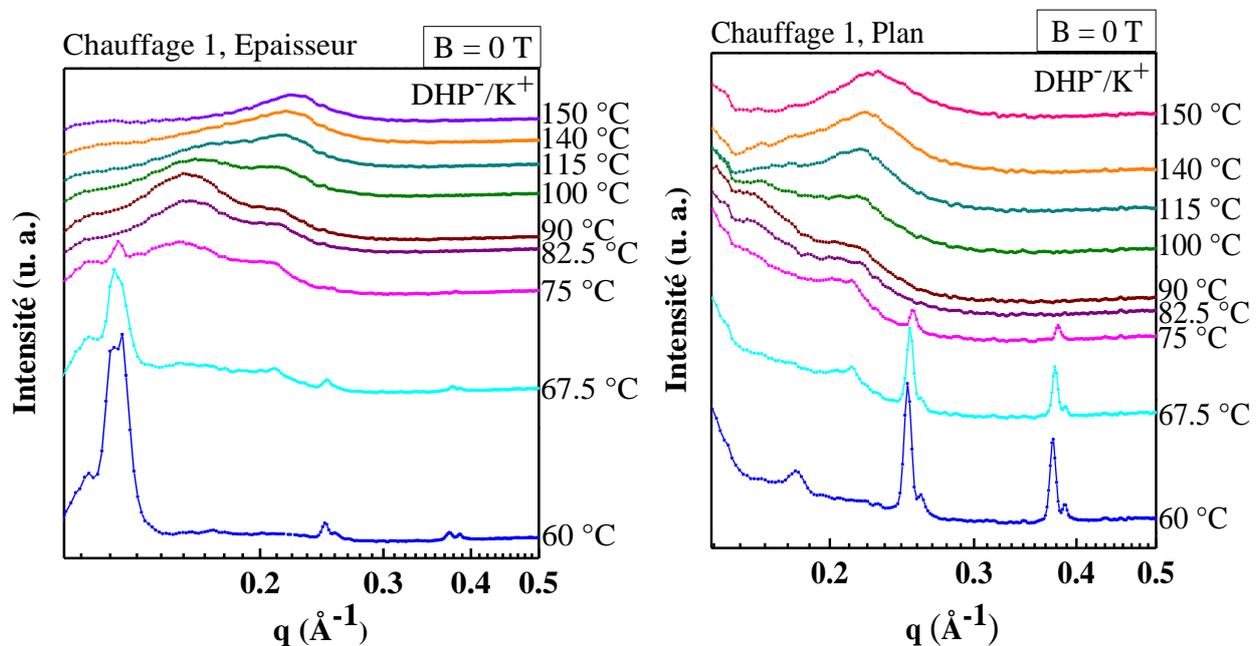


Figure 109 : Profils 1D de diffusion du C-CLIT DHP⁻/K⁺ (chauffage 1), obtenus par intégration équatoriale et azimutale, dans l'épaisseur (à gauche) et dans le plan (à droite) de l'échantillon respectivement.

A une température donnée de 90 °C, l'analyse des profils 1D de diffusion obtenus sur les lignes de lumière CRG BM02-D2AM@ESRF (**Figure 110**) et ID31@ESRF (**Figure 111**) du C-CLIT DHP⁻/K⁺ lors du premier cycle de montée en température montre un élargissement de la largeur à mi-hauteur des réflexions issues des acquisitions effectuées sur la ligne ID31@ESRF par rapport à celles collectées sur la ligne CRG BM02-D2AM@ESRF. Ces différences résultent de l'épaisseur d'échantillon traversée par le faisceau incident sur la ligne ID31 (*ca.* 2 cm) vis à vis de la ligne CRG BM02-D2AM (*ca.* 1-2 mm) entraînant ainsi une perte de la résolution expérimentale. De plus, seules les réflexions du premier ordre sont identifiables, avec une absence d'ordres supérieurs.

A 90 °C, le C-CLIT DHP⁻/K⁺ est supposé présenter une coexistence de deux mésophases distinctes : une mésophase cubique bicontinue (Cub_{bi}(Ia3d)) et une mésophase colonnaire hexagonale (Col_{hex}) : cf. chapitre II. La déconvolution des différentes contributions en lien avec ces deux mésophases est nécessaire. La méthodologie employée consiste à comparer ces résultats aux distances caractéristiques obtenues à partir des

études SAXS/WAXS(T) effectuées sur la ligne CRG BM02-D2AM@ESRF établissant une référence pour ces analyses. Les mesures effectuées sur la ligne CRG BM02-D2AM@ESRF génèrent des profils 1D de diffusion bien définis. Les valeurs des distances caractéristiques "bulk" sont regroupées dans le Tableau 21. La signification physique de la gaussienne 4 correspond aux distances inter-molécules de C-CLIT. D'autres contributions (*autres que celles observées sur la ligne CRG BM02-D2AM@ESRF*) à $q = 0.156 \text{ \AA}^{-1}$ (épaisseur) et $q = 0.154 \text{ \AA}^{-1}$ (plan) à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ lors du premier chauffage sont apparues lors des mesures issues de la ligne de ID31@ESRF.

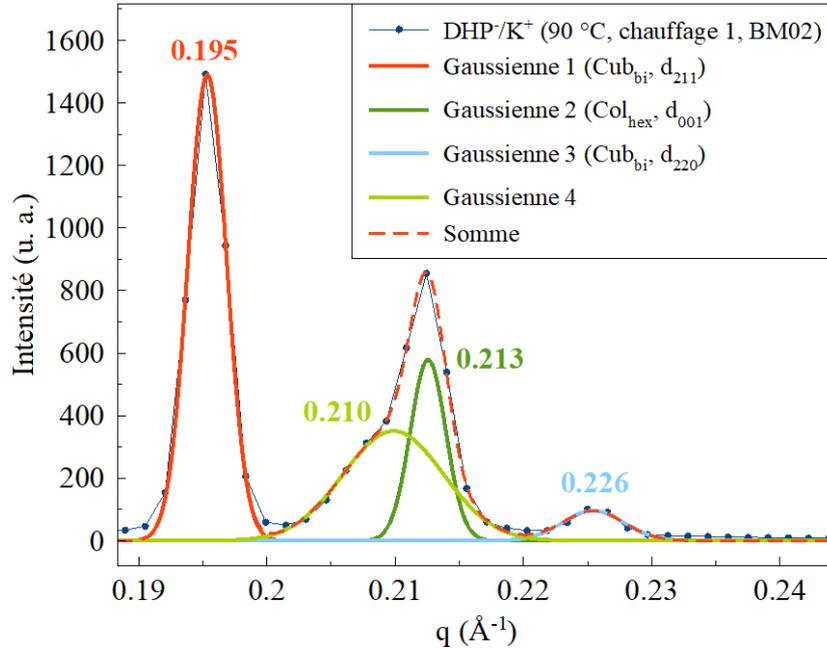
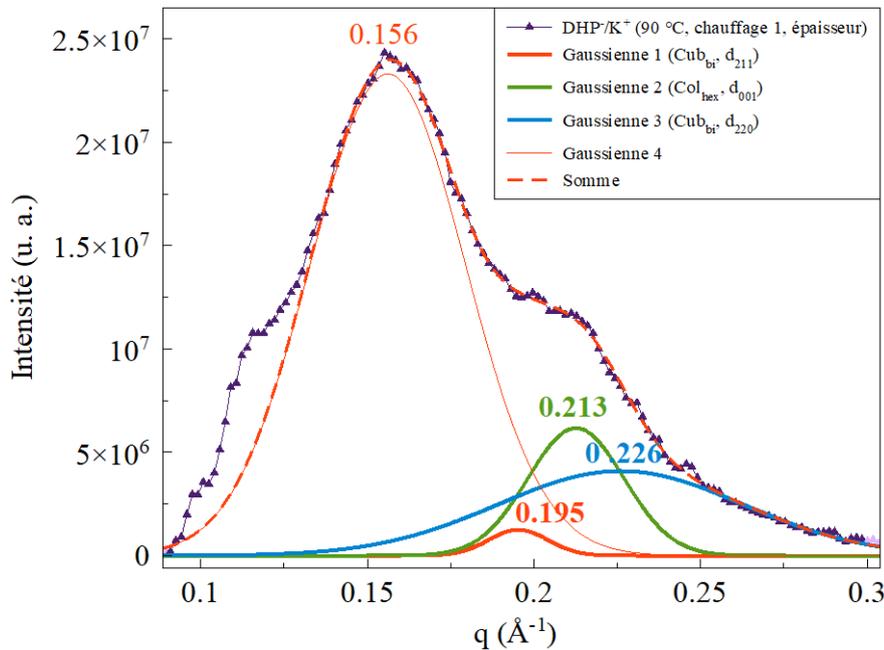


Figure 110 : Profil 1D de diffusion du C-CLIT DHP/K⁺ à 90 °C lors du chauffage 1 obtenu sur la ligne BM02-D2AM@ESRF.



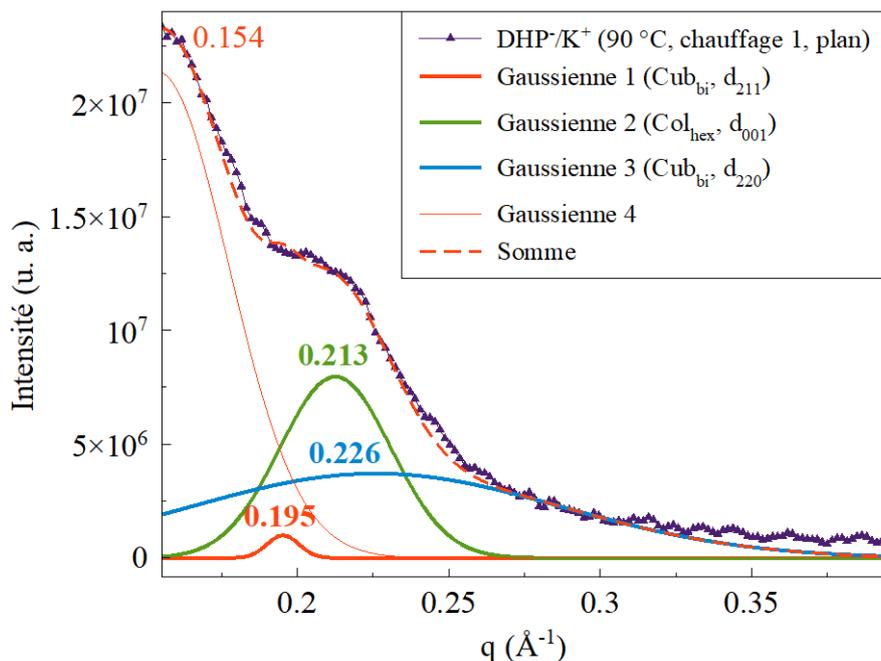


Figure 111 : Profils 1D de diffusion du C-CLIT DHP/K⁺ à 90 °C lors du chauffage 1 obtenus sur la ligne ID31@ESRF après intégration radiale dans l'épaisseur (en haut) et dans le plan (en bas).

T (°C)	d ₀₀₁ (a _{hex})	d ₂₁₁ (a _{Cub})	d ₂₂₀ (Cub _{bi})
90	34.13	78.79	68.10
105	33.57	77.23	66.92
120	32.99	76.05	66.05
135	32.64		
150	32.25		

Tableau 21 : Valeurs des distances caractéristiques obtenues lors de la première montée en température du C-CLIT à base de DHP/K⁺ (ligne CRG BM02-D2AM@ESRF). Ces valeurs servent de référence.

DHP/K⁺ (Paramètre de maille de la mésophase cubique bicontinue). Le paramètre de maille cubique bicontinue a_{Cub} caractérise la distance entre les domaines ionophiles (*polaires*) et ionophobes (*apolaires*) composant la structure cubique bicontinue. Au sein de cette architecture supramoléculaire, les sous-domaines sont agencés de manière à former un réseau co-continu de canaux ioniques interconnectés, dans lesquels les cations diffusent. L'évolution de ce paramètre a_{Cub} (*obtenu par déconvolution*), en fonction de la température, est présentée dans la **Figure 112**. Les valeurs de a_{Cub} tendent vers des ordres de grandeurs similaires à celles relevées lors des mesures réalisées sur la ligne CRG BM02-D2AM@ESRF.

Les valeurs de a_{Cub} diminuent en fonction de l'augmentation de la température de 79.5 à 75.0 Å entre 82.5 et 130.0 °C, et de 81.0 à 77.8 Å entre 82.5 et 100.0 °C, pour les distances caractéristiques mesurées respectivement dans l'épaisseur et dans le plan de l'échantillon. **Ces résultats suggèrent que les sous-couches ionophiles (polaires) et ionophobes (apolaires) se contractent à mesure que la température croît.** Cette observation est analogue au comportement observé dans la mésophase smectique (SmA_d) des A-CLITs : les couches se rapprochent avec l'élévation de la température. Aux basses températures, les interactions de van der Waals prédominent sur les interactions ioniques. A mesure que la température augmente, l'agitation thermique devient de plus en plus importante et affaiblit progressivement les interactions de van der Waals (*à courte portée, non-sélectives et non-directionnelles*) d'énergie de liaison relativement faible (*ca. 50 kJ·mol⁻¹*)³⁰. Cette perturbation permet aux interactions ioniques qui se développent à plus longue portée (*avec des énergies de liaison non sélectives variant de 50 à 250 kJ·mol⁻¹*) de s'étendre davantage à l'intérieur de la structure, entraînant une réduction des distances entre les sous-couches ioniques et ainsi à la diminution des valeurs de a_{Cub} .

En outre, il convient de souligner que l'absence d'écart significatif entre les distances caractéristiques obtenues dans l'épaisseur et dans le plan de l'échantillon témoigne de l'absence d'anisotropie de structure au sein de la mésophase cubique bicontinue : ce résultat attendu théoriquement est confirmé expérimentalement.

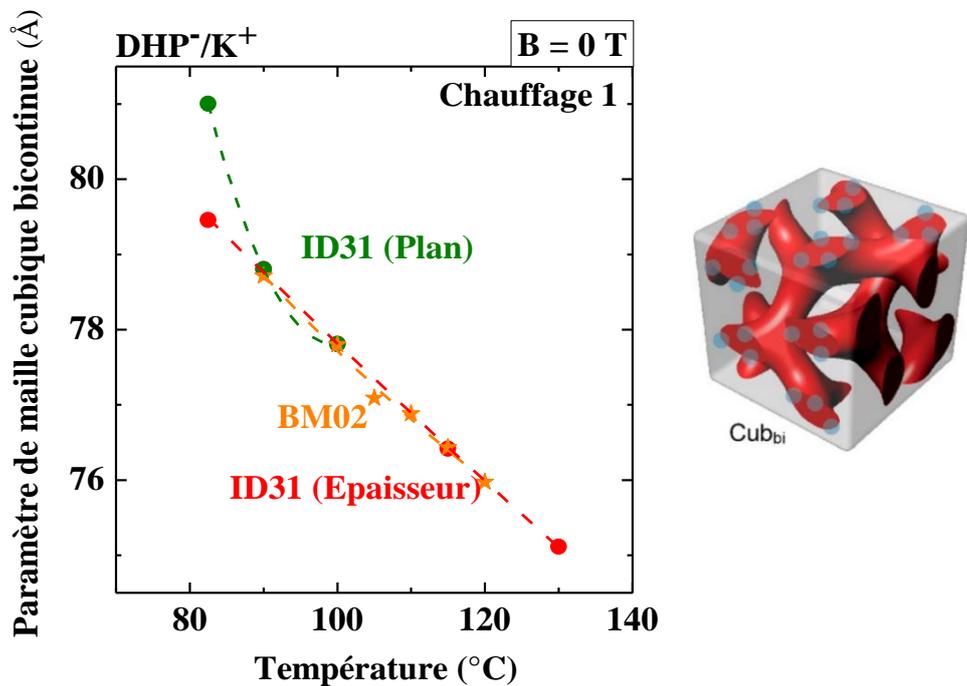


Figure 112 : Evolution des valeurs du paramètre de maille cubique bicontinue a_{Cub} en fonction de la température du C-CLIT DHP-/K⁺ obtenues sur les lignes ID31@ESRF vs. BM02-D2AM@ESRF. Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré.

III. 4. 1. B. Effet du champ magnétique sur la taille de domaines du C-CLIT DHP-/K⁺

DHP-/K⁺ (Longueur de corrélation dans la mésophase cubique bicontinue). La Figure 113 présente l'évolution des longueurs de corrélation de la mésophase cubique bicontinue et du nombre d'unités cubiques par domaine du C-CLIT DHP-/K⁺ lors de la première montée en température. Les longueurs de corrélation correspondant aux zones de l'espace dans lesquelles les molécules sont arrangées de manière ordonnée et préférentielle, généralement dans une structure spécifique caractéristique du type de mésophase formée. De 90 à 100 °C, les longueurs de corrélation des domaines diminuent de 285 à 56 Å pour les mesures intégrées dans le plan et de 268 à 84 Å pour les mesures intégrées dans l'épaisseur de l'échantillon. Cette étude montre une diminution rapide de l'organisation à longue portée de la mésophase $Cub_{bi}(Ia3d)$ sur le domaine d'existence en température de cette mésophase.

Cette variation implique une variation importante du nombre d'unités cubiques par domaine. Pour les valeurs obtenues par intégration dans le plan entre 90 et 100 °C, ce nombre diminue de 3 à 1 unité(s) cubique par domaine alors que dans l'épaisseur, cette diminution est de 4 à 1 unité(s) cubique(s) (entre 82.5 et 130.0 °C).

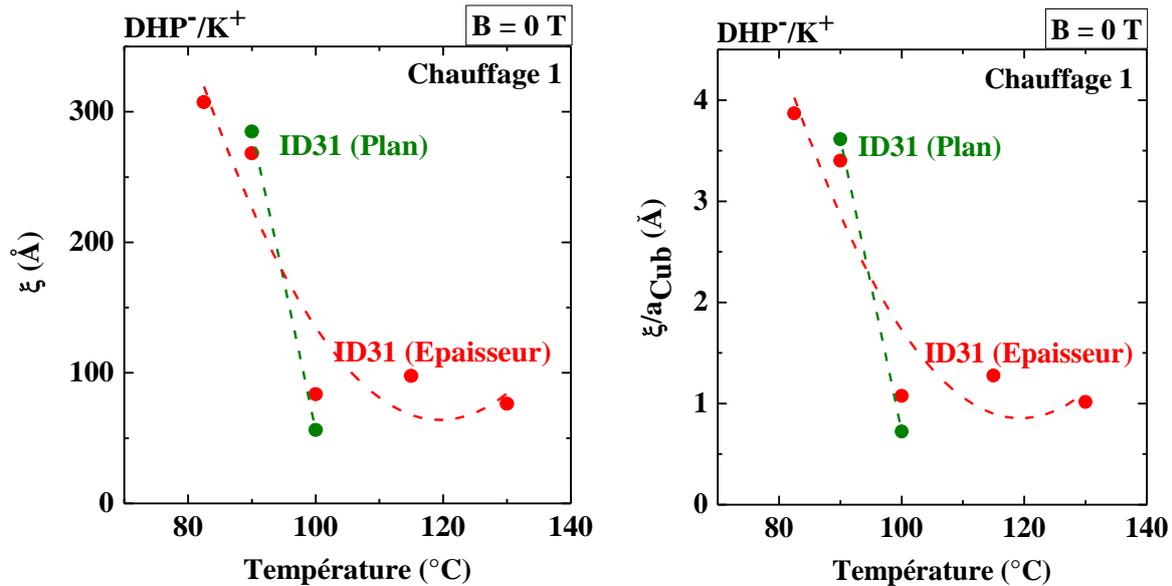


Figure 113 : Evolution des valeurs de longueurs de corrélation (ξ) et du nombre d'unités cubiques par domaine (ξ/a_{Cub}) liées à la mésophase cubique bicontinue en fonction de la température du C-CLIT DHP⁻/K⁺ et obtenues sur la ligne ID31@ESRF. Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré.

Concomitamment à l'étude de l'organisation supramoléculaire, des études du transport ionique au sein de la mésophase cubique bicontinue du C-CLIT DHP⁻/K⁺ ont été réalisées.

III.4.2 Influence du champ magnétique sur les propriétés de transport de la mésophase Cub_{bi}(Ia3d) du C-CLIT DHP⁻/K⁺

DHP⁻/K⁺ (Propriétés de transport ionique dans la mésophase cubique bicontinue). Les mesures de transport ionique ont été effectuées à l'aide de cellules minces cristal-liquides composées d'électrodes en ITO en configuration "through-plane" (TP). La distance inter-électrode est de 4 μm et une surface active de 1 mm^2 . Plus de détails sont fournis dans le Chapitre IV (cf. Section IV.12.2 : *vide infra*).

Lors de la première montée en température du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 100 °C, le diagramme de Nyquist présente quatre contributions distinctes (Figure 114). Le modèle de circuit équivalent est composé d'une résistance R_1 en série avec trois autres éléments ; le premier étant une seconde résistance R_2 en parallèle avec un CPE_2 , le second élément une troisième résistance R_3 en parallèle avec un autre CPE_3 et enfin une résistance R_4 en parallèle avec un CPE_4 . La résistance R_2 correspond à la partie résistive de l'impédance de la mésophase cubique bicontinue Cub_{bi}(Ia3d) (sa contribution sur le diagramme de Nyquist n'apparaît qu'entre 82.5 et 130.0 °C lors de la première montée en température). Les résistances R_3 et R_4 correspondent, aux contributions résistives, respectivement, de la mésophase colonnaire hexagonale (Col_{hex}) et des inter-domaines. Les valeurs liées à la résistance R_1 sont regroupées dans le Tableau 22.

Dans cette analyse, le circuit $R_2//CPE_2$ (correspondant aux hautes fréquences) apparaît à 82.5 °C et disparaît au-delà de 130.0 °C lors de la première montée en température. Cette observation suggère que cette contribution correspond à celle de la mésophase Cub_{bi}(Ia3d), en accord expérimental avec les plages de température de formation de cette mésophase déterminées par diffusion SAXS/WAX(T).

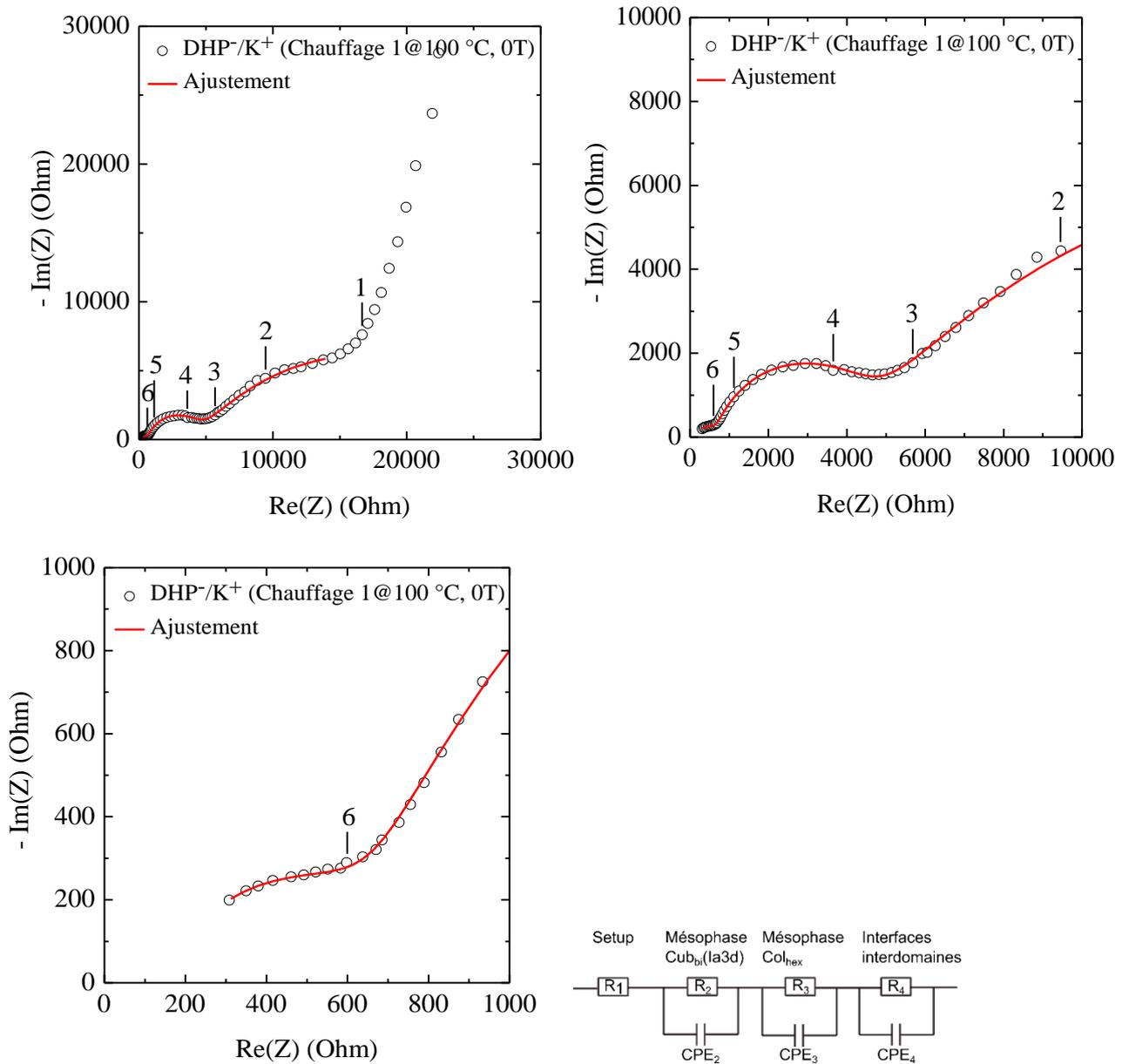


Figure 114 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP-/K⁺ à 100 °C lors de la première montée en température. Une ligne continue (rouge) représente l’ajustement des points expérimentaux (bleu). Les chiffres (positionnés) au-dessus des lignes rouges représentent les décades en fréquence. Le circuit électrique équivalent ayant permis la modélisation des données expérimentales issues de la caractérisation EIS est représenté.

T (°C)	R (Ohm)	Conductivité (mS.cm ⁻¹)
82.5	136.2	1.77 · 10 ⁻³
90	232.1	1.42 · 10 ⁻³
100	619.7	7.69 · 10 ⁻⁴
115	904.6	5.84 · 10 ⁻⁴
130	42932.8	1.36 · 10 ⁻⁵

Tableau 22 : Tableau regroupant les valeurs des résistances R₂ et des conductivités ioniques liées à la mésophase Cub₆₁(1a3d) du C-CLIT DHP-/K⁺ lors de la première montée en température.

L'évolution des valeurs de conductivité ionique entre 82.5 et 115 °C liées à la mésophase Cub_{bi} (Ia3d) du C-CLIT DHP^-/K^+ est présentée dans la **Figure 115**. Ce graphique révèle que **les valeurs de conductivité diminuent en fonction de la température de $1.77 \cdot 10^{-3}$ à $5.84 \cdot 10^{-4} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ entre 82.5 et 115.0 °C**. Cette observation est en contraste avec les résultats observés dans les CLITs présentant une mésophase smectique pour lesquels la conductivité tend à augmenter avec la température. Une explication à cette tendance inhabituelle réside dans la coexistence de la mésophase cubique bicontinue avec la mésophase colonnaire hexagonale : au fur et à mesure que la température augmente, la mésophase cubique bicontinue commence à s'effacer peu à peu pour céder sa place à la mésophase colonnaire hexagonale. Cette transition entraîne une contribution croissante de la mésophase colonnaire aux propriétés de transport ionique mesurées, contrecarrant l'effet attendu de l'agitation thermique sur la conductivité ionique (*meilleure dissociation des ions*) de la mésophase cubique bicontinue. La cinétique de transition de phase est bien plus lente que celle des mesures effectuées (*qui se sont déroulées dans un temps imparti restreint*).

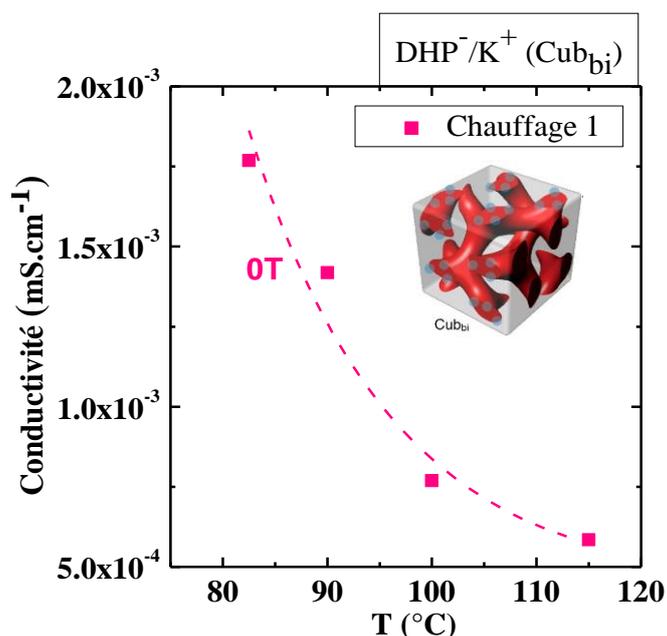


Figure 115 : Evolution des valeurs de conductivité ionique liées à la mésophase Cub_{bi} (Ia3d) de 82.5 à 115 °C du C-CLIT DHP^-/K^+ lors de la première montée en température. La ligne en trait pointillé sert à guider l'œil du lecteur et est obtenue par l'ajustement des données à l'aide d'une fonction polynomiale du second degré.

III.4.3 Variations du comportement mésomorphe de la mésophase Col_{hex} du C-CLIT DHP^-/K^+

III. 4. 3. A. Effet du champ magnétique sur les distances inter-colonnaires a_{hex} du C-CLIT DHP^-/K^+

DHP^-/K^+ (Effet du champ magnétique sur l'organisation supramoléculaire de la mésophase colonnaire hexagonale). Au-delà de 130 °C lors de la première montée en température, le mélange de mésophase cubique bicontinu avec la mésophase colonnaire hexagonale fait place à la seule mésophase colonnaire hexagonale. Les Figures 116 et 117 présentent les profils 1D de diffusion lors des cycles de refroidissement 1 et 2, obtenus par intégration selon l'épaisseur et dans le plan, respectivement. Ces profils de diffusion montrent une unique contribution correspondant à la mésophase colonnaire hexagonale : les distances caractéristiques associées sont extraites et comparées avec celles obtenues sur la ligne CRG BM02-D2AM@ESRF.

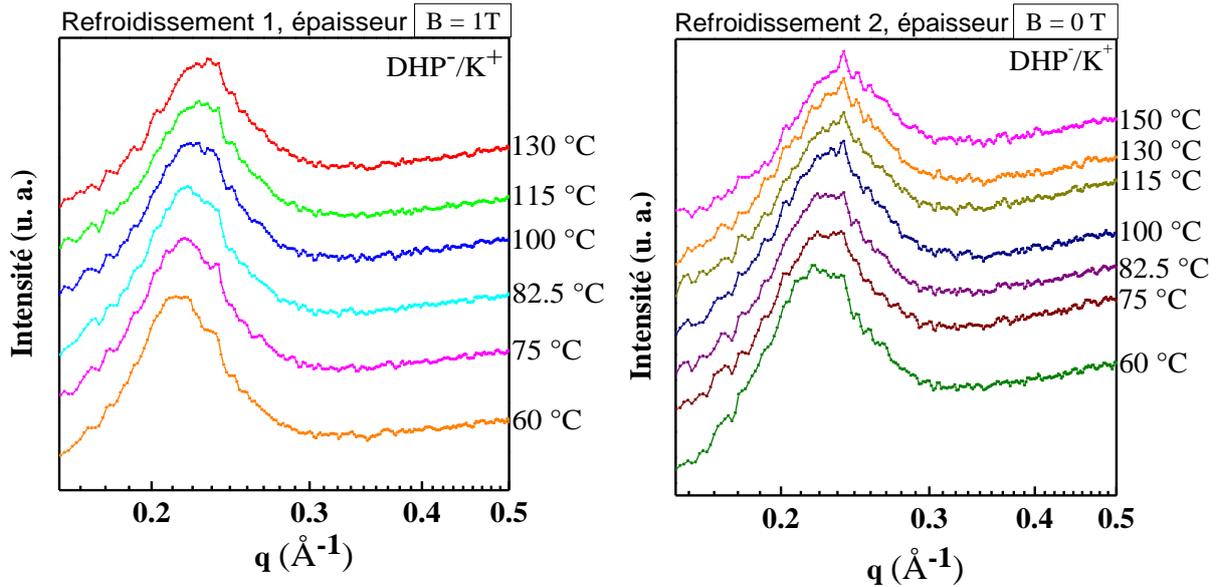


Figure 116 : Profils 1D de diffusion du C-CLIT DHP⁻/K⁺ issus des intégrations dans l'épaisseur de l'échantillon (ligne ID31@ESRF) lors du refroidissement 1 (B = 1 T) et lors du refroidissement 2 (B = 0 T).

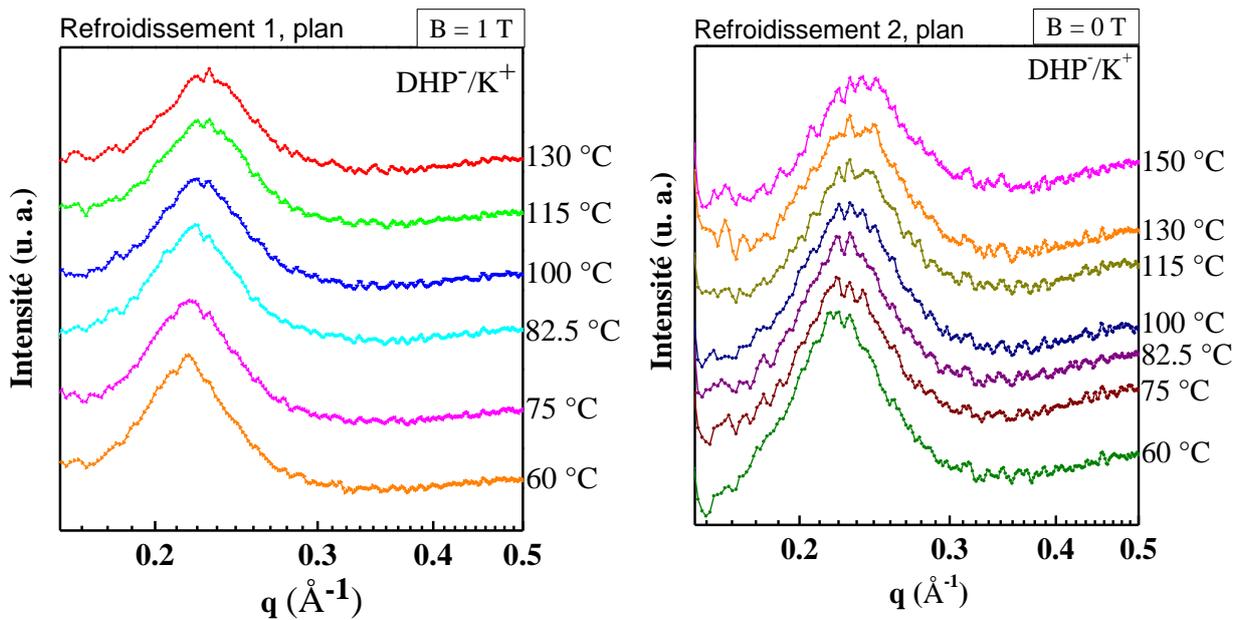


Figure 117 : Profils 1D de diffusion du C-CLIT DHP⁻/K⁺ des intégrations dans le plan (ligne ID31@ESRF) lors du refroidissement 1 (B = 1 T) et lors du refroidissement 2 (B = 0 T).

La **Figure 118** présente un profil 1D de diffusion obtenu à 60 °C lors de la seconde montée en température mathématiquement déconvolué par l'utilisation de la somme de deux fonctions gaussiennes. La première (de couleur verte) correspond à la distance inter-colonnaire du C-CLIT et la seconde (de couleur noire) correspond à la distance entre les molécules de C-CLITs.

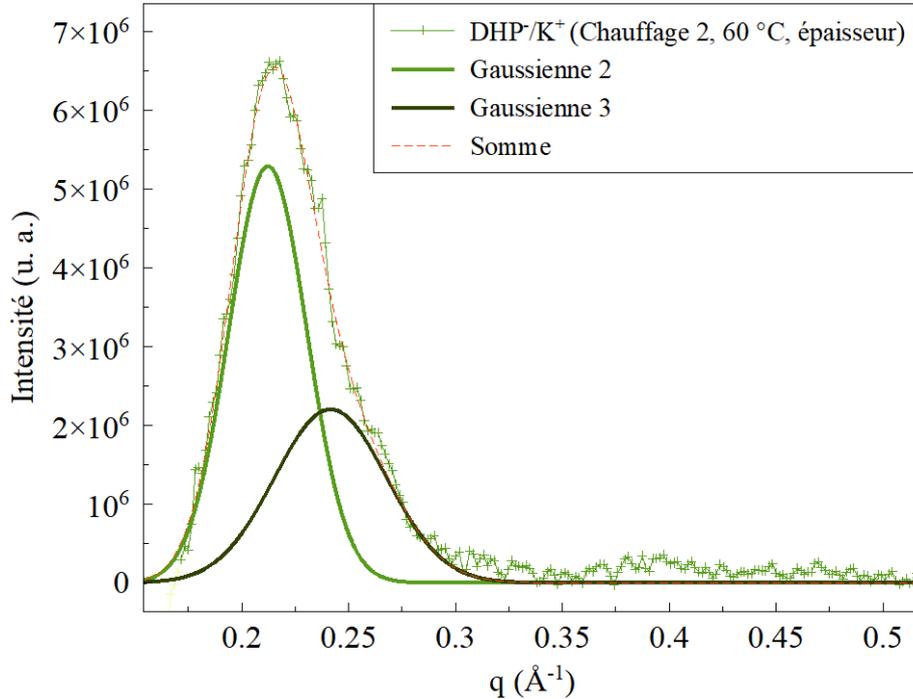


Figure 118 : Déconvolution des contributions en utilisant des fonctions gaussiennes du profil 1D de diffusion du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à partir des intégrations dans l'épaisseur de la cellule à 60 °C lors du second chauffage avec application d'un champ magnétique.

DHP⁻/K⁺ (Effet du champ magnétique sur les distances inter-colonnaires a_{hex}). L'évolution des distances inter-colonnaires du C-CLIT à DHP⁻/K⁺ dans l'épaisseur et dans le plan de la cellule de mesure sont présentées dans la **Figure 119** ; les données étant regroupées dans le Tableau 23. Les résultats montrent que l'impact du champ magnétique sur les distances inter-colonnaires est croissante avec la température dans la direction de l'épaisseur (augmentation d'un facteur ~ 1.03 à 1.04% de 130 et 150 °C) et induit une augmentation moyenne d' ~ 1.02 dans la direction du plan sur une plage de température plus large entre 60 et 150 °C.

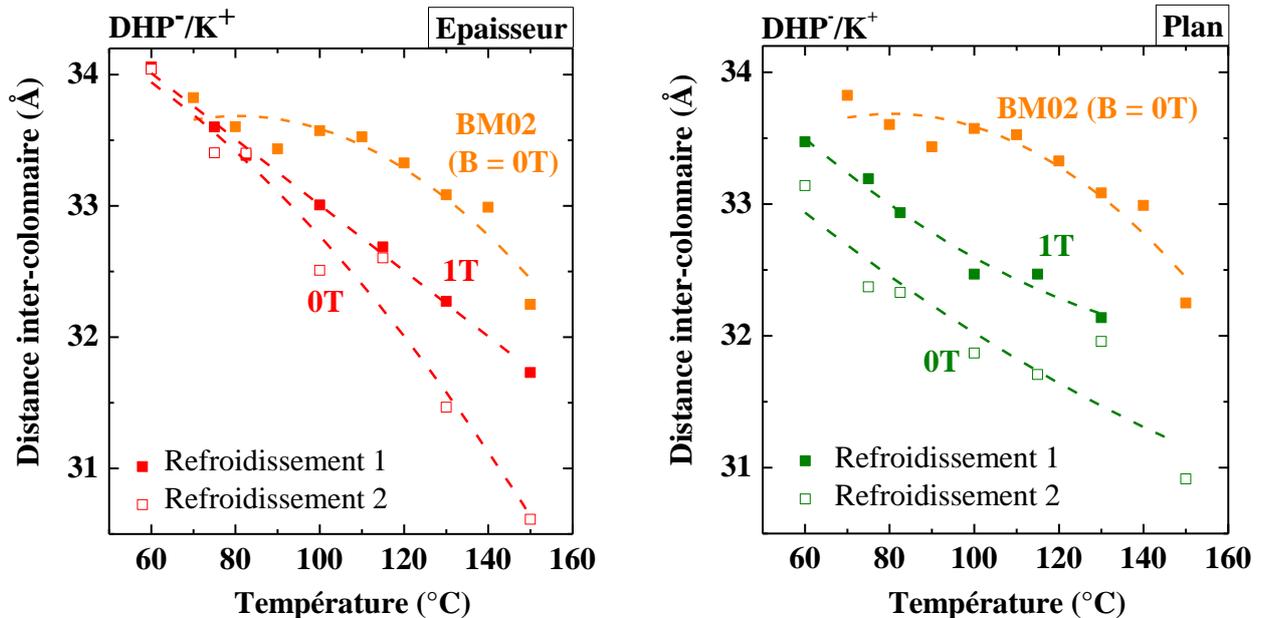


Figure 119 : Evolution des distances inter-colonnaires a_{hex} en fonction de la température du C-CLIT DHP⁻/K⁺ obtenues sur les lignes CRG BM02-D2AM@ESRF vs. ID31@ESRF obtenus par intégration dans l'épaisseur (à gauche) et dans le plan (à droite). Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré.

T (°C)	$a_{\text{hex,épaisseur},B=1T}$ (Å)	$a_{\text{hex,épaisseur},B=0T}$ (Å)	$a_{\text{hex,plan},B=1T}$ (Å)	$a_{\text{hex,plan},B=0T}$ (Å)
150.0	31.73	30.61		30.92
130.0	32.27	31.47	32.14	31.96
115.0	32.69	32.60	32.47	31.71
100.0	33.01	32.51	32.47	31.87
82.5	33.39	33.40	32.93	32.33
75.0	33.60	33.40	33.19	32.37
60.0	34.06	34.04	33.47	33.14

Tableau 23 : Distances inter-colonnaires a_{hex} obtenues par intégration dans l'épaisseur et dans le plan de la cellule, en fonction de la température du C-CLIT DHP⁻/K⁺ obtenues sur la ligne ID31@ESRF lors du premier et second refroidissement.

Les résultats ci-dessus suggèrent que les colonnes du C-CLIT sont alignées de manière homéotrope entre les électrodes d'ITO (**Figure 120**) et que l'application d'un champ magnétique éloigne les colonnes entre elles dans la direction du plan entre 60 et 150 °C. A partir de 130 °C, l'agitation thermique est suffisante pour également éloigner les colonnes dans la direction normale à la cellule de mesure.

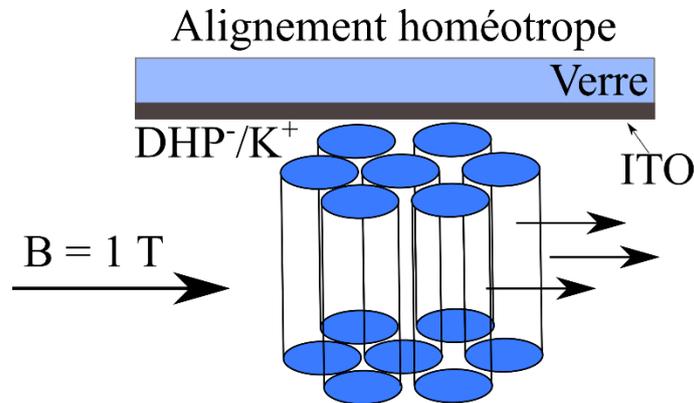


Figure 120 : Illustration de l'effet du champ magnétique sur l'alignement homéotrope des colonnes du C-CLIT DHP⁻/K⁺ infiltré au sein d'une cellule cristal-liquide en configuration TP.

III. 4. 3. B. Effet du champ magnétique sur la taille des domaines colonnaires du C-CLIT DHP⁻/K⁺

DHP⁻/K⁺ (Effet du champ magnétique sur les longueurs de corrélation). Les évolutions des longueurs de corrélation du C-CLIT à base de DHP⁻/K⁺ obtenues au cours du premier et du second cycle de refroidissement sont représentées sur la **Figure 121**. Dans le cas des longueurs de corrélation issues de l'intégration dans l'épaisseur, les résultats montrent que l'application d'un champ magnétique induit une diminution globale des tailles de domaines : d'un facteur ~0.85 entre 60 et 115 °C. A plus haute température, l'effet du champ n'est pas observé. Dans le cas des intégrations dans le plan entre 60 et 115 °C, l'application du champ induit également une diminution des tailles de domaines d'un facteur ~0.90. Ces résultats peuvent être expliqués par la sensibilité de la mésophase colonnaire au désordre et de la nécessité de contrôler l'ancrage/alignement des molécules de C-CLITs aux électrodes, induisant une diminution de ses tailles de domaines.

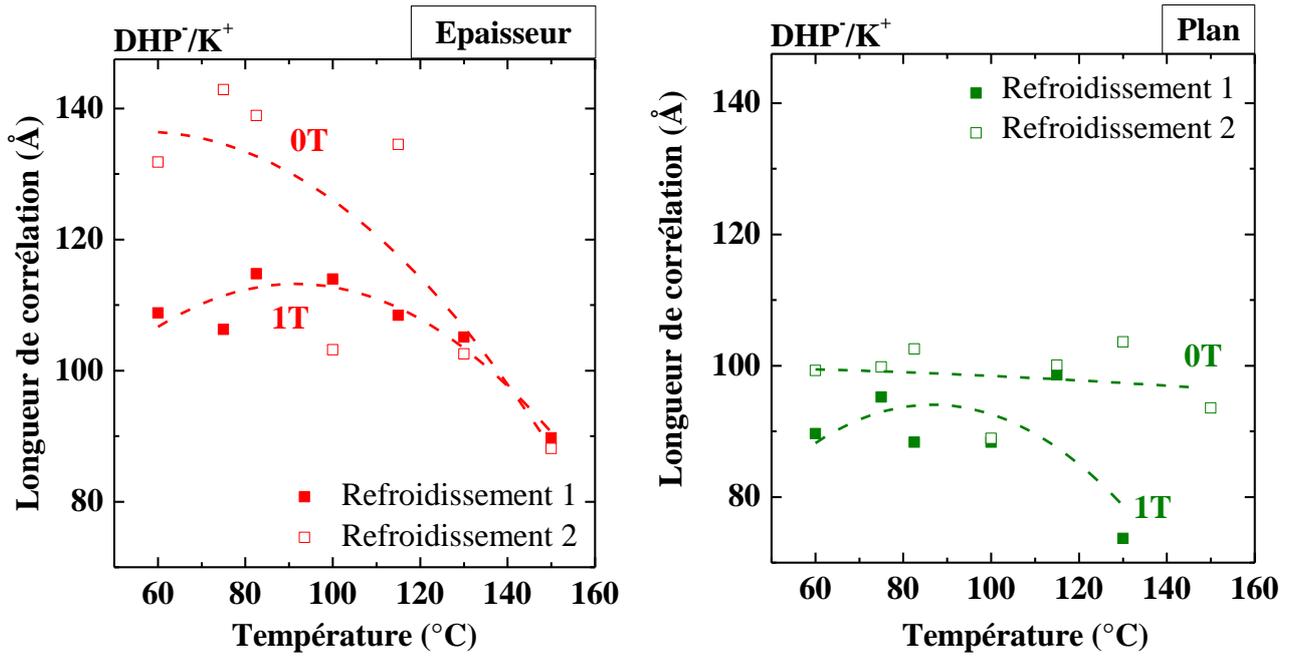


Figure 121 : Evolution des longueurs de corrélation ξ des domaines colonnaires hexagonaux obtenues par intégration dans l'épaisseur (à gauche) et dans le plan de la cellule de mesure (à droite) en fonction de la température du C-CLIT DHP⁻/K⁺. Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur, et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré.

DHP⁻/K⁺ (Effet du champ magnétique sur le nombre moyen de colonnes par domaine). Le rapport entre la longueur de corrélation ξ et les distances inter-colonnaires a_{hex} donne une estimation du nombre moyen de colonnes présent au sein de chaque domaine. La **Figure 122** illustre l'évolution du nombre moyen de colonnes par domaine en fonction de la température lors du premier refroidissement (*en présence d'un champ magnétique de 1 T*) et lors du second refroidissement (*en absence de champ magnétique*). Les observations sur le nombre de colonnes par domaine sont similaires aux évolutions des tailles de domaines, ces derniers diminuant d' ~ 4.0 à ~ 3.3 colonnes par domaine (*dans l'épaisseur*) et d' ~ 3.0 à 2.7 colonnes par domaine (*dans le plan*) entre 60 et 115 °C en conséquence de l'application de champ magnétique.

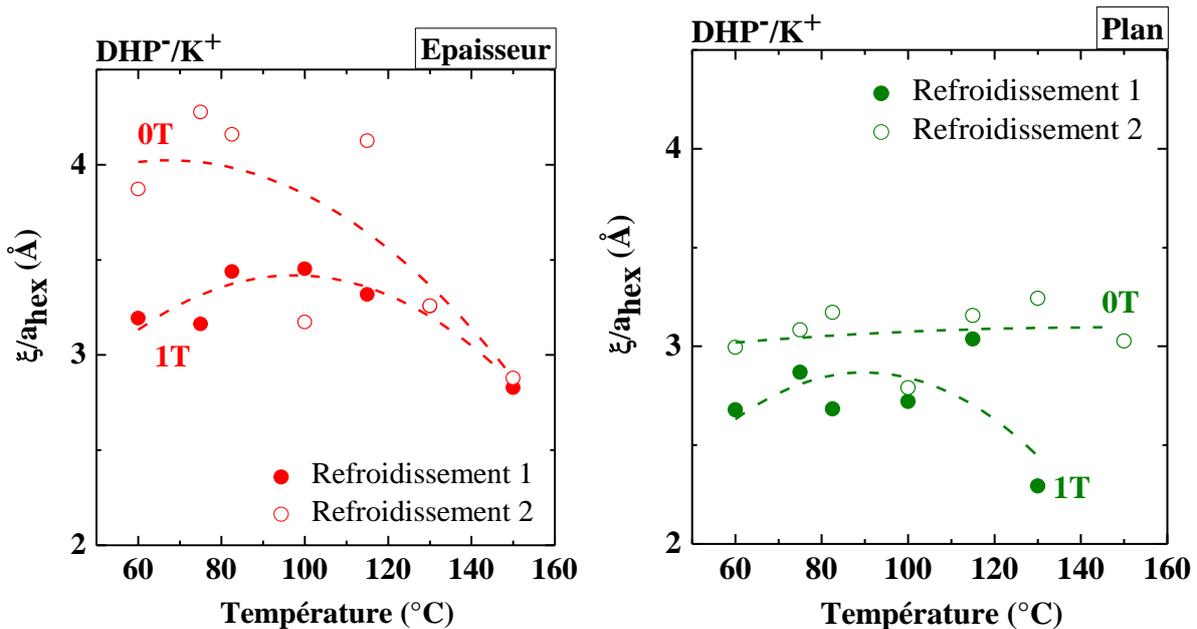


Figure 122 : Evolution du nombre de colonnes par domaine ξ/a_{hex} en fonction de la température du C-CLIT DHP⁻/K⁺ dans l'épaisseur (à gauche) et dans le plan (à droite). Les lignes en traits pointillés servent à guider l'œil du lecteur et sont obtenues par l'ajustement des données à l'aide de fonctions polynomiales du second degré.

III.4.4 Influence du champ magnétique sur le transport ionique quasi-1D (Col_{hex}), 3D ($Cub_{bi}(Ia3d)$) et aux interfaces du C-CLIT DHP^-/K^+

DHP^-/K^+ (Effet du champ magnétique sur les propriétés de transport ionique quasi-1D et 3D). Au cours du premier chauffage, la transformation de la mésophase $Cub_{bi}(Ia3d)$ en mésophase Col_{hex} s'est effectuée selon une cinétique lente. En effet, trois contributions ainsi que deux points isobestiques ont été observés à 82.5 °C (**Figure 123**) à $\sim 6 \cdot 10^6$ Hz et à $\sim 2 \cdot 10^3$ Hz sur les diagrammes de Nyquist signant l'interconversion entre les deux mésophases (*sans modification chimique*) dans l'intervalle de coexistence des mésophases $Cub_{bi}(Ia3d)$ et Col_{hex} . La mésophase $Cub_{bi}(Ia3d)$ se forme dans un premier temps à basse température (*la contribution aux plus hautes fréquences n'apparaît seulement qu'entre 80 et 120 °C, correspondant aux plages de températures $Cub_{bi}(Ia3d)$ mesurées en SAX/WAXS*) et au fur et à mesure que la température augmente, une coexistence des deux mésophases se développe pour n'aboutir qu'à l'existence d'une seule mésophase (la Col_{hex}) à plus haute température. Ce résultat est le témoin d'un mélange complexe (*dont la composition évolue avec une somme des concentrations constante : la fraction de mésophase $Cub_{bi}(Ia3d)$ diminue tandis que celle de la mésophase Col_{hex} augmente*) des deux mésophases.

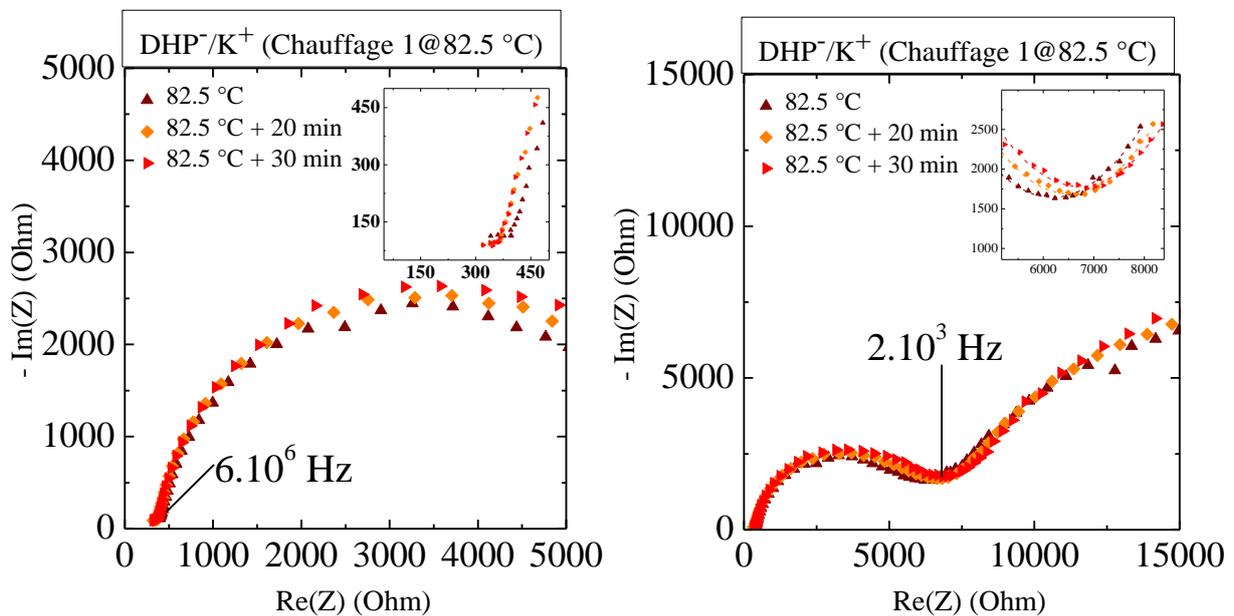


Figure 123 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP^-/K^+ lors du premier chauffage à 82.5 °C, à 82.5 °C + 20 min de stabilisation de la température et à 82.5 °C + 30 minutes de stabilisation de la température dans la région des plus hautes fréquences (à gauche) et des plus basses fréquences (à droite). L'intersection entre les jeux de données (mis en exergue en prenant le point d'intersection d'ajustements à l'aide de fonctions polynômiales du second degré sur la plage de valeurs $0 \text{ Ohm} < \text{Re}(Z) < 500 \text{ Ohm}$ et $5000 \text{ Ohm} < \text{Re}(Z) < 8500 \text{ Ohm}$ comme le montre le diagramme non orthonormé inséré) démontre la présence de deux points isobestiques signant l'interconversion des mésophases $Cub_{bi}(Ia3d)$ et Col_{hex} .

Les **Figures 124, 125 et 126** présentent l'évolution des valeurs des capacités, du paramètre n et des conductivités ioniques pour le C-CLIT DHP^-/K^+ lors du premier chauffage sans application de champ magnétique (*transformation de la mésophase $Cub_{bi}(Ia3d)$, à basse température, en la mésophase Col_{hex} , à plus haute température*) et lors du premier refroidissement ($B = 1 \text{ T}$), le second chauffage ($B = 1 \text{ T}$) et le second refroidissement ($B = 0 \text{ T}$).

Lors du premier chauffage, les valeurs des capacités liées à la mésophase $Cub_{bi}(Ia3d)$ présentent des valeurs de l'ordre de grandeur de 10^{-10} - 10^{-9} F. Au sein des électrolytes inorganiques céramiques, les valeurs sont d'environ 10^{-12} F¹⁷⁵ car ces derniers sont plus isolants électriquement que les électrolytes de la matière molle. Dans le cas des électrolytes de la matière molle, les valeurs de capacités présentent des ordres de grandeur aux alentours de 10^{-10} F. De plus, la mésophase $Cub_{bi}(Ia3d)$ étant une mésophase présentant une faible densité de défauts/joints de grains, les valeurs de capacités ne sont pas de l'ordre de 10^{-12} F comme dans les électrolytes liquides mais de l'ordre de 10^{-10} F. Les valeurs de n sont très proches de 1 (*électrolyte homogène*), excepté à la

température de 100 °C où n présente une valeur de 0.85, qui correspond toutefois à une très bonne homogénéité au sein de l'électrolyte avec une influence des zones homophasiques qui devient prédominante pour cette phase à cette température. Les valeurs de conductivité ionique mesurées dans la mésophase $Cub_{bi}(Ia3d)$ sont presque deux ordres de grandeur plus importantes que celles mesurées dans la mésophase Col_{hex} . Ces résultats montrent que le cation K^+ diffuse plus rapidement dans la mésophase $Cub_{bi}(Ia3d)$ que dans la mésophase Col_{hex} .

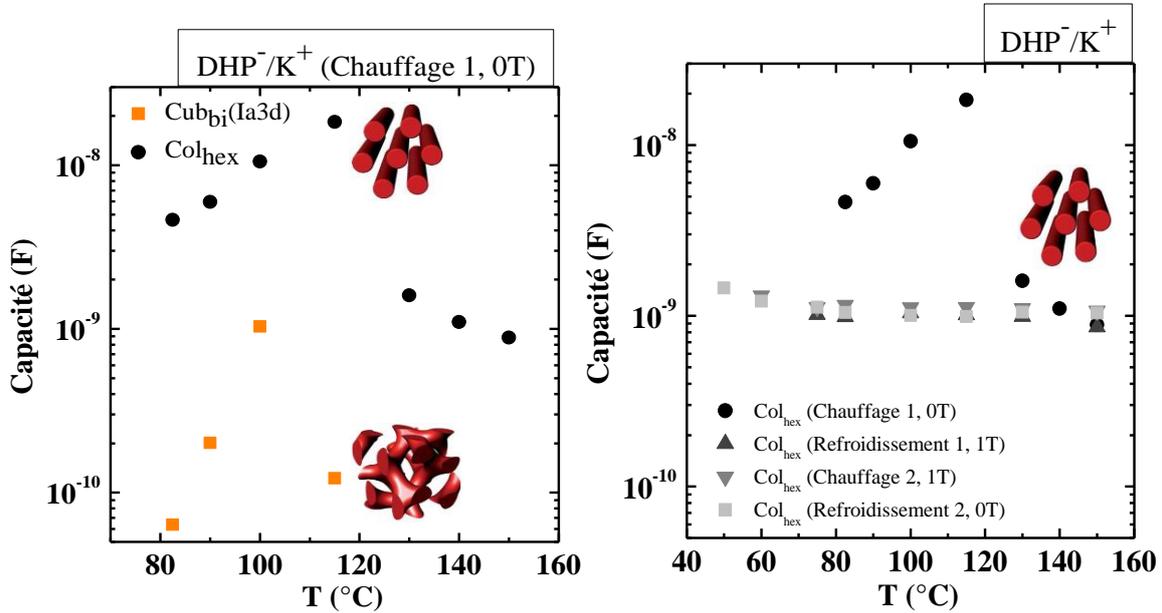


Figure 124 : Evolution des valeurs de capacités du C-CLIT DHP^-/K^+ en fonction de la température lors de la première montée en température (mésophase $Cub_{bi}(Ia3d)$ vs. Col_{hex}) (à gauche) et lors des 4 cycles de température successifs (dans la mésophase Col_{hex}) (à droite).

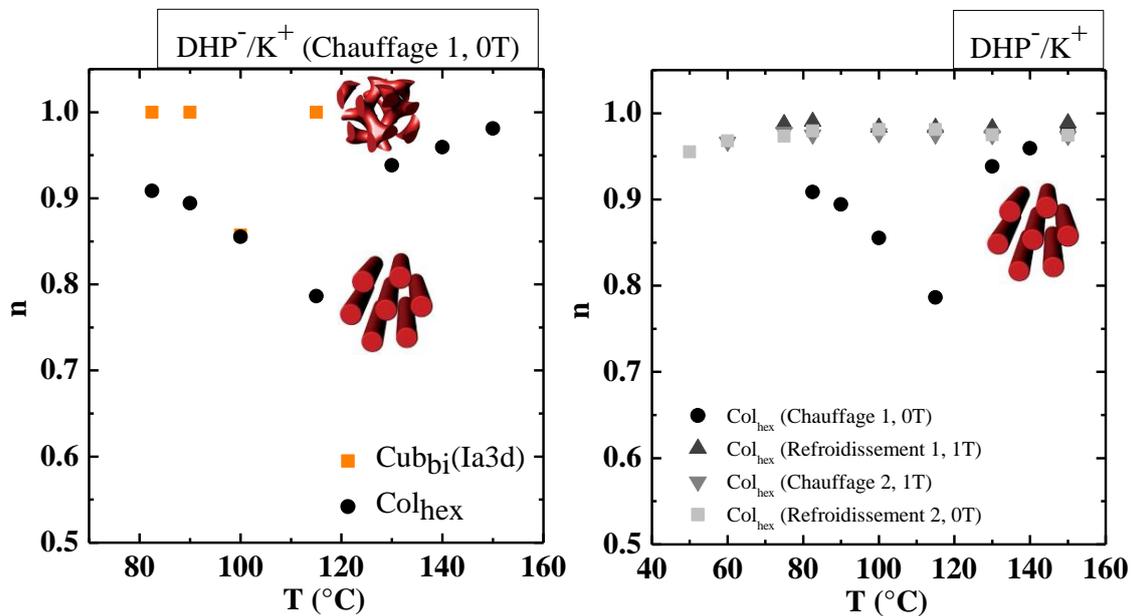


Figure 125 : Evolution des valeurs du paramètre n (donnant une indication sur le degré d'homogénéité au sein du système) du C-CLIT DHP^-/K^+ en fonction de la température lors de la première montée en température (mésophase $Cub_{bi}(Ia3d)$ vs. Col_{hex}) (à gauche) et lors des 4 cycles de température successifs (dans la mésophase Col_{hex}) (à droite).

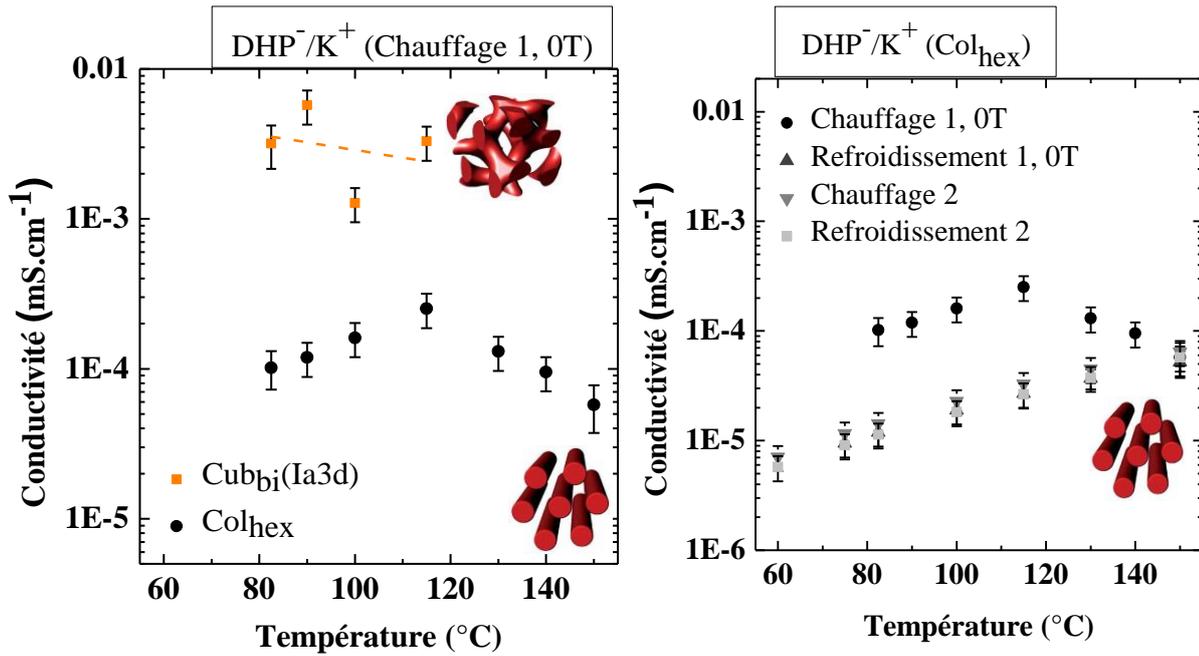


Figure 126 : Evolution des valeurs de conductivités ionique du C-CLIT DHP^-/K^+ en fonction de la température lors de la première montée en température (mésophase $Cub_{bi}(Ia3d)$ vs. Col_{hex}) (à gauche) et lors des 4 cycles de température successifs (dans la mésophase Col_{hex}) (à droite). La droite en traits pointillés sert à guider l'œil du lecteur.

La **Figure 127** présente un exemple des diagrammes de Nyquist du C-CLIT à 100 °C lors du premier refroidissement, ainsi que le circuit équivalent ayant servi à l'ajustement des données expérimentales (le demi-cercle aux hautes fréquences lié à la mésophase $Cub_{bi}(Ia3d)$ ayant disparu, seules les contributions liées aux mésophases Col_{hex} et aux interfaces sont observées à cette température). Le même circuit équivalent a été utilisé pour ajuster ces diagrammes au cours des cycles de chauffages et de refroidissement concernant la mésophase colonnaire hexagonale (Voir le Chapitre IV, section 12.2 (*vide infra*) pour plus de détails).

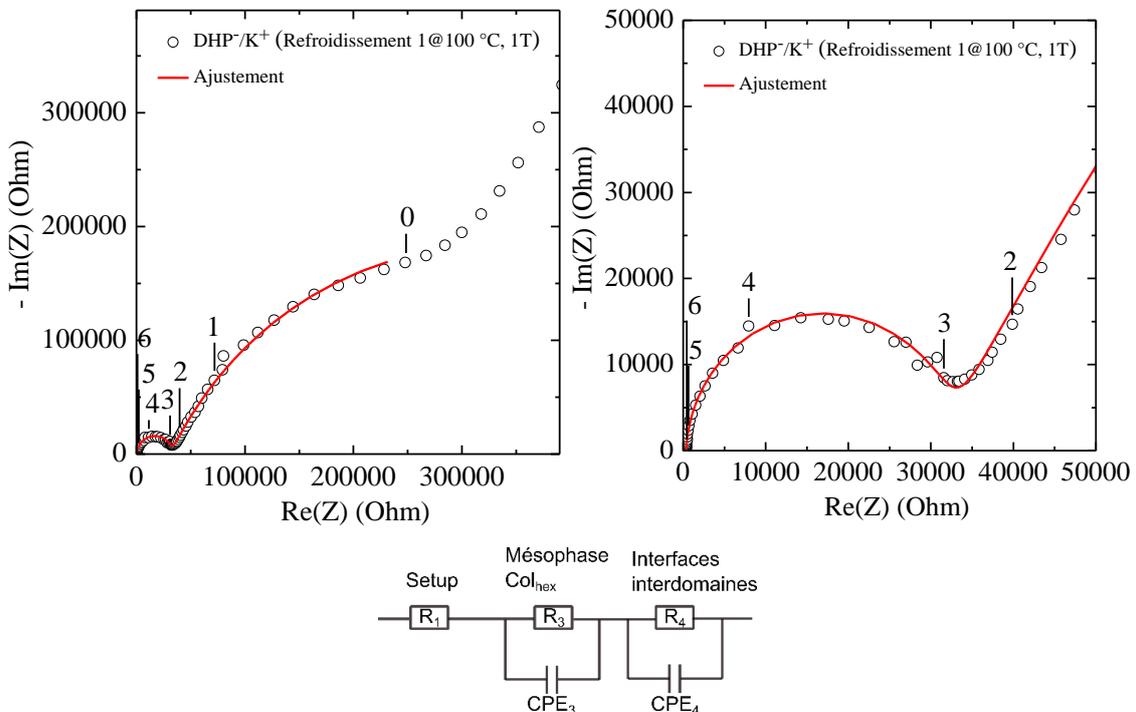


Figure 127 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP^-/K^+ à 100 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T) (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple ($Re(Z)$; $-Im(Z)$). Circuit électrique équivalent ayant permis

la modélisation des données expérimentales issues de la caractérisation SIE. Une ligne continue (rouge) représente l'ajustement des points expérimentaux (noirs). Les chiffres positionnés au-dessus des lignes rouges représentent les décades en fréquence.

Les valeurs de conductivité ionique sont de l'ordre de $10^{-2} \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ et le contact électrolyte/électrode reste stable (*la mésophase $\text{Cub}_{\text{bi}}(\text{Ia}3\text{d})$ ne nécessite pas de contrôle de l'ancrage car l'un de ses réseaux, ionophile, percole intrinsèquement entre les électrodes*¹⁷⁶, voir la **Figure 128**). Les valeurs de capacités liées à la mésophase Col_{hex} obtenues varient entre 10^{-7} et 10^{-9} F. Cette observation est due au transport ionique quasi-1D nécessitant une orientation parfaite et un contrôle des ancrages sur les électrodes pour obtenir des valeurs de capacités de l'ordre de $10^{-9}/10^{-10}$ F. Puisque l'orientation et l'ancrage de la mésophase sur les électrodes n'est pas modifié (**Figure 128**), il en résulte un désordre dans le bulk et à l'interface électrolyte/électrode. Ce phénomène explique la baisse observée dans les valeurs de conductivités $\sim 10^{-4} \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ par rapport à celle de la mésophase $\text{Cub}_{\text{bi}}(\text{Ia}3\text{d})$. Cette augmentation dans les valeurs de résistances est associée à la baisse de l'homogénéité (n variant de 0.8 à 0.95 lors du premier chauffage et ~ 0.95 lors des cycles de température suivants) et à l'augmentation des valeurs de capacités.

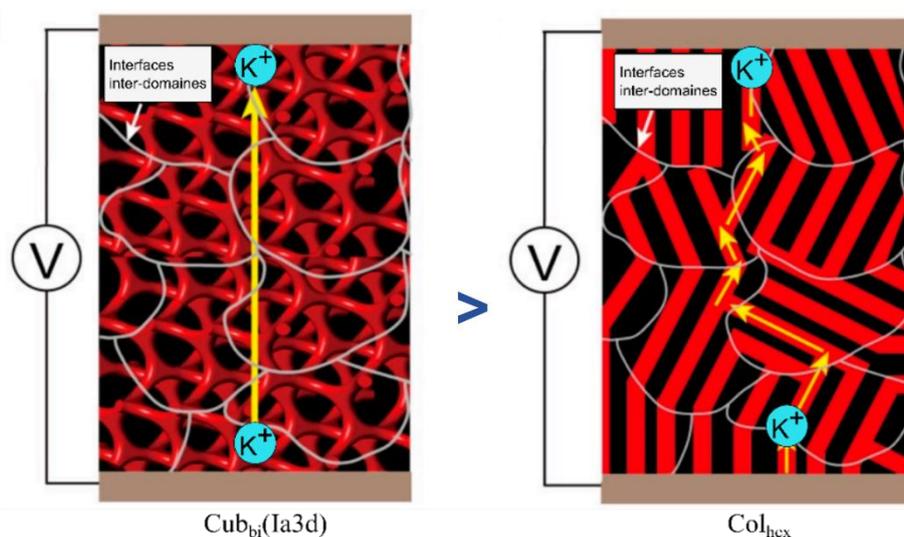


Figure 128 : Représentation schématique du processus de diffusion des cations K^+ entre deux électrodes au sein d'une mésophase cubique bicontinue (percolation co-continue intrinsèque dans la partie ionophile) (à gauche) et au sein d'une mésophase colonnaire hexagonale (présence de domaines quasi-1D orientés différemment pénalisant le transport cationique) (à droite). La Figure a été adaptée de ¹⁷⁶.

La différence de conductivité entre la mésophase $\text{Cub}_{\text{bi}}(\text{Ia}3\text{d})$ et la mésophase Col_{hex} est substantielle (*presque 2 ordre de grandeurs*). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par B.K. Cho *et coll.*^{8, 177} qui ont étudié des matériaux électrolytiques mésomorphes (CLITs : *matrice hôte à base de dendrons + sel de lithium*) présentant des mésophases $\text{Cub}_{\text{bi}}(\text{Ia}3\text{d})$ et Col_{hex} (**Figure 129**). En effet, à 28 °C, des valeurs de conductivité ionique de $2.8 \cdot 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $5.2 \cdot 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ont été mesurées pour les A-CLITs **11-Li⁺** et **12-Li⁺**.

¹⁷⁶ Do, T. H., Kim, H.-J., Nguyen, M. L., & Cho, B.-K., Bicontinuous Cubic and Hexagonal Columnar Liquid Crystalline Ion-Conductors at Room Temperature in Ion-Doped Dendritic Amphiphiles. *Crystals*, 10(3), 193 (2020). <https://dx.doi.org/10.3390/cryst10030193>

¹⁷⁷ Choi, J.-W., & Cho, B.-K., Degree of chain branching-dependent assemblies and conducting behavior in ionic liquid crystalline Janus dendrimers. *Soft Matter*, 7(8), 4045 (2011). <https://dx.doi.org/10.1039/c0sm01435d>

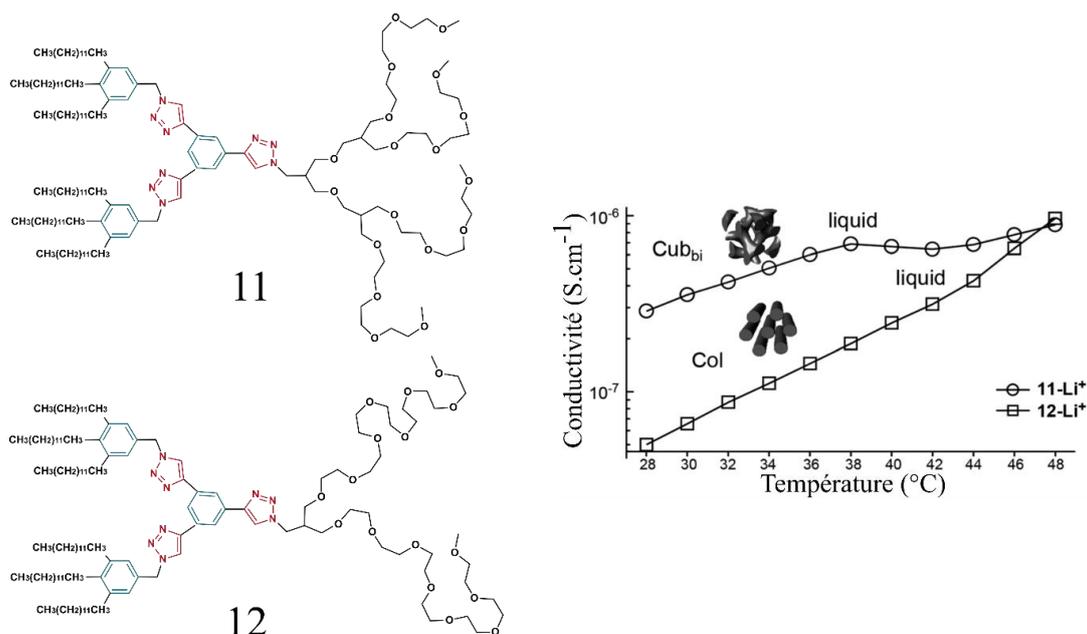


Figure 129 : Architecture moléculaire de deux A-CLITs (dendrons dopés avec sels de lithium) dont le degré de ramification des chaînes *n*-alkyles a été varié (à gauche) et évolution de leurs valeurs de conductivités ioniques en fonction de la température (à droite). La Figure a été adaptée de ⁸.

De plus, Wiesner *et coll.* ¹⁷⁸ ont montré que la conductivité ionique au sein de la mésophase Cub_{bi}(Ia3d) est toujours supérieure à celle dans la mésophase Col_{hex} en étudiant des CLITs consistant en des dendrimères amphiphiles (matrice hôte) dopés par un sel de lithium (1-Li⁺ et 2-Li⁺) (Figure 130). Les auteurs ont montré que le CLIT 2-Li⁺ (n=96) forme des mésophases Col_{hex} entre 63 et 170 °C et Cub_{bi}(Ia3d) entre 170 et 195 °C. Les valeurs de conductivité ionique augmentent à la transition mésophase Col_{hex} à Cub_{bi}(Ia3d) d'environ d'un ordre de grandeur et atteignent ~ 1.5 · 10⁻⁴ S · cm⁻¹ aux températures les plus élevées.

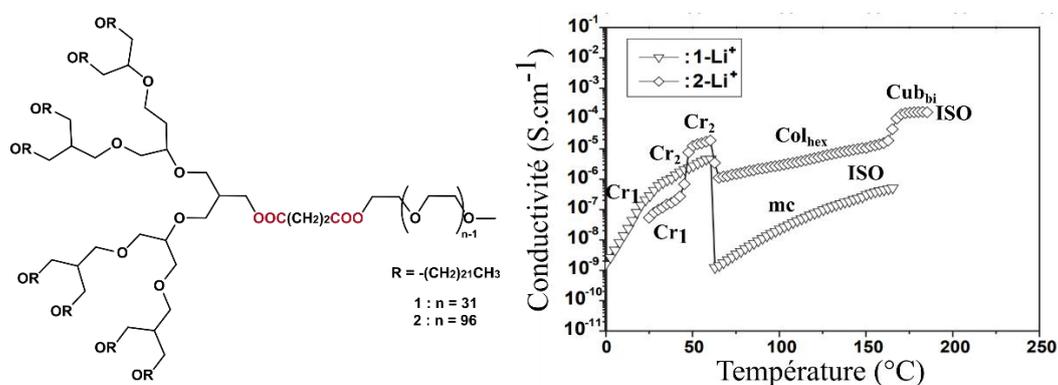


Figure 130 : Architecture moléculaire d'un CLIT à base de dendrimères chargé en cations Li⁺ (1-Li⁺ et 2-Li⁺) (à gauche) et évolution des valeurs de conductivité ionique en fonction de la température (à droite). Ces CLITs forment des phases cristallines (Cr₁ et Cr₂), isotropes (ISO) et des mésophases micellaire (mc), colonnaire hexagonale (Col_{hex}) et cubique bicontinue (Cub_{bi}) à symétrie Ia3d. La Figure a été adaptée de ¹⁷⁸.

DHP⁻/K⁺ (Effet du champ magnétique sur les propriétés de transport aux interfaces échantillon-électrodes). La Figure 131 présente l'évolution des valeurs de conductivité ionique, capacités et du paramètre *n* à l'interface échantillon-électrodes extraites des diagrammes de Nyquist de l'échantillon C-CLIT DHP⁻/K⁺ obtenues sur la ligne de lumière ID31@ESRF. Les valeurs de capacités montrent des valeurs d'environ 10⁻⁷ F correspondant aux valeurs liées à l'interface échantillon-électrodes ¹⁷⁵. Les valeurs de capacités augmentent d'un

¹⁷⁸ Cho, B.-K., Jain, A., Gruner, S. M., & Wiesner, U., Mesophase Structure-Mechanical and Ionic Transport Correlations in Extended Amphiphilic Dendrons. *Science*, 305(5690), 1598–1601 (2004). <https://dx.doi.org/10.1126/science.1100872>

ordre de grandeur ($\sim 2 \cdot 10^{-7}$ à $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ F) et celles du paramètre n diminuent (~ 0.85 à ~ 0.6) avec l'augmentation de la température. Ce phénomène est expliqué par le fait qu'en augmentant la température (*augmentation de la dynamique/agitation thermique*), les défauts ainsi que l'hétérogénéité augmentent de même. L'hétérogénéité du CLIT à l'interface électrolyte/électrode augmente du fait de l'hétérogénéité grandissante de l'interface mésophase CoI_{hex} /électrode. Les valeurs de conductivité ionique (lié au transport ionique CoI_{hex}) sont pénalisées par l'interface échantillon-électrodes, résultant en une diminution de deux ordres de grandeur de ses valeurs de $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ à $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.

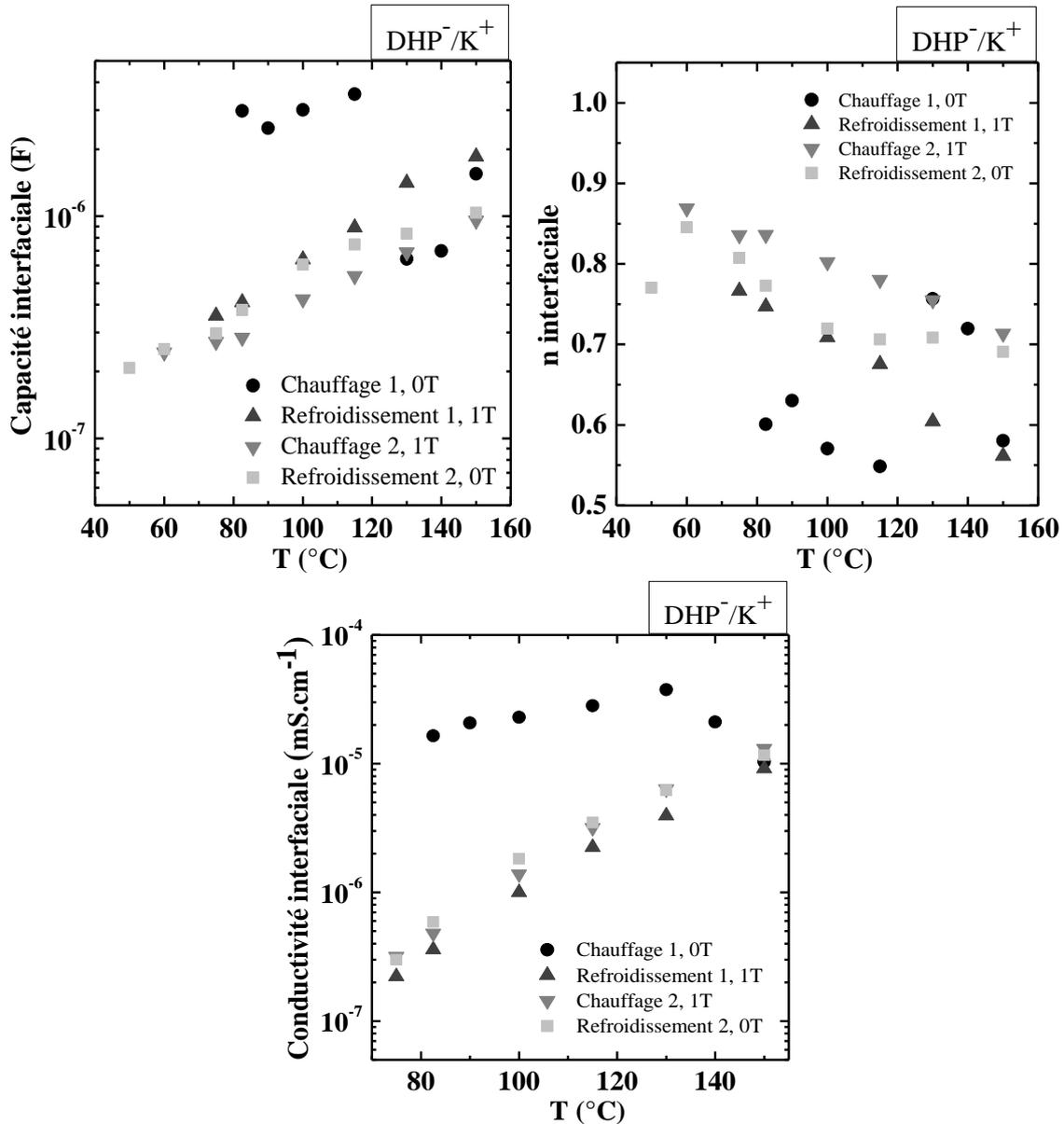


Figure 131 : Evolution des valeurs de capacités, du paramètre n et des conductivités ioniques à l'interface échantillon-électrodes extraites des diagrammes de Nyquist de l'échantillon C-CLIT DHP^-/K^+ et obtenues sur la ligne de lumière ID31@ESRF.

III.5 Conclusion du chapitre III

III.5.1 Conclusions sur l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$

L'influence de la mosaïcité dynamique sur les propriétés de transport ionique d'un A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ et d'un C-CLIT DHP^+/K^+ a été étudiée afin d'en tirer des corrélations directes. Dans le cas de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$, ce CLIT est un conducteur anionique mésomorphe formant une mésophase Smectique A (SmA_d) entre 46 et 115 °C, caractérisée par un transport ionique quasi-bidimensionnel (quasi-2D). L'étude par microscopie optique polarisée démontre la formation d'éventails "focal conic" par infiltration de l'A-CLIT au sein d'une cellule cristal-liquide en configuration TP, qui est la signature d'un alignement homogène des molécules à la surface des électrodes en oxyde d'indium-étain (ITO). Il a de plus été montré que l'application d'un champ magnétique a induit l'expansion (*augmentation des distances inter-lamellaires*) des couches lamellaires de l'A-CLIT dans une direction colinéaire au directeur du champ magnétique et un rapprochement des mésogènes aux interfaces échantillon-électrodes selon la direction normale au champ.

Il a également été montré que l'application d'un champ magnétique conduit à une augmentation des épaisseurs des sous-couches ioniques d_{ion} et aliphatiques d_{ch} dans la direction colinéaire au vecteur directeur du champ magnétique externe. Ce phénomène est lié à un nanoconfinement (*quantifié par le paramètre C_{2D}*) moins important des porteurs de charge au sein de la sous-couche ionique. En comparant les valeurs obtenues entre deux films minces de Kapton™, il est à noter que les valeurs mesurées dans le plan de la cellule en l'absence de stimulus obtenues par mesure de la cellule cristal-liquide sont inférieures avec un facteur 1.3. Ce résultat est lié aux contraintes imposées par la faible épaisseur inter-électrodes de la cellule cristal-liquide et d'un ancrage sur ITO.

Une augmentation maximale de l'organisation à longue distance d'environ 150% à 80 °C des tailles des domaines mésomorphes et du nombre de lamelles par domaine formés par l'A-CLIT dans la direction colinéaire au champ B a été induite. Quant aux valeurs de conductivité ionique, une augmentation maximale notable (d'environ 300%) de leurs valeurs est mesurée à 100 °C, induite par l'application d'un champ magnétique (de 1T). Ainsi, la diminution du nombre d'interfaces pénalisant le transport ionique résulte en une augmentation (*attendue*) des valeurs de conductivité ionique (**Figure 132**). Ces résultats témoignent de la pertinence de l'utilisation d'un stimulus pour moduler les propriétés de transport ionique des CLIT dans leur mésophase lamellaire SmA_d . Ces résultats offrent de nouvelles perspectives (*anisotropie de conduction ionique*) pour le développement de dispositifs fonctionnels à base de CLITs qui constituent des électrolytes stimuli-sensibles.

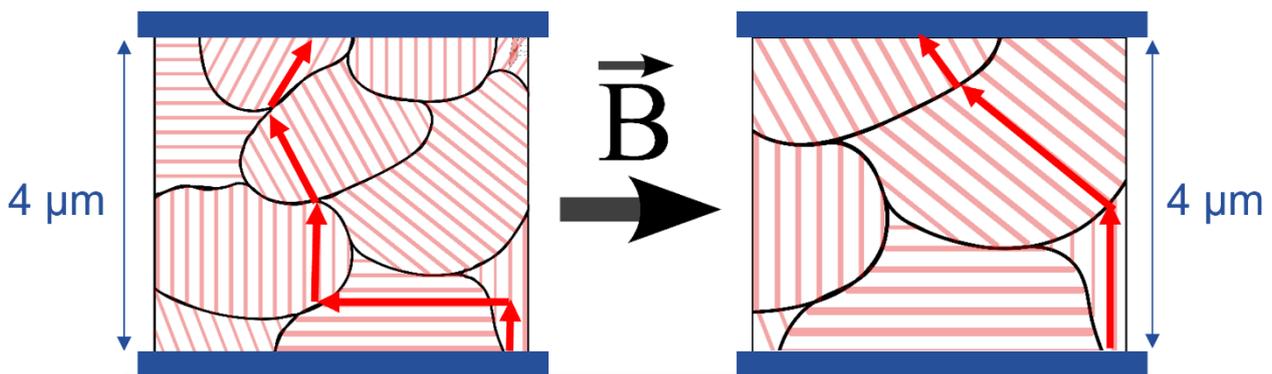


Figure 132 : Illustration schématique de l'effet induit par l'application d'un champ magnétique sur la taille des domaines de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (augmentation de la taille des domaines et diminution du nombre d'interfaces homophasiques pénalisant le transport ionique, résultant en une augmentation des valeurs de conductivité ionique).

III.5.2 Conclusions sur le C-CLIT DHP^+/K^+

Dans un second temps, un second CLIT (DHP^+/K^+) a été étudié. Ce C-CLIT présente une mésophase cubique bicontinue monotrope lors de la première montée en température, caractérisée par des arrangements structuraux

co-continus de canaux d'ions interconnectés et de cations formant le cœur de ces canaux (*transport ionique tridimensionnel*).

Les valeurs du paramètre de maille cubique bicontinu (*caractérisant la distance des domaines ionophiles (polaires) et ionophobes (apolaires)*) mesurées dans les directions parallèle et normale à la cellule cristal-liquide n'ont pas montré de différence. Ce phénomène est lié au caractère isotrope de la mésophase cubique bicontinue : cette non-variabilité expérimentale est le résultat théoriquement attendu. Les valeurs de conductivités de cette mésophase varient de $1.77 \cdot 10^{-3}$ à $1.36 \cdot 10^{-5}$ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ entre 82.5 et 130 °C lors de la première montée en température.

Au-delà de 130 °C lors de la première montée en température, la mésophase cubique bicontinue cède la place à une mésophase colonnaire hexagonale. L'effet du champ magnétique d'une intensité de 1 Tesla induit une augmentation aux hautes températures à 130 et 150 °C, des distances inter-colonnaires. Ces résultats suggèrent un alignement homéotrope des colonnes entre les électrodes ITO, avec une augmentation de l'espacement inter-colonnaire à partir de 130 °C, les colonnes s'éloignant les unes des autres (**Figure 133**).

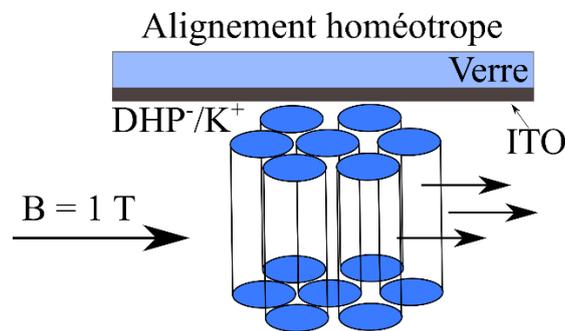


Figure 134 : Illustration synoptique de l'alignement homéotrope des colonnes à la surface des électrodes en ITO et de l'effet du champ magnétique sur les distances inter-colonnaires pour le C-CLIT DHP/K⁺.

L'étude de rôle de la mosaïcité dynamique sur le transport ionique montre que l'application du champ magnétique a induit un désordre plus élevé au sein des domaines dynamiques, avec de faibles corrélations entre les colonnes et orientation à longue distance, réduisant leur taille et pénalisant les processus de transport ionique en augmentant le désordre au sein des domaines. En effet, les mésophases colonnaires Col_{hex} (transport quasi-1D le long des colonnes) sont très sensibles aux défauts/désordre et nécessitent le contrôle de l'ancrage/alignement des colonnes de manière à orienter l'axe long des colonnes dans la direction colinéaire au champ magnétique. Tandis que le réseau ionophile de la mésophase cubique bicontinue (transport 3D) présente une faible densité de défauts/d'interfaces homophasiques ne nécessite pas de stratégies de gestion spécifique de son ancrage, les ions pouvant percoler efficacement de manière intrinsèque (bien qu'impacté par la tortuosité du réseau ionophile) selon un transport 3D entre les électrodes.

Chapitre IV – Techniques expérimentales

Préambule

Ce chapitre expérimental regroupe les protocoles de synthèse, les conditions expérimentales mais également les concepts théoriques sur lesquels se basent les techniques expérimentales utilisées. Des expériences complémentaires (*mesures des coefficients d'autodiffusion du DHP/Li⁺ non CL, ainsi que des mesures de diffusion des rayons aux "petits/grands" angles (SAXS/WAXS) sur une ligne de laboratoire interne au CEA-Grenoble et sur les lignes de lumière D2AM-BM02 et ID31 @ ESRF*) seront également présentées dans ce chapitre.

IV. 1 Synthèses des A-CLITs

Les A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ ont été synthétisés par le partenaire IMP (Dr. Celso Yassuo OKADA Jr, Pr. Sébastien LIVI, Pr. Jannick DUCHET-RUMEAU) du projet ANR-CITADEL.

IV. 1. 1 Synthèse du synthon $C_{18}Im$

La première étape consiste à synthétiser le synthon imidazole contenant une seule chaîne *n*-alkyle à 18 carbones (**Figure 135**). La voie de synthèse a été adaptée des protocoles expérimentaux développés par H. Zhao *et al.*¹⁷⁹ et B.G. Soares *et al.*¹⁸⁰. Dans un premier temps du NaH (720 mg ; 30 mmol ; 3 eq.) a été lentement ajouté à une solution de 1H-imidazole (680 mg ; 10 mmol ; 1 eq.) dissous dans du MeCN (100 mL ; 0,1M). A la suite d'un dégagement gazeux, du 1-iodooctadécane (4.18 g ; 11 mmol ; 1.1 eq.) a été introduit au mélange qui a été agité (à 29°C) pendant une période de 12 heures. Ce mélange a été ensuite dilué avec de l'AcOEt et lavé à l'aide d'une solution saline. Enfin, le produit a été purifié par chromatographie sur colonne de SiO₂, en utilisant un gradient AcOEt:MeCN (9:1, 7:3, 5:5, 2:8). Le produit cible (ImC_{18}) a été obtenu sous forme d'un solide blanc (3.03 g ; 9.5 mmol) et un rendement de 95 %. TLC : R_f = 0.5 (2:8 AcOEt: MeCN).

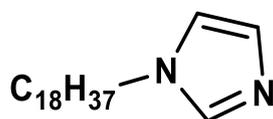


Figure 135 : Structure chimique du synthon $C_{18}Im$.

IV. 1. 2 Synthèse de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$

Un mélange d'1-octadécyl-1H-imidazole (727 mg ; 2.27 mmol ; 1 eq.) dissous dans du MeCN (23 mL ; 0.1 M) est ajouté à un ballon équipé d'un barreau magnétique. Le 1-bromo-octadécane (835.5 mg ; 2.5 mmol ; 1.1 eq.) y est ensuite ajouté. La réaction a été portée à 110 °C pendant 12 heures. Enfin, le milieu réactionnel a été ramené à température ambiante et le MeCN éliminé sous pression réduite. Un solide brun a été ensuite lavé avec (1 x 30 ml) de l'hexane, puis (3 x 30 ml) d'éther diéthylique. Le produit cible a été obtenu sous la forme d'un solide brun (1.26 g ; 1.93 mmol) avec un rendement de 85%. La **Figure 136** représente la structure chimique de l'A-CLIT.

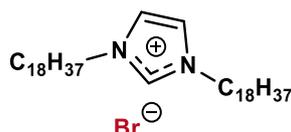


Figure 136 : Structure chimique de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$.

Procédure générale A - Réaction d'échange d'ions par métathèse. La réaction d'échange d'ions est généralement plus efficace lorsqu'une résine échangeuse d'ions est utilisée. Dans ce travail, nous avons fait le choix de ne pas utiliser de résine échangeuse d'ions. Il en résulte que le processus de purification s'est avéré être plus compliqué. Il convient de noter que le liquide ionique contenant l'anion de bromure a été utilisé comme matériau de départ pour les réactions de métathèse car la solubilité du NaBr dans l'eau est plus importante que celle du NaI, favorisant l'élimination d'impuretés inorganiques (*par simple extraction*) en utilisant l'eau comme phase aqueuse et le chloroforme comme phase organique. Pour les réactions d'échange d'ions, la température utilisée est de 50 °C. 48 heures de réaction garantissent la solubilisation complète des composants de la réaction. En fin de réaction, le solvant est évaporé sous pression réduite et du chloroforme est ajouté pour solubiliser

¹⁷⁹ Zhao, H., Foss, F. W., & Breslow, R., Artificial Enzymes with Thiazolium and Imidazolium Coenzyme Mimics. *Journal of the American Chemical Society*, 130(38), 12590–12591 (2008). <https://dx.doi.org/10.1021/ja804577q>

¹⁸⁰ Guenther Soares, B., Livi, S., Duchet-Rumeau, J., & Gerard, J. F., Preparation of epoxy/MCDEA networks modified with ionic liquids. *Polymer*, 53(1), 60–66 (2012). <https://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2011.11.043>

uniquement le liquide ionique et non les sels inorganiques. Par la suite, une seule extraction à l'eau est effectuée pour conserver des rendements compatibles avec le reste des caractérisations et études auxquelles seront soumis les CLITs.

IV. 1. 3 Synthèse de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$

Le protocole de synthèse a été adapté de S. Livi *et al.*¹⁸¹. À une solution de 1-octadécyl-1H-imidazole (3.2 g ; 10 mmol ; 1 eq.) dans du MeCN (100 mL ; 0.1 M) a été ajouté du 1-iodooctadécane (4.18 g ; 11 mmol ; 1.1 eq.). Le mélange réactionnel a ensuite été chauffé à 100 °C pendant 16 heures. Par la suite, le produit a été précipité dans de l'éther diéthylique. Le produit cible est obtenu sous forme de solide brun (5.04 g ; 7,19 mmol) avec un rendement de 72 %.

La procédure générale A (*vide infra*) de métathèse peut également être utilisée pour obtenir l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$. Un mélange de 1,3-dioctadécyl-1H-3,4-imidazol-1-ium bromé (214 mg ; 0.3 mmol ; 1 eq.) et d'EtOH (10 mL, 0.03M) a été ajouté à de l'iodure de sodium (NaI) (99 mg ; 0.66 mmol ; 2.2 eq.) en présence d'eau (400 μ L). Il a été ensuite porté à 50 °C pendant 48 heures. Le précipité formé a été séché sous vide primaire (ca. 10^{-1} mbar) dynamique et lavé avec de l'heptane (2x, 20 mL) et de l'acétone (1x, 10 mL). Le solide formé a été dissous dans du chloroforme puis lavé une seule fois avec de l'eau pour éliminer les impuretés inorganiques. Le produit cible a été obtenu sous la forme d'un solide brun (189 mg ; 0.27 mmol ; 90% de rendement). TLC : $R_f = 0.1$ (100% MeCN, SiO₂, *p*-Anisaldehyde). La **Figure 137** représente la structure chimique de l'A-CLIT.

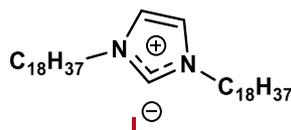


Figure 137 : Structure chimique de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$.

IV. 1. 4 Synthèse de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$

La procédure générale A a été utilisée pour la synthèse de ce composé. A une solution agitée de 1,3-dioctadécyl-1H-3,4-imidazol-1-ium iodé (3.22 g ; 4.59 mmol ; 1.0 eq.) dans du DCM (100 mL, 0.04 M) a été ajouté le sel de sodium dicyanamide (612.97 mg ; 6.88 mmol ; 1.5 eq.) dans 50 mL d'eau. Le milieu réactionnel a été chauffé à 50°C. Après 48 heures, le précipité blanc formé a été concentré sous pression réduite et lavé avec du DCM (3 x 20 ml) et de l'éther diéthylique (1 x 20 ml). Le solide formé a été ensuite dissous dans le chloroforme et lavé une seule fois avec de l'eau pour éliminer les impuretés inorganiques. Le produit cible a été obtenu sous la forme d'un solide blanc (1.61 g ; 2,51 mmol) avec 55% de rendement. La **Figure 138** représente la structure chimique de l'A-CLIT.

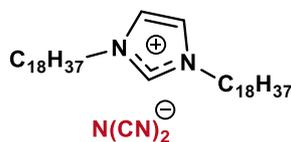


Figure 138 : Structure chimique de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$.

IV. 1. 5 Synthèse de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$

La réaction de métathèse a été utilisée pour la synthèse de ce composé. Un mélange de 1,3-dioctadécyl-1H-3,4-imidazol-1-ium iodé (2.14 g ; 3 mmol ; 1 eq.) dans de l'EtOH (100 mL ; 0.03 M) a été additionné de sel de lithium de bis(trifluorométhane)sulfonimide (2.80 g ; 9.75 mmol ; 3.2 eq.) et d'eau (4.3 mL ; 0.7 M). Le milieu

¹⁸¹ Livi, S., Gérard, J.-F., & Duchet-Rumeau, J., Ionic liquids: Structuration agents in a fluorinated matrix. *Chemical Communications*, 47(12), 3589 (2011). <https://dx.doi.org/10.1039/c0cc04273k>

réactionnel a été ensuite chauffé à 50 °C. Après 48 heures de réaction, le précipité formé a été séché sous pression réduite et lavé avec de l'heptane (2 x 20 ml) et de l'acétone (1 x 10 ml). Le solide formé a été dissous dans du chloroforme et lavé une seule fois avec de l'eau pour éliminer les impuretés inorganiques. Le produit cible a été obtenu sous la forme d'un solide blanc (2,54 g ; 2,97 mmol) avec un rendement de 65 %. La **Figure 139** représente la structure chimique de l'A-CLIT.

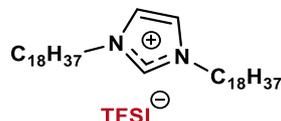


Figure 139 : Structure chimique de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$.

La procédure de synthèse des A-CLITs est illustré de manière synoptique dans la **Figure 140**.

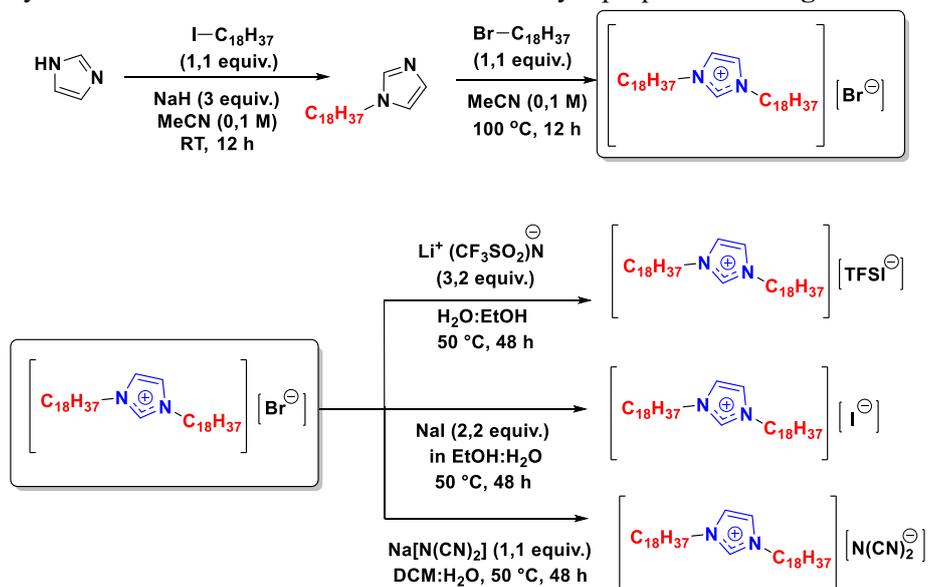


Figure 140 : Etapes de synthèse de la famille des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ avec $X^- = Br^-, I^-, N(CN)_2^-, TFSI^-$.

IV. 2 Synthèses des C-CLITs

IV. 2. 1 Synthèse des DHP⁻/X⁺

Les C-CLITs de di-*n*-hexadecylphosphate (DHP) possèdent un groupement phosphate polaire et hydrophile, ainsi que deux chaînes *n*-alkyles apolaires flexibles à 16 carbones où la nature du cation est variée (Na^+ vs. K^+). La synthèse de ces C-CLITs (**Figure 141**) est basée sur une réaction acide-base entre l'acide di-*n*-hexadecylphosphonique et une base forte. Cette approche permet d'obtenir les C-CLITs DHP/ Na^+ et DHP/ K^+ , en utilisant respectivement les bases fortes NaOH et KOH. L'acide di-*n*-hexadecylphosphonique (source : Avanti® Polar Lipids, Inc.) a été utilisé tel que reçu, sans purification supplémentaire.

La procédure de synthèse a impliqué la dissolution séparée d'acide di-*n*-hexadecylphosphonique et de 1.1 éq. d'hydroxyde de lithium (monohydrate), de sodium et de potassium dans de l'éthanol. Elles ont été ensuite combinées en proportion ad hoc. Pour garantir une solubilisation optimale, les solutions ont été agitées à une température de 80 °C pendant 24 h. Les produits formés ont ensuite été soumis à plusieurs étapes de recristallisation : deux fois à partir d'éthanol et trois fois à partir d'acétate d'éthyle. Les rendements obtenus ont été respectivement de 54%, 58% et 59% pour DHP/ Li^+ , le DHP/ Na^+ et DHP/ K^+ .

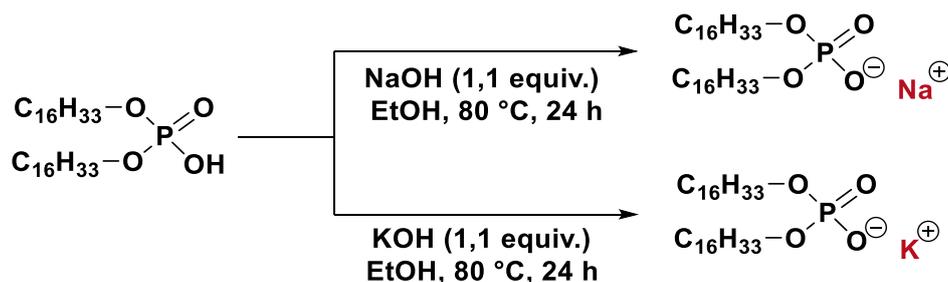


Figure 141 : Etapes de synthèse de la famille des C-CLITs DHP/ X^+ avec $X^+ = Li^+, Na^+, K^+$.

IV. 3 Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

IV.3.1 Conditions expérimentales

Les spectres RMN ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre de marque Bruker utilisant des bobines magnétiques supraconducteurs refroidies à l'hélium liquide permettant la génération d'un champ magnétique de 9.4 Tesla. Entre 20 et 30 mg d'échantillon ont été dissous dans approximativement 3 mL de solvant de chloroforme deutéré $CDCl_3$.

IV.3.2 Caractérisations RMN 1H et ^{13}C du produit intermédiaire $C_{18}Im$

Les Figures 142 et 143 présentent respectivement les spectres RMN 1H et ^{13}C du synthon $C_{18}Im$.

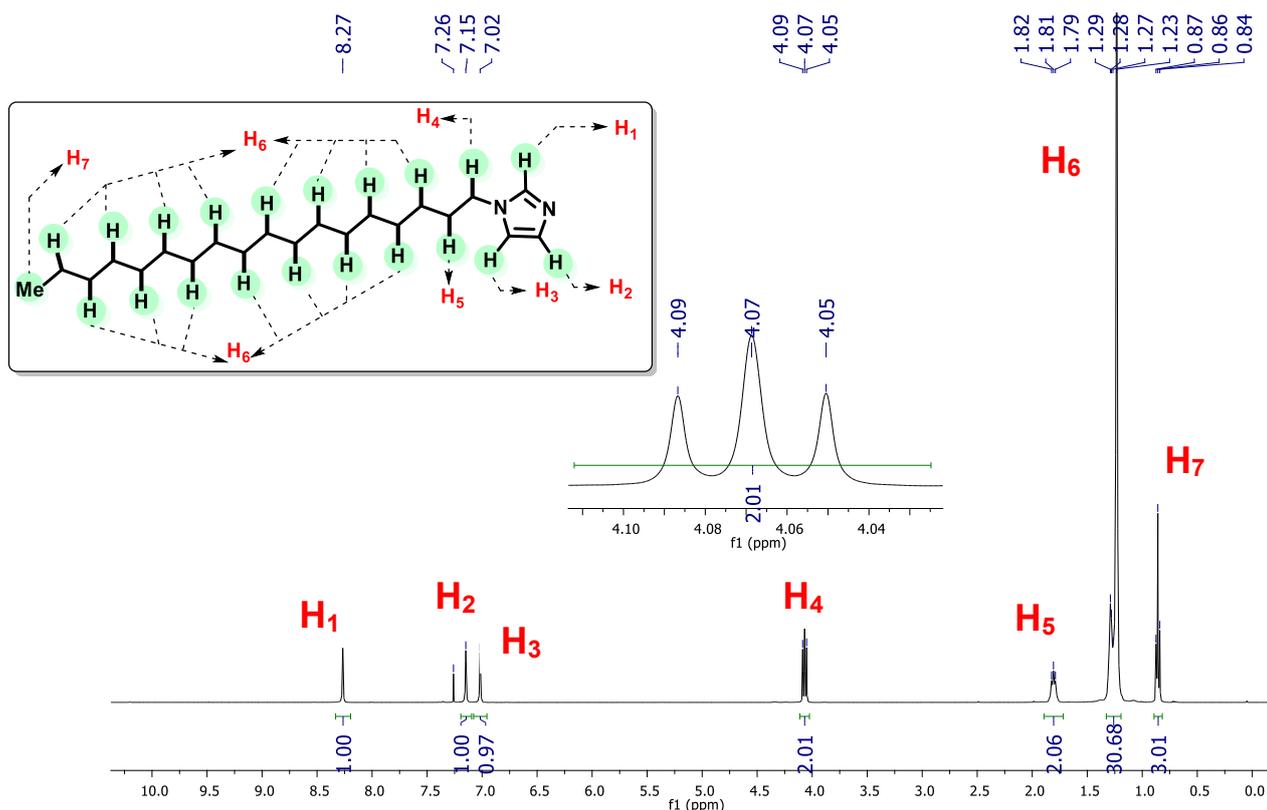


Figure 142 : Spectre RMN 1H du synthon $C_{18}Im$.

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$: 7.26 ppm) δ_H : 8.27 (s, 1H, H₁), 7.1 (s, 1H, H₂), 7.0 (s, 1H, H₃), 4.1 (t, J = 7,0 Hz, 2H, H₄), 1.82 – 1.79 (m, 2H, H₅), 1.29 – 1.23 (m, 30H, H₆), 0.86 (t, J = 7,0 Hz, 3H, H₇) ppm.

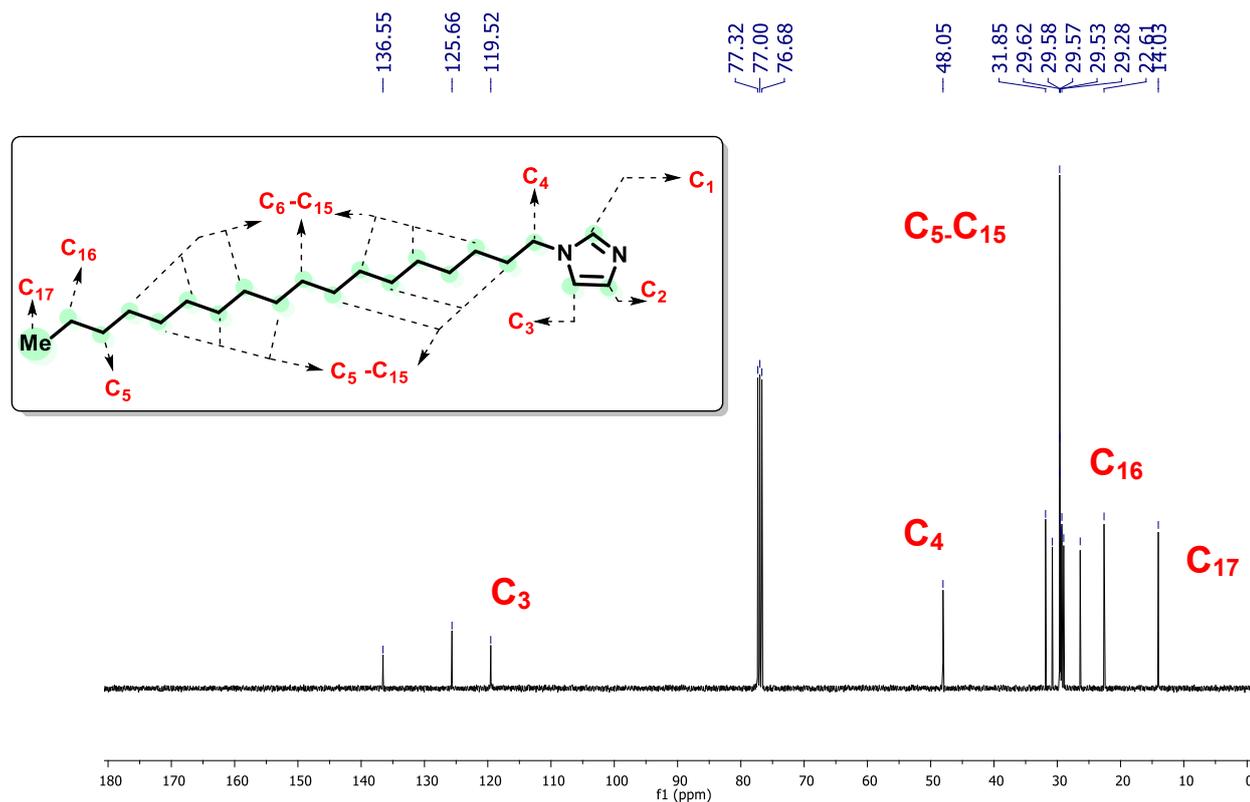


Figure 143 : Spectre RMN ¹³C du synthon C₁₈Im.

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃ : 77 ppm) δ_C : 136.5(C₁), 125.6(C₂), 119.5(C₃), 48.0(C₄), 31.8, 30.8, 29.6, 29.58, 29.57, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 28.9, 26.4(C₁₅-C₅), 22.6(C₁₆), 14,0(C₁₇) ppm.

IV.3.3 Caractérisations RMN ¹H et ¹³C de l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/Br⁻

Les Figures 144 et 145 présentent respectivement les spectres RMN ¹H et ¹³C de l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/Br⁻.

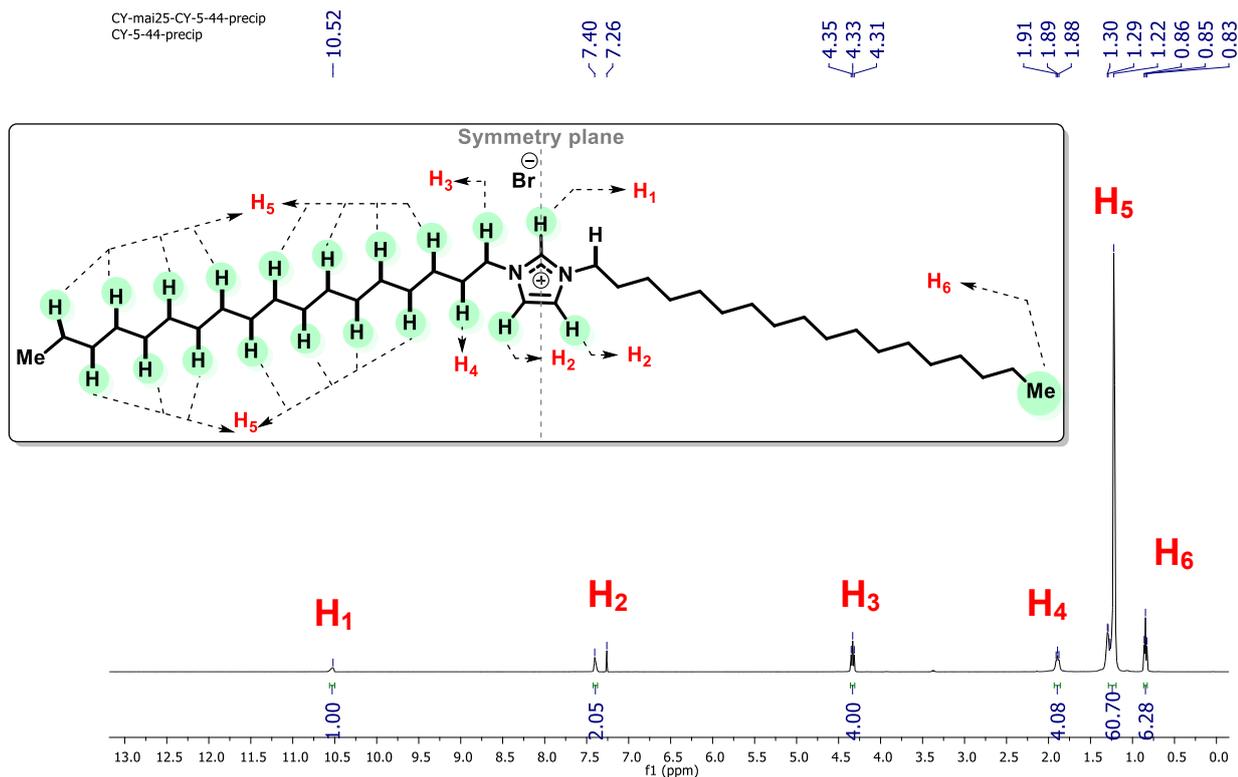


Figure 144 : Spectre RMN ^1H de l'A-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{Br}^-$.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 : 7.26 ppm) δ_{H} : 10.52 (s, 1H, H₁), 7.40 (s, 2H, H₂), 4.33 (t, J = 7.0 Hz, 4H, H₃), 1.91 – 1.88 (m, 4H, H₄), 1.30 – 1.22 (m, 60H, H₅), 0.85 (t, J = 7.0 Hz, 6H, H₆) ppm.

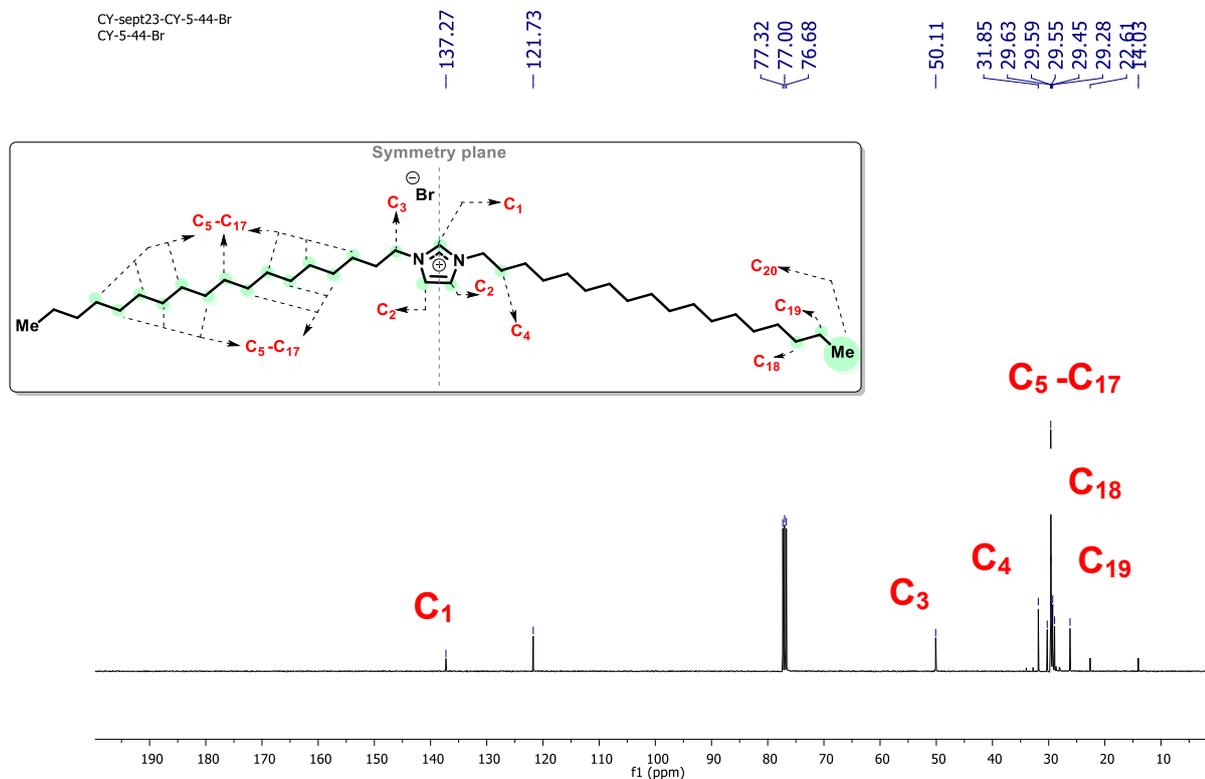


Figure 145 : Spectre RMN ^{13}C de l'A-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{Br}^-$.

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 : 77 ppm) δ_{C} : 137.3(C_1), 121.7(C_2), 50.1(C_3), 31.8 (C_4), (2x) 29.6, 29.5, 29.4, (2x) 29.3, 28.9 ($\text{C}_{17}\text{-C}_5$), 26.2(C_{18}), 22.6(C_{19}), 14.0(C_{20}) ppm.

IV.3.4 Caractérisations RMN ^1H et ^{13}C de l'A-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+\text{I}^-$

Les Figures 146 et 147 présentent respectivement les spectres RMN ^1H et ^{13}C de l'A-CLIT de $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+\text{I}^-$.

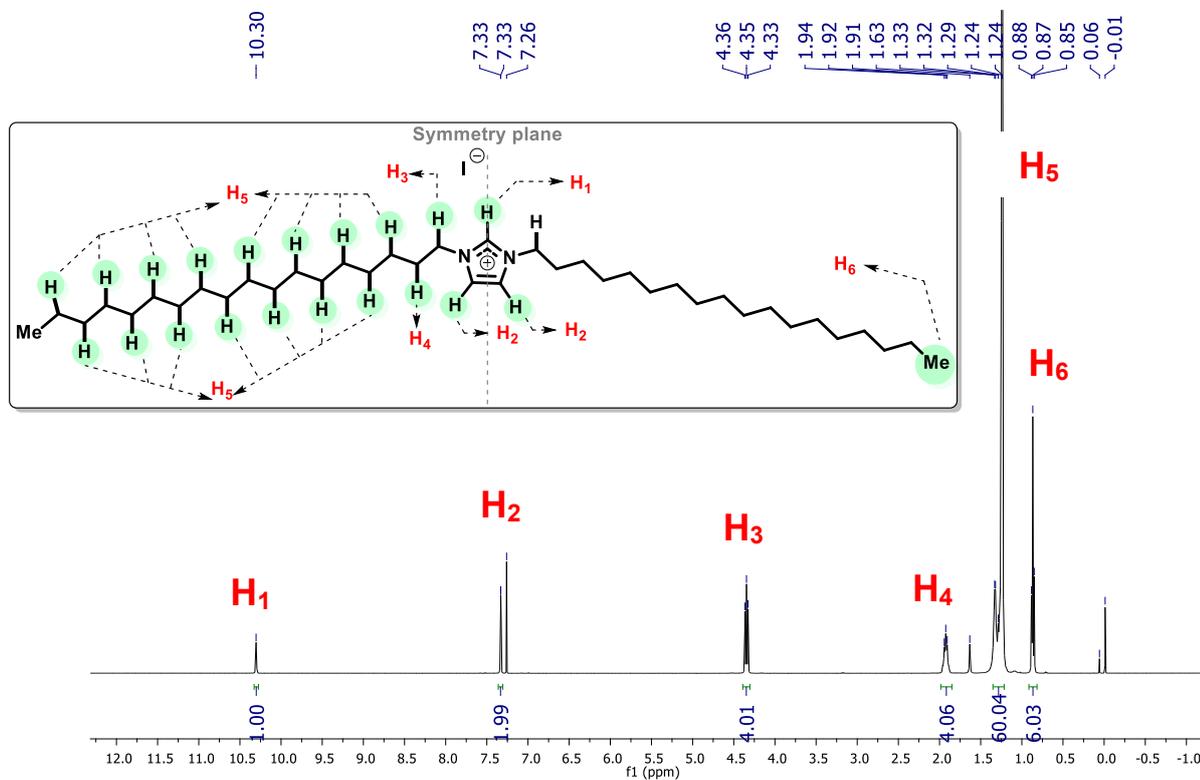


Figure 146 : Spectre RMN ^1H de l'A-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+\text{I}^-$.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 : 7.26 ppm) δ_{H} : 10.3 (s, 1H, H_1), 7.33 (s, 2H, H_2), 4.35 (t, $J = 7.0\text{Hz}$, 4H, H_3), 1.97 – 1.90 (m, 4H, H_4), 1.34 – 1.18 (m, 60H, H_5), 0.87 (t, $J = 7.0\text{Hz}$, 6H, H_6) ppm.

CY-april04-CY-2-66
CY-2-66

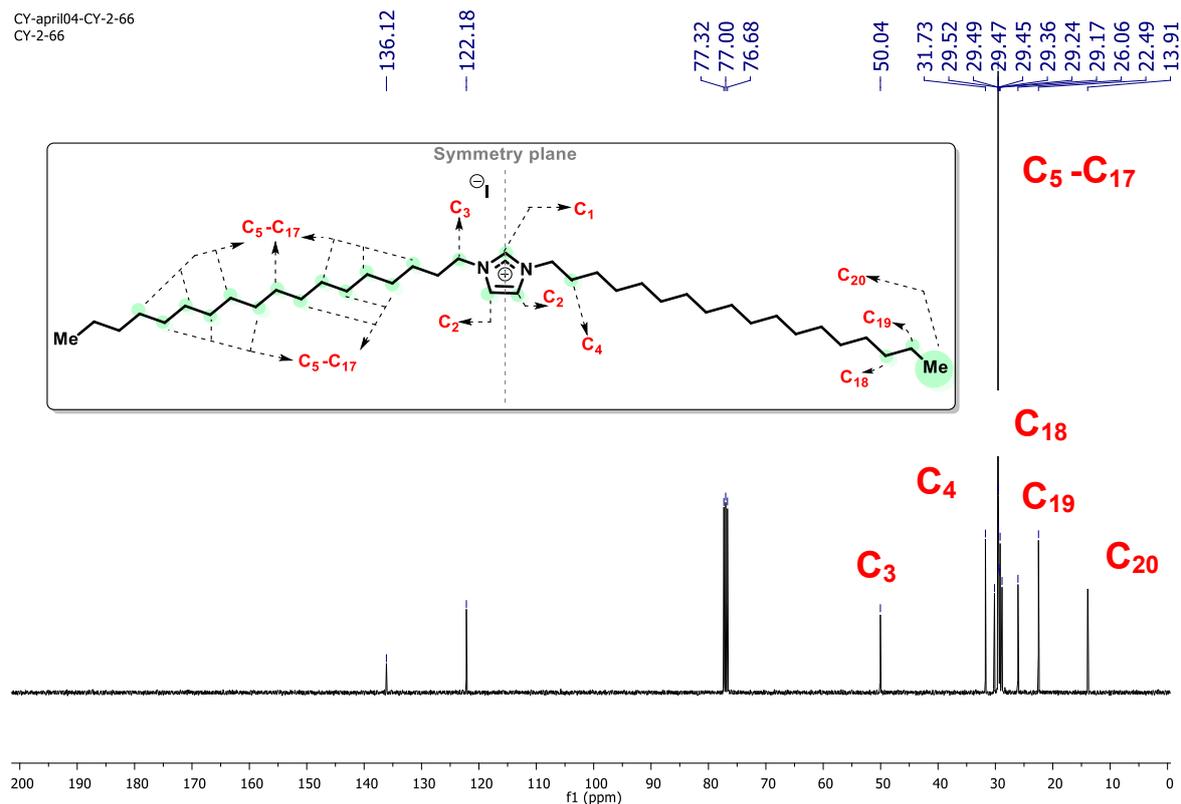


Figure 147 : Spectre RMN ^{13}C de l'A-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{I}^-$.

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ_{C} : 136.1(C_1), 122.2(C_2), 50.0(C_3), 31.8(C_4), 30.8, 30.1, 29.5, 29.49, 29.47, 29.45, 29.4, 29.3, 29.2, 29.17, 28.8($\text{C}_5\text{-C}_{17}$), 26.1(C_{18}), 22.5(C_{19}), 13.9, 28.9, 26.4, 22.6, 14.0(C_{20}) ppm.

IV.3.5 Caractérisations RMN ^1H et ^{13}C de l'A-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{N}(\text{CN})_2^-$

Les **Figures 148** et **149** présentent respectivement les spectres RMN ^1H et ^{13}C de l'A-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{N}(\text{CN})_2^-$.

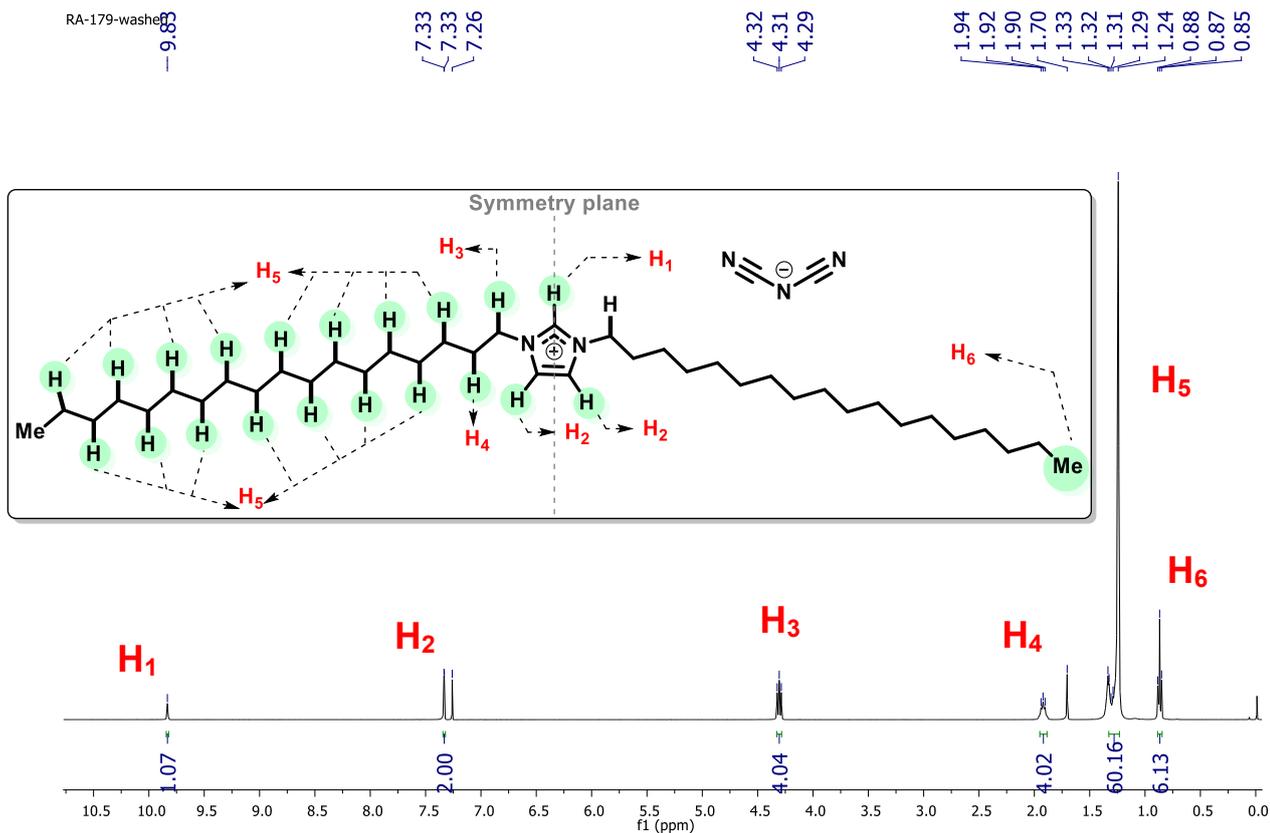


Figure 148 : RMN ¹H de l'A-CLIT à base de C₁₈C₁₈Im⁺/N(CN)₂⁻.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃ : 7.26 ppm) δ_H : 9.83 (s, 1H, H₁), 7.33 (d, J = 1,61 Hz, 2H, H₂), 4.31 (t, J = 7.0 Hz, 4H, H₃), 1.94 – 1.90 (m, 4H, H₄), 1.33 – 1.24 (m, 60H, H₅), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 6H, H₆) ppm.

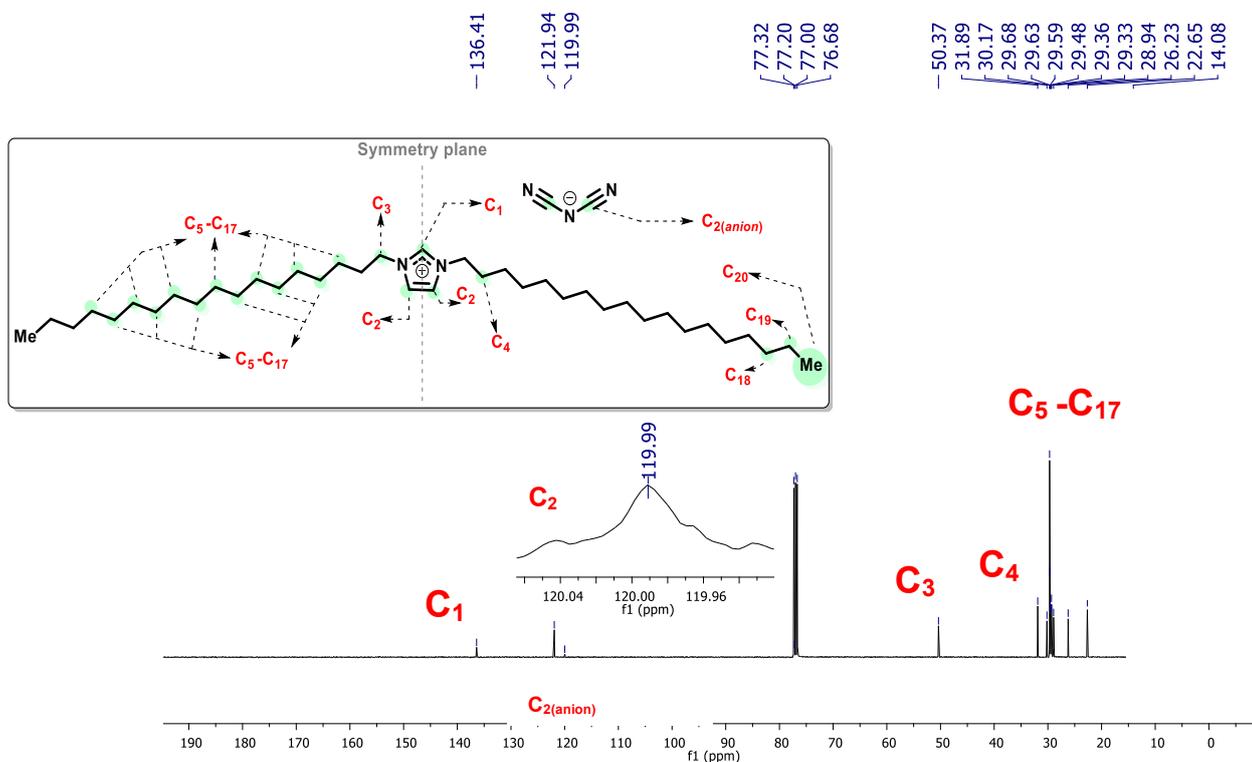


Figure 149 : RMN ¹³C de l'A-CLIT à base de C₁₈C₁₈Im⁺/N(CN)₂⁻.

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 : 77 ppm) δ_{C} : 136.4(C_1), 121.9(C_2), 119.9($\text{C}_{2,\text{anion}}$), 50.4(C_3), 31.9(C_4), 30.2, 29.7, (2x) 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 28.9($\text{C}_{17}\text{-C}_5$), 26.2(C_{18}), 22.6(C_{19}), 14.1(C_{20}) ppm.

IV.3.6 Caractérisations RMN ^1H et ^{13}C de l'A-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{TFSI}^-$

Les Figures 150, 151 et 152 présentent respectivement les spectres RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P de l'A-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{TFSI}^-$.

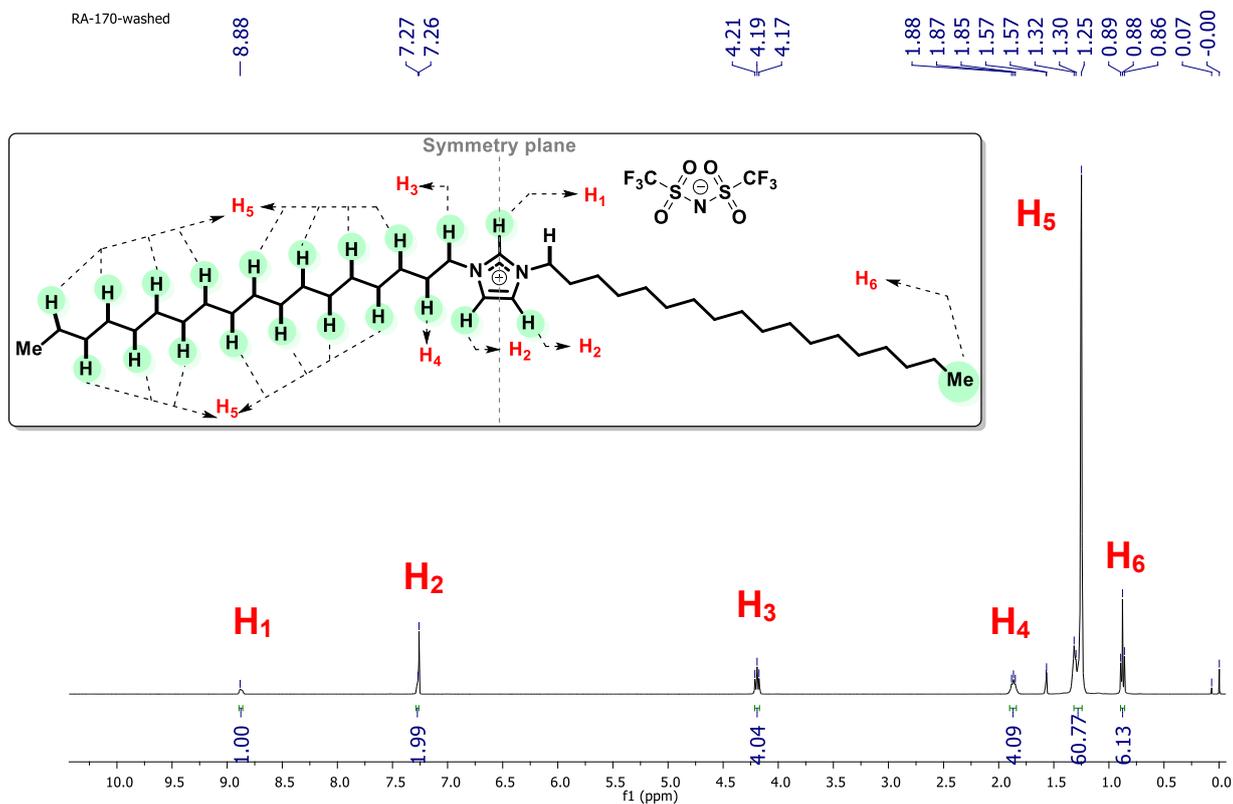


Figure 150 : Spectre RMN ^1H de l'A-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{TFSI}^-$.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 : 7.26 ppm) δ_{H} : 8.88 (s, 1H, H₁), 7.27 (s, 2H, H₂), 4.19 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H, H₃), 1.88 – 1.85 (m, 4H, H₄), 1.30 – 1.25 (m, 60H, H₅), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, H₆) ppm.

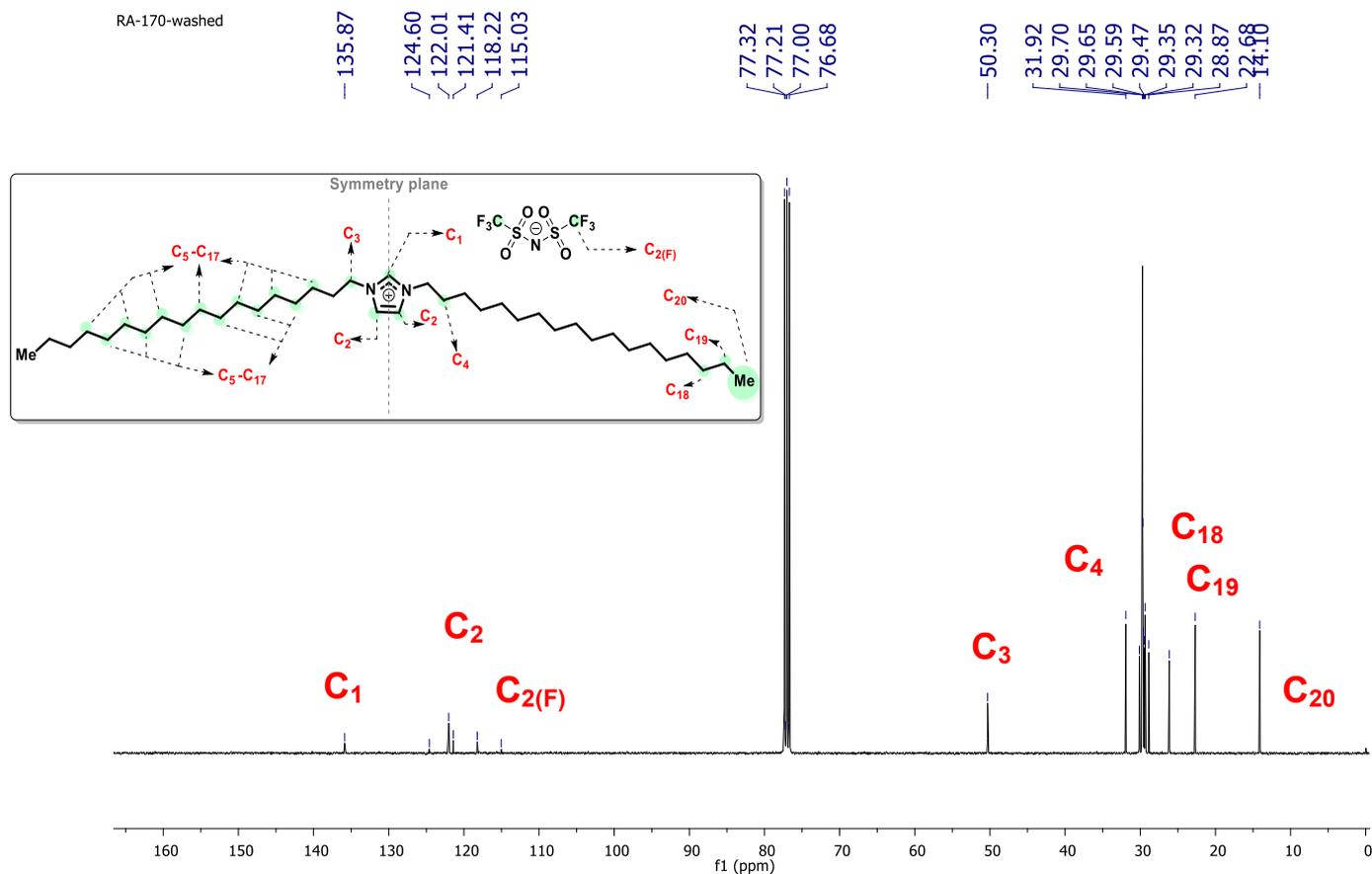


Figure 151 : Spectre RMN ^{13}C de l'A-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{TFSI}^-$.

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 : 77 ppm) δ_{C} : 135.9(C_1), 124.6, 122.0(C_2), 121.4 (q, $\text{JC-F}=320$ Hz, $\text{C}_{2(\text{F})}$), 118.2, 115.03, 50.3(C_3), 31.9(C_4), 30.1, 29.7, (2x) 29.6, 29.5, (2x) 29.3, 28.9(C_{17-C_5}), 26.1, 22.7(C_{19}), 14.1(C_{20}) ppm.

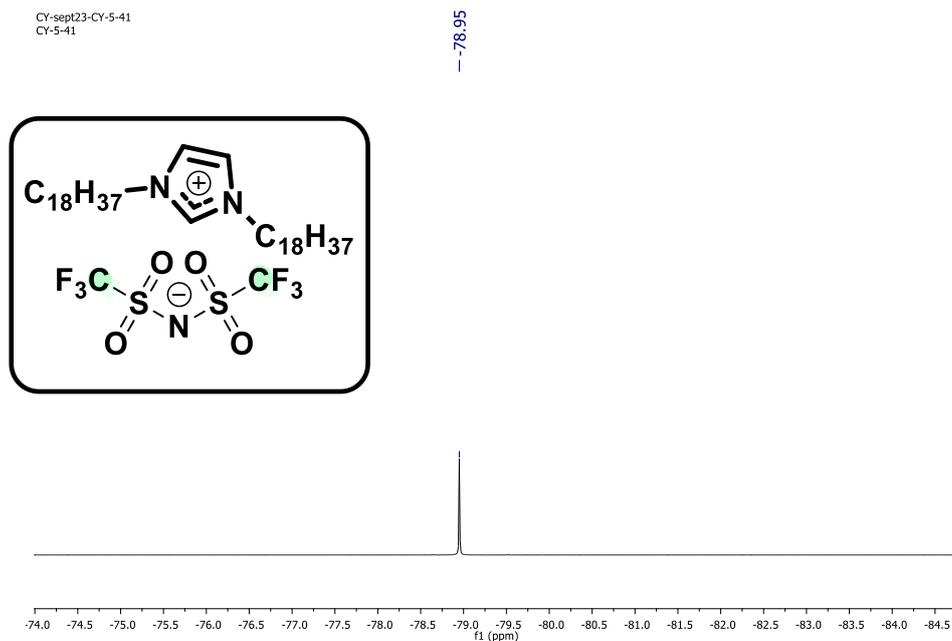


Figure 152 : Spectre RMN ^{19}F de l'A-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{TFSI}^-$.

RMN ^{19}F (376 MHz, CDCl_3) δ_{F} : - 78.95 ppm.

IV.3.7 Interaction entre le proton H₂ (imidazolium Im⁺) et l'anion X⁻ : Déplacement chimique en RMN ¹H des A-CLITs C₁₈C₁₈Im⁺.

La **Figure 153** superpose les spectres RMN ¹H des A-CLITs C₁₈C₁₈Im⁺/X⁻ entre 10.75 et 8.80 ppm. En se concentrant sur cet intervalle de déplacement chimique, il est possible d'évaluer l'effet de l'anion sur le déplacement chimique du proton H₂ situé sur le groupement Im⁺. Les valeurs de déplacement chimique sont respectivement de 10.65 ppm pour l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/Br⁻, 10.40 ppm pour l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/I⁻, 9.84 ppm pour l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/N(CN)₂⁻ et 8.91 ppm pour l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/TFSI⁻. Plus la taille de l'anion est petite, plus le déplacement chimique associé est élevé. Ces résultats indiquent que plus les anions sont de petite taille, plus les interactions proton H₂-anion sont fortes. Ces observations indiquent également que ces anions sont fortement localisés autour de ce proton car le déplacement chimique de l'anion H₂ subit des changements notables lorsque la nature de l'anion est variée.

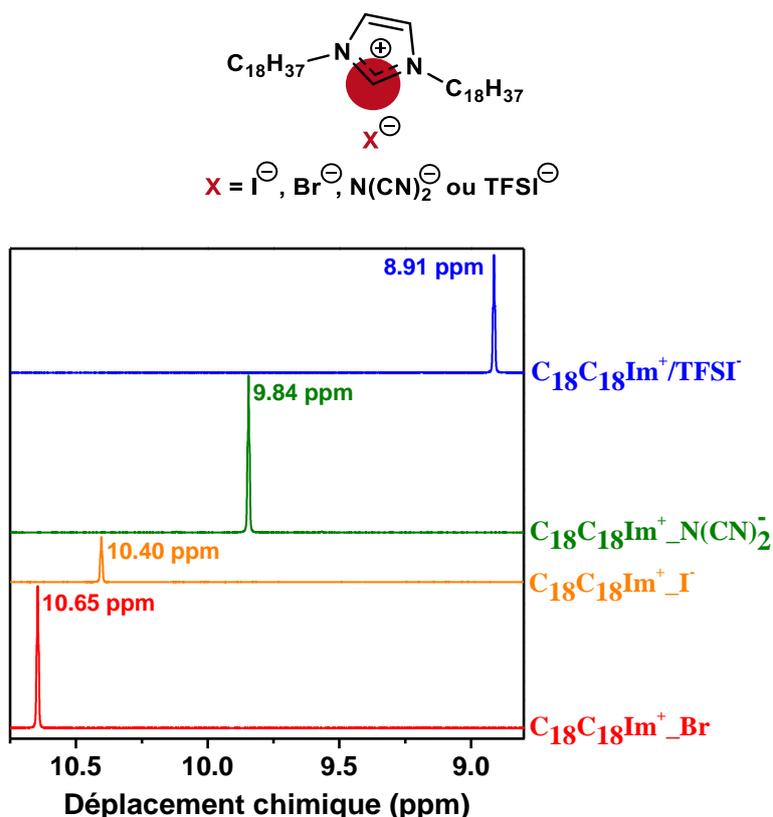


Figure 153 : Superposition des spectres RMN ¹H des A-CLITs C₁₈C₁₈Im⁺/X⁻ montrant l'influence de l'anion sur le déplacement chimique du proton H₂ du groupement Im⁺.

IV.3.8 Caractérisation RMN 2D (g-COSY) du synthon C₁₈Im.

La **Figure 154** présente le spectre g-COSY RMN ¹H du synthon C₁₈Im. Le Tableau 24 regroupe les valeurs des déplacements chimiques ainsi que les couplages des protons. Les désignations des protons sont représentées dans la **Figure 155**.

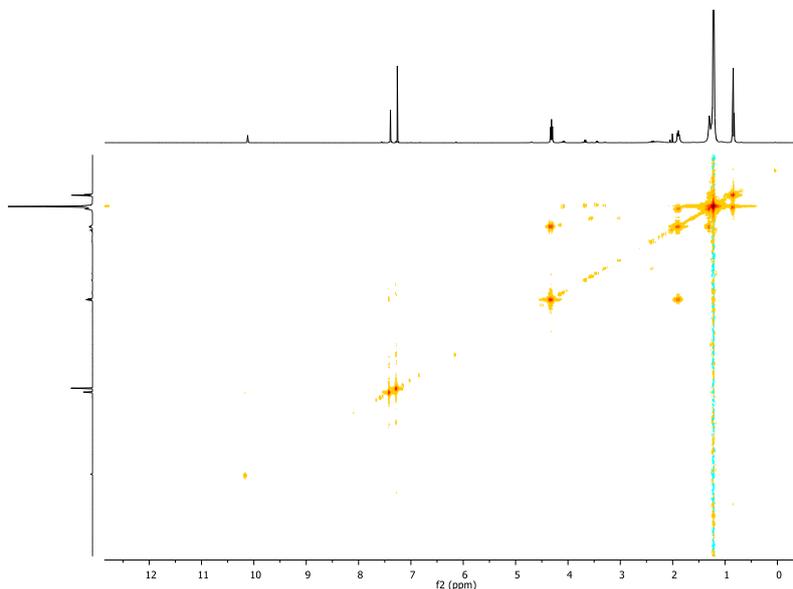


Figure 154 : Spectre 2D g-COSY RMN ¹H du synthon C₁₈Im.

Signal ¹ H (ppm)	COSY
H ₁ (10.30, s, 1H)	-
H ₂ (7.33, s, 2H)	-
H ₃ (4.35, t, <i>J</i> = 7.0Hz, 4H)	H ₃ -H ₄
H ₄ (1.97-1.90, m, 4H)	H ₄ -H ₃ and H ₄ -H ₅
H ₅ (1.34-1.18, m, 60H)	H ₅ -H ₄ , H ₅ -H ₆
H ₆ (0.87, t, <i>J</i> = 7.0Hz, 6H)	H ₆ -H ₅

Tableau 24 : Valeurs des déplacements chimiques et couplages entre les protons du synthon C₁₈Im.

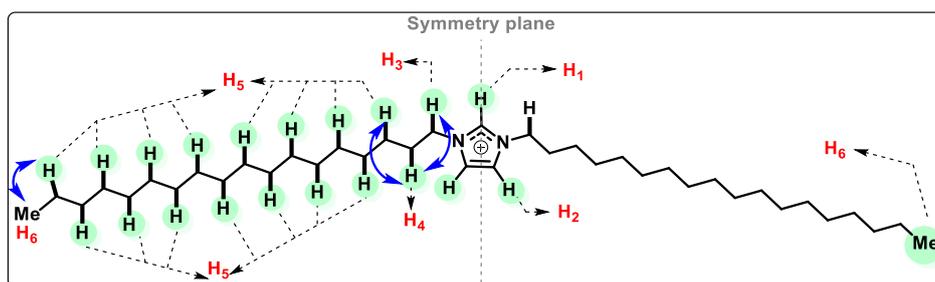


Figure 155 : Structure chimique du synthon C₁₈Im et désignation des protons selon leur déplacement chimique.

IV.3.9 Caractérisation RMN 2D (g-HSQC) du synthon C₁₈Im.

La **Figure 156** présente le spectre 2D g-COSY en RMN ¹³C du synthon C₁₈Im et le Tableau 25 regroupe les valeurs des déplacements chimiques ainsi que les couplages des protons. Les désignations des protons sont représentées dans la **Figure 157**.

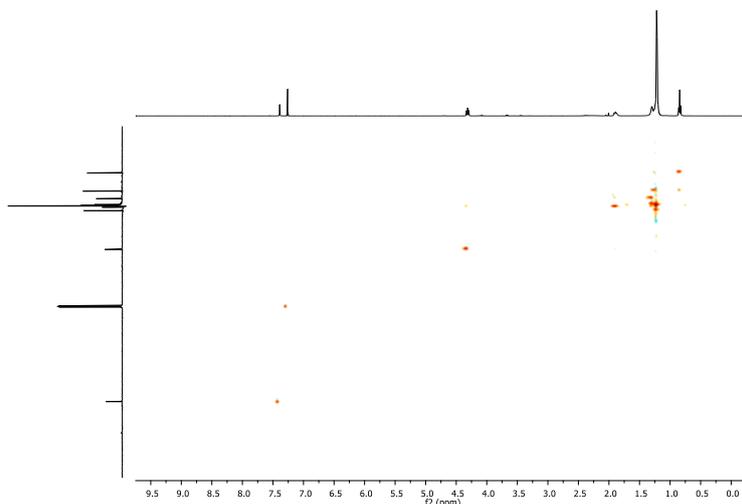


Figure 156 : Spectre 2D g-HSQC RMN ¹³C du synthon C₁₈Im.

Signal ¹ H (ppm)	Signal ¹³ C (ppm)	HSQC
H ₁ (10.30, s, 1H)	C ₁ (136.1)	-
H ₂ (7.33, s, 2H)	C ₂ (122.2)	C ₂ -H ₂
H ₃ (4.35, t, <i>J</i> = 7,0Hz, 4H)	C ₃ (50.0)	C ₃ -H ₃
H ₄ (1.97 – 1.90, m, 4H)	C ₄ (31.8)	C ₄ -H ₄
H ₅ (1.34-1.18, m, 60H)	C ₅ , C ₆ , C ₇ , C ₈ , C ₉ , C ₁₀ , C ₁₁ , C ₁₂ , C ₁₃ , C ₁₄ , C ₁₅ , C ₁₆ , C ₁₇ (aliphatic carbons, 30.8-28.8 ppm)	C ₅ , C ₆ , C ₇ , C ₈ , C ₉ , C ₁₀ , C ₁₁ , C ₁₂ , C ₁₃ , C ₁₄ , C ₁₅ , C ₁₆ , C ₁₇ -H ₅
H ₆ (0.87, t, <i>J</i> = 7,0Hz, 6H,)	C ₁₈ (26.1)	C ₁₈ -H ₅
-	C ₁₉ (22.5)	C ₁₉ -H ₅
-	C ₂₀ (13.9-14.0 ppm)	C ₂₀ -H ₆

Tableau 25 : Valeurs des déplacements chimiques en RMN ¹³C et couplage entre les carbones du synthon C₁₈Im.

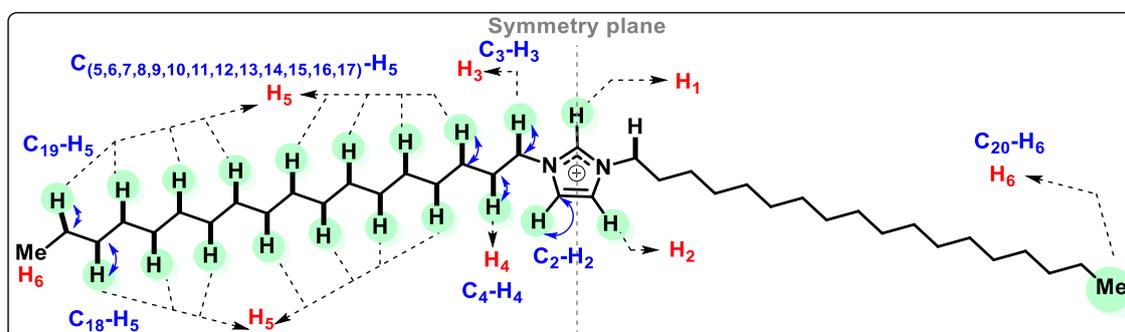


Figure 157 : Structure chimique du synthon C₁₈Im et désignation des carbones selon leur déplacement chimique.

IV.3.10 Caractérisation RMN 2D (q-HMBC) du synthon C₁₈Im.

La **Figure 158** présente le spectre 2D q-HMBC RMN ¹³C du synthon C₁₈Im. Le Tableau 26 regroupe les valeurs des déplacements chimiques ainsi que les couplages des protons. Les désignations des protons sont représentées dans la **Figure 159**.

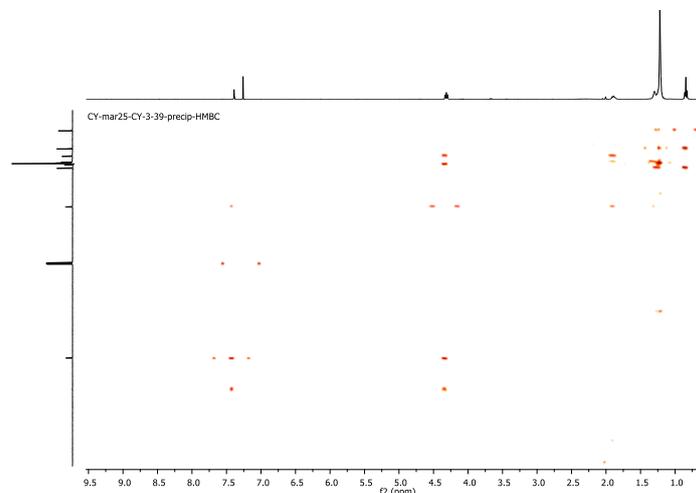


Figure 158 : Spectre 2D g-HMBC en RMN ¹³C du synthon C₁₈Im.

Signal ¹ H (ppm)	Signal ¹³ C (ppm)	HMBC
H ₁ (10.30, s, 1H)	C ₁ (136.1)	C ₁ -H ₂ & H ₃
H ₂ (7.33, s, 2H)	C ₂ (122.2)	C ₂ -H ₁ & H ₃
H ₃ (4.35, t, <i>J</i> = 7,0Hz, 4H)	C ₃ (50.0)	C ₃ -H ₂
H ₄ (1.97 – 1.90, m, 4H)	C ₄ (31.8)	C ₄ -H ₅
H ₅ (1.34-1.18, m, 60H)	C ₅ , C ₆ , C ₇ , C ₈ , C ₉ , C ₁₀ , C ₁₁ , C ₁₂ , C ₁₃ , C ₁₄ , C ₁₅ , C ₁₆ , C ₁₇ (car bones aliphatiques, 30.8-28.8ppm)	C ₅ , C ₆ , C ₇ , C ₈ , C ₉ , C ₁₀ , C ₁₁ , C ₁₂ , C ₁₃ , C ₁₄ , C ₁₅ , C ₁₆ , C ₁₇ – H ₅ , H ₃ , H ₄
H ₆ (0.87, t, <i>J</i> = 7,0Hz, 6H)	C ₁₈ (26.1)	C ₁₈ -H ₆
-	C ₁₉ (22.5)	C ₁₉ -H ₅
-	C ₂₀ (13.9-14.0 ppm)	C ₂₀ -H ₅

Tableau 26 : Valeurs des déplacements chimiques en RMN ¹³C et couplage entre les carbones du produit intermédiaire C₁₈Im.

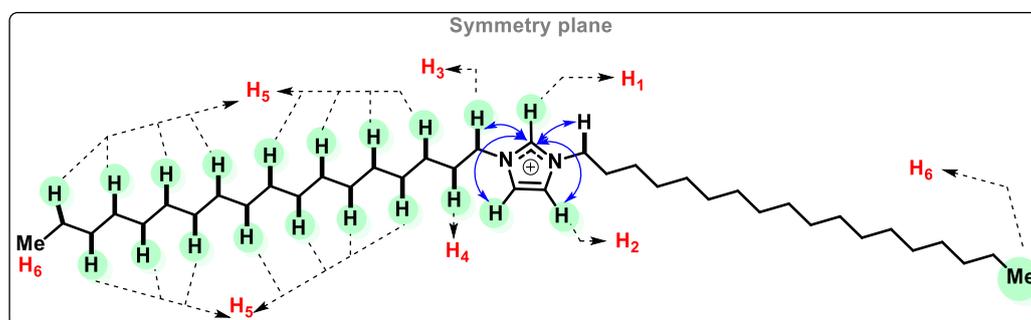


Figure 159 : Structure chimique du produit intermédiaire C₁₈Im et représentation des couplages.

IV.3.11 Caractérisation RMN ^1H et ^{13}C du C-CLIT DHP $^-/\text{Li}^+$

Les Figures 160 et 161 présentent respectivement les spectres RMN ^1H et ^{13}C du C-CLIT DHP $^-/\text{Li}^+$.

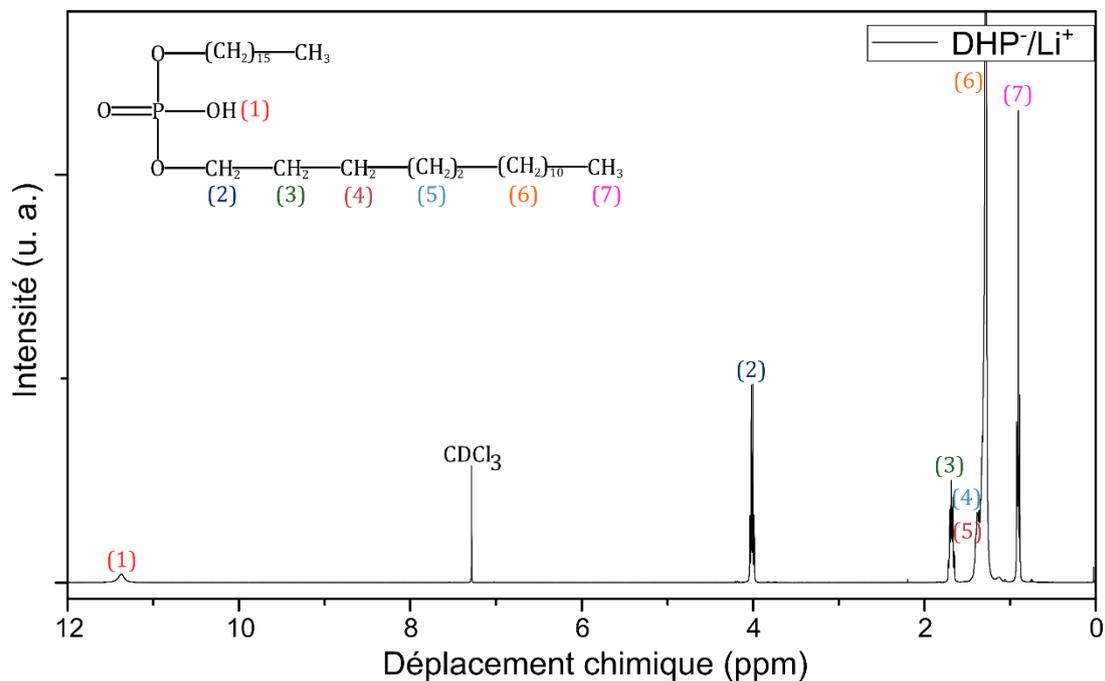


Figure 160 : Spectre RMN ^1H du C-CLIT DHP $^-/\text{Li}^+$.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 : 7.26 ppm) δ_{H} : 11.37 (s, 1H, H₁), 4.01 (q, 2H, H₂), 1.69 (m, 2H, H₃), 1.37 (s, 2H, H₄), 1.33 (m, 4H, H₅), 1.28 (m, 20H, H₆), 0.90 (t, 6H, H₇) ppm.

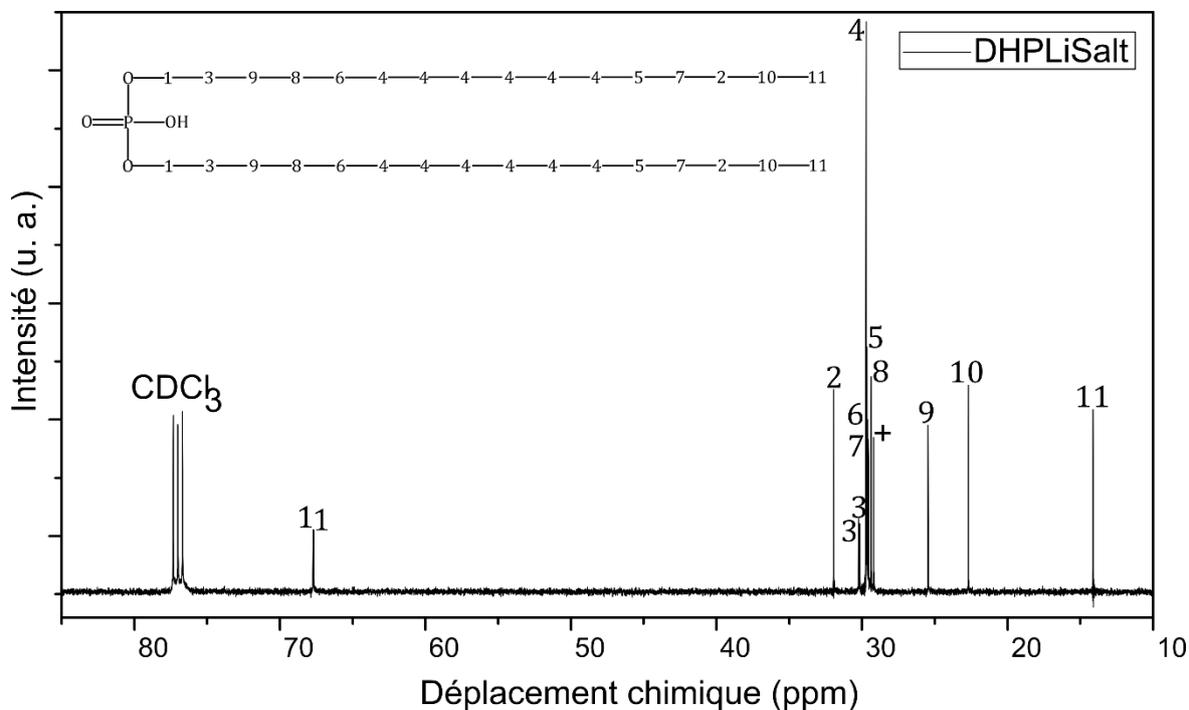


Figure 161 : Spectre RMN ^{13}C du C-CLIT DHP $^-/\text{Li}^+$.

RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3 : 77 ppm) δ_{H} : 67.73-67.67(C₁), 31.94(C₂), 30.24-30.16(C₃), 29.72 – 29.39(C₄-C₇), 29.21(C₈), 25.46(C₉), 22.70(C₁₀), 14.11(C₁₁) ppm.

IV.3.12 Caractérisation RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P du C-CLIT DHP $^-/\text{Na}^+$

Les Figures 162, 163 et 164 présentent respectivement les spectres RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P du C-CLIT DHP $^-/\text{Na}^+$.

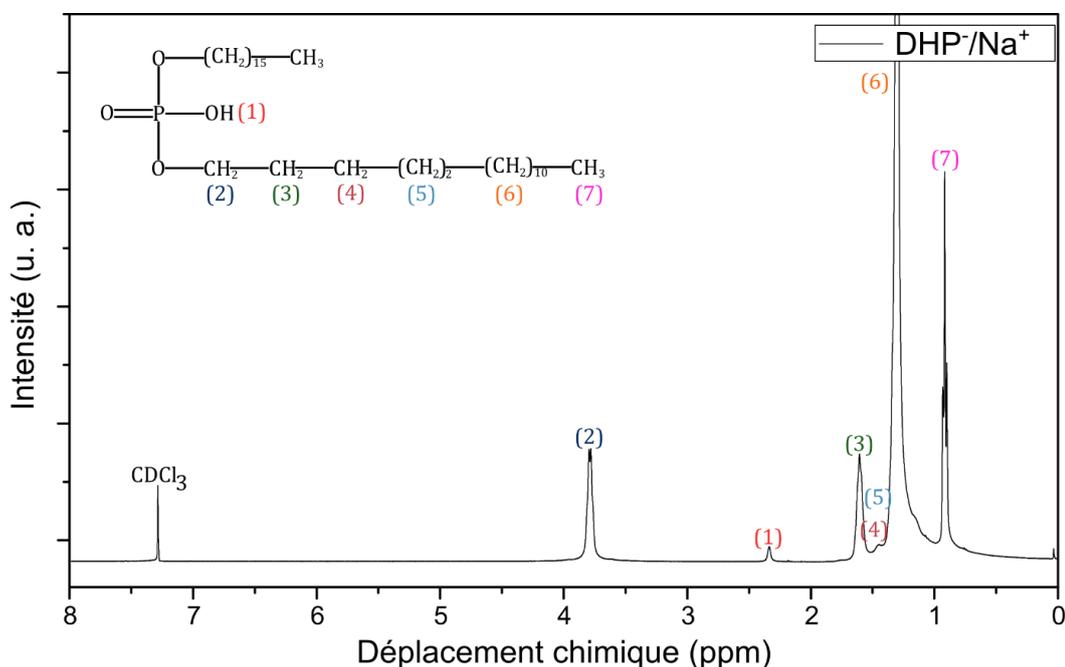


Figure 162 : Spectre RMN ^1H du C-CLIT DHP $^-/\text{Na}^+$.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 : 7,26 ppm) δ_{H} : 3.81-3.76 (q, 2H, H₂), 2.34 (s, 1H, H₁), 1.61 (m, 2H, H₃), 1.36 (s, 2H, H₄), 1.34 (m, 4H, H₅), 1.30 – 1.20 (m, 20H, H₆), 0.93-0.90 (t, 6H, H₇) ppm.

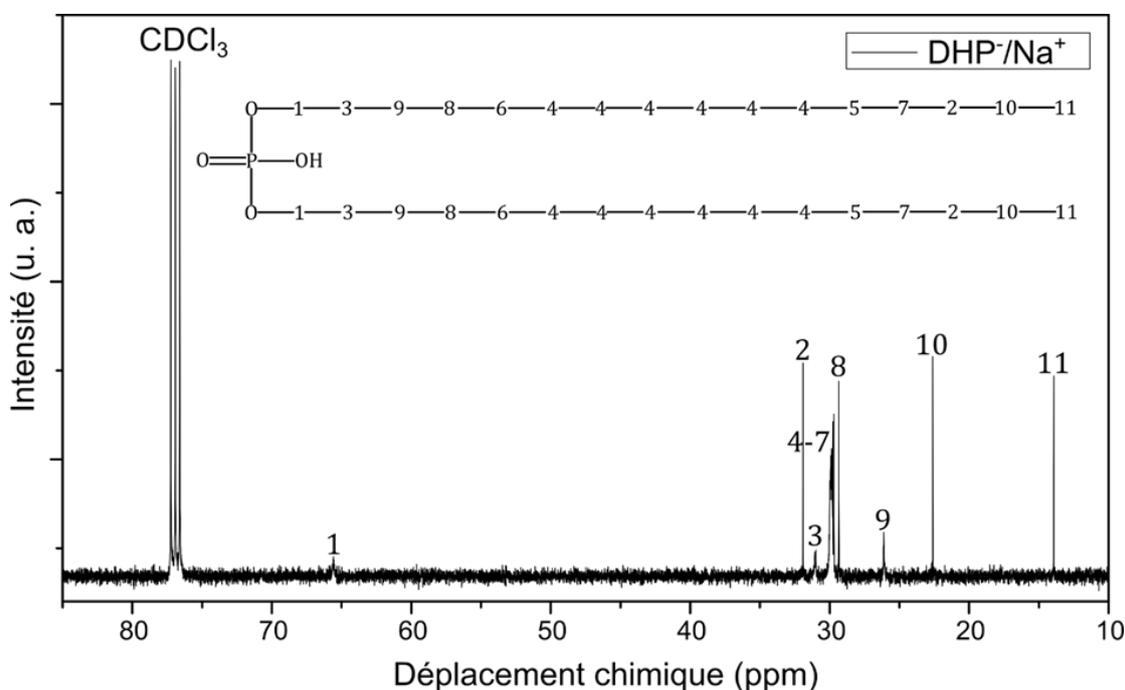


Figure 163 : Spectre RMN ^{13}C du C-CLIT DHP $^-/\text{Na}^+$.

RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3 : 77 ppm) δ_{H} : 65.58(C₁), 31.91(C₂), 31.09(C₃), 31.00 – 29.69(C₄-C₇), 29.36(C₈), 26.12(C₉), 22.62(C₁₀), 14.94(C₁₁) ppm.

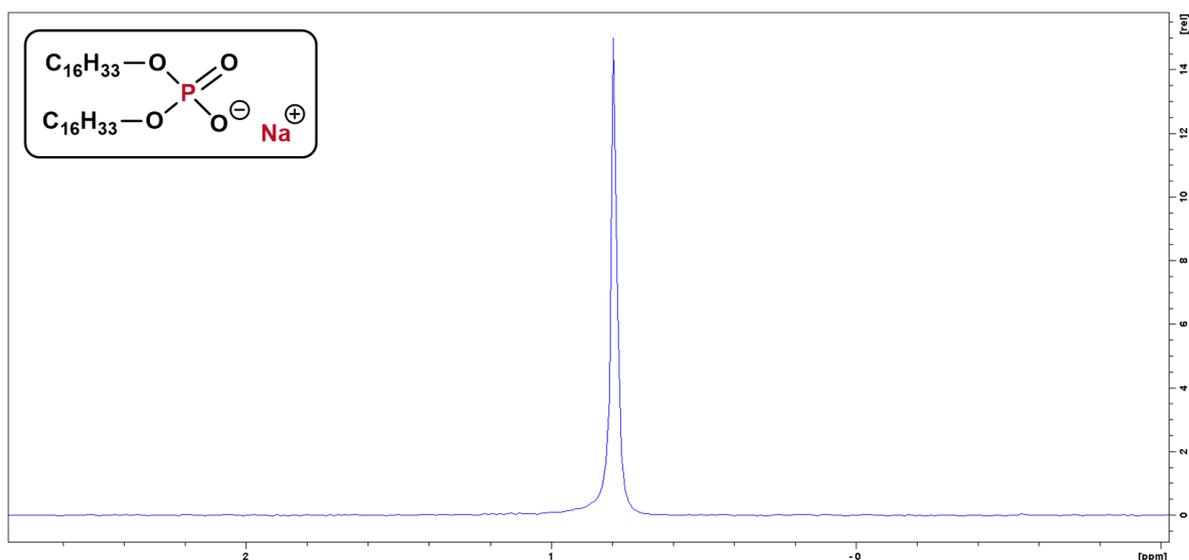


Figure 164 : Spectre RMN ^{31}P du C-CLIT DHP $^-$ /Na $^+$.

RMN ^{31}P (400 MHz, CD_3OD) : 0.80 ppm (1P).

IV.3.13 Caractérisation RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P du C-CLIT DHP $^-$ /K $^+$

Les Figures 165, 166 et 167 présentent respectivement les spectres RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P du C-CLIT DHP $^-$ /K $^+$.

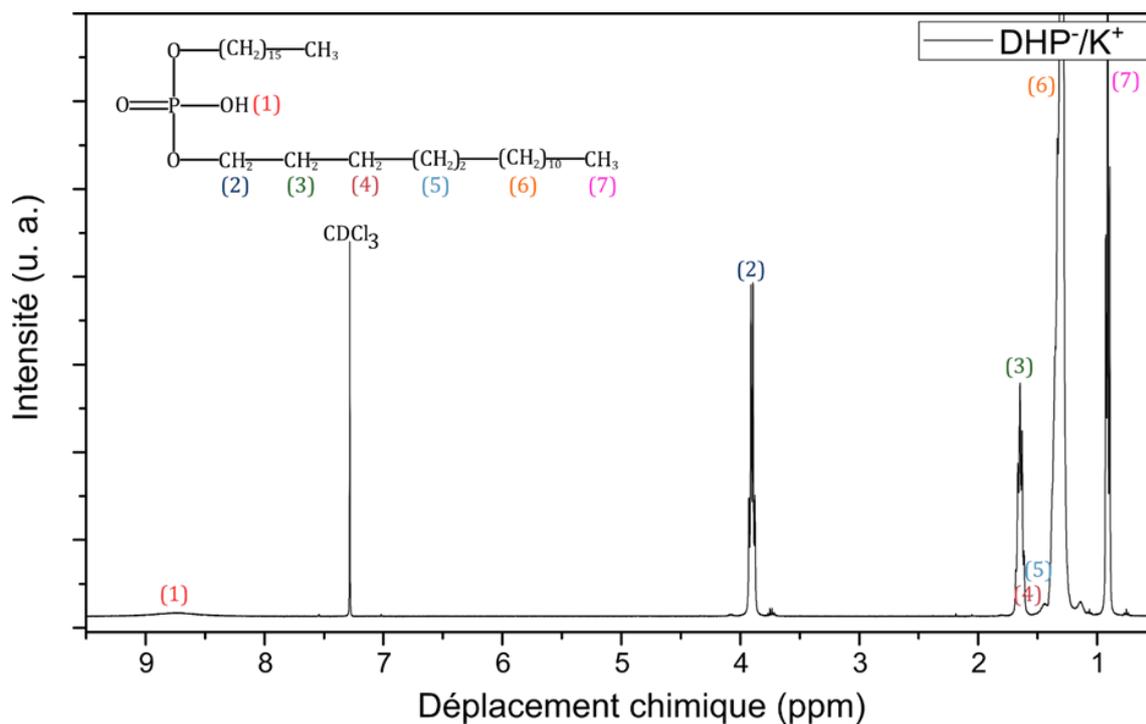


Figure 165 : Spectres RMN ^1H du C-CLIT DHP $^-$ /K $^+$.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 : 7,26 ppm) δ_{H} : 8.74 (s, 1H, H $_1$), 3.92-3.88 (q, 2H, H $_2$), 1.65 (m, 2H, H $_3$), 1.35 (s, 2H, H $_4$), 1.33 (m, 4H, H $_5$), 1.30 – 1.20 (m, 20H, H $_6$), 0.93-0.89 (t, 6H, H $_7$) ppm.

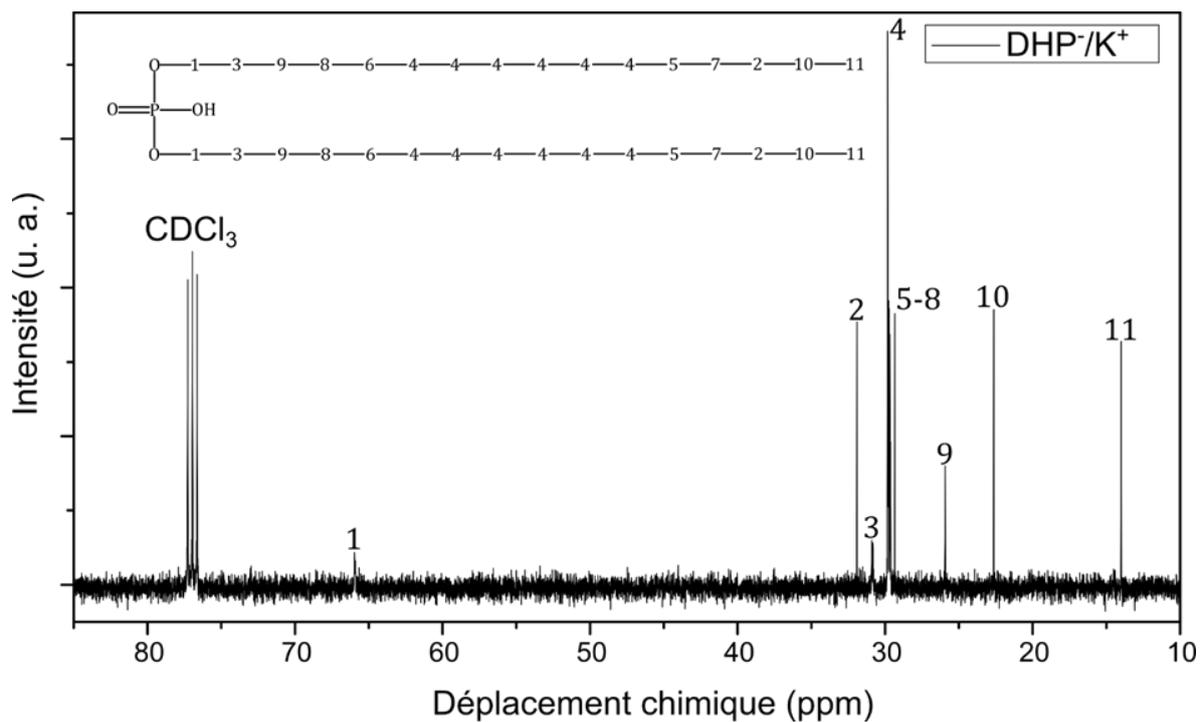


Figure 166 : Spectre RMN ^{13}C du C-CLIT DHP $^-/\text{K}^+$.

RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3 : 77 ppm) δ_{H} : 65.90(C_1), 31.93(C_2), 30.90(C_3), 29.83(C_4), 29.70 – 29.36(C_5 - C_8), 25.93(C_9), 22.64(C_{10}), 14.00(C_{11}) ppm.

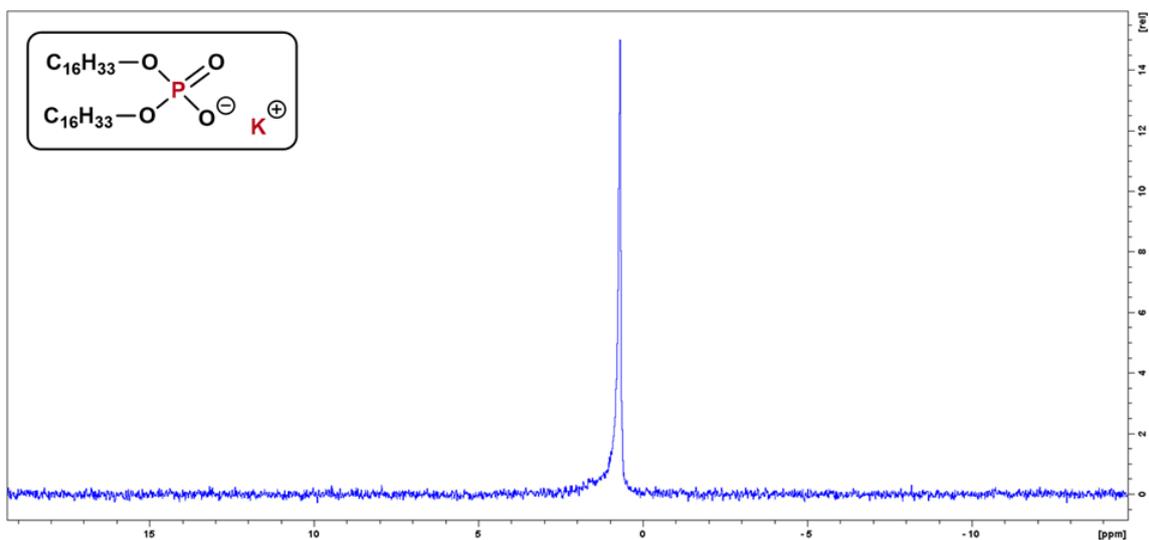


Figure 167 : Spectre RMN ^{31}P du C-CLIT DHP $^-/\text{K}^+$.

RMN ^{31}P (400 MHz, CD_3OD) : 0.68 ppm (1P).

IV. 4 Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire à Gradient de Champ Pulsé (RMN-PFG)

Des caractérisations RMN-PFG¹⁸²⁻¹⁸³⁻¹⁸⁴ ont été réalisées par le Dr. Patrick JUDEINSTEIN (DR-CNRS, UMR12-LLB) pour mesurer les coefficients d'autodiffusion des ions au sein des CLITs. Leur principe repose sur l'introduction de gradients de champ magnétique pulsés au sein de l'échantillon en utilisant des champs magnétiques non-uniformes générés par des impulsions magnétiques spécifiques. Ces impulsions magnétiques avec des gradients de champ créent des différences de phase dépendant de la position des molécules de CLITs dans l'échantillon. Un codage de diffusion permet de suivre le mouvement moléculaire. Le signal RMN est mesuré après l'application du gradient, mais avant que les spins nucléaires n'aient eu le temps de diffuser significativement. À mesure que les ions diffusent, la variation spatiale du champ magnétique due au gradient de champ conduit à une perte de cohérence du signal initial. Le signal mesuré devient de plus en plus complexe en raison de la diffusion moléculaire. En ajustant mathématiquement les données, il est possible d'extraire des paramètres tels que le coefficient d'autodiffusion, qui caractérisent le mouvement des ions.

IV.4.1 Conditions expérimentales

Les spectres RMN ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre de marque Bruker utilisant des bobines magnétiques supraconducteurs refroidis à l'hélium liquide permettant la génération d'un champ magnétique de 9.4 Tesla et des pulsations de radiofréquence de 155.5 MHz. Le spectromètre est couplé à un contrôleur en température BVT 3000 de marque Bruker calibré avec une référence d'éthylène glycol avant chaque série de mesures. Entre 20 et 30 mg d'échantillon ont été placés au sein de tubes de 3 mm de diamètre sans ajout de solvant et chauffés dans leur phase isotrope avant d'être scellés à l'aide d'une résine thermodurcissable sous rayonnement UV.

Un C-CLIT a été étudié, correspondant au DHP⁻/Li⁺ dont la structure chimique est donnée dans la **Figure 168**. Ce C-CLIT à base de cation Li⁺ n'est présenté que dans cette partie.

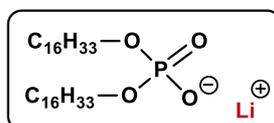


Figure 168 : Structure chimique du C-CLIT DHP⁻/Li⁺.

¹⁸² Reif, B., Ashbrook, S. E., Emsley, L., & Hong, M., Solid-state NMR spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers*, 1(1), 2 (2021). <https://dx.doi.org/10.1038/s43586-020-00002-1>

¹⁸³ Han, K. S., Bazak, J. D., Chen, Y., Graham, T. R., Washton, N. M., Hu, J. Z., Murugesan, V., & Mueller, K. T., Pulsed Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance and Diffusion Analysis in Battery Research. *Chemistry of Materials*, 33(22), 8562–8590 (2021). <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02891>

¹⁸⁴ Zhu, H., & O'Dell, L. A., Nuclear magnetic resonance characterisation of ionic liquids and organic ionic plastic crystals: Common approaches and recent advances. *Chemical Communications*, 57(46), 5609–5625 (2021). <https://dx.doi.org/10.1039/D1CC02151F>

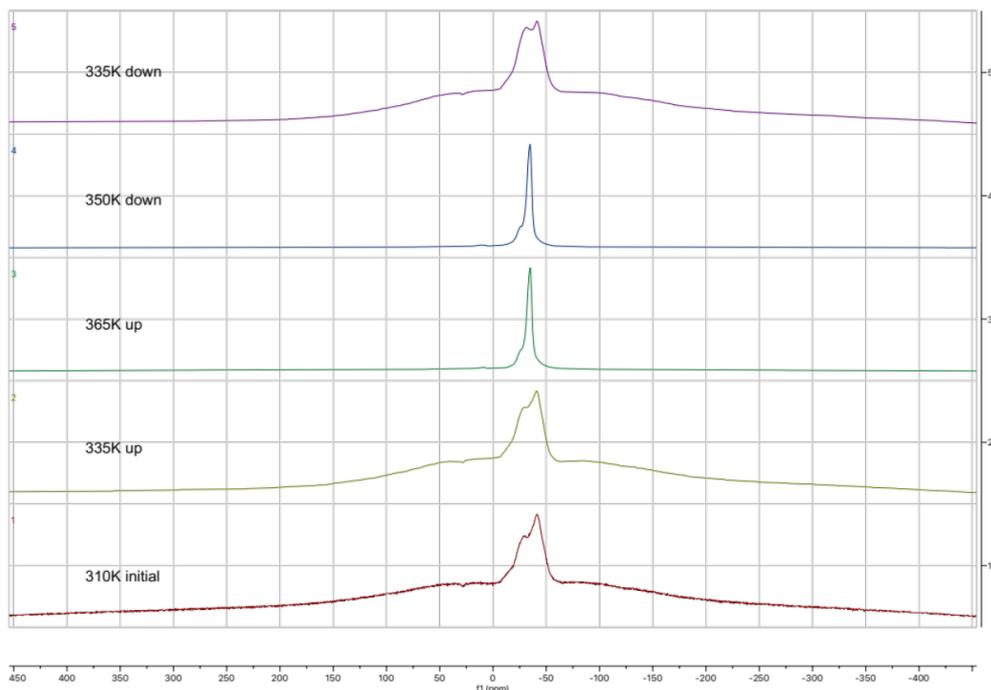


Figure 169 : Evolution des spectres ^1H avec la température du C-CLIT DHP/ Li^+ . Les signaux RMN sont larges à basse température, et fins à haute température.

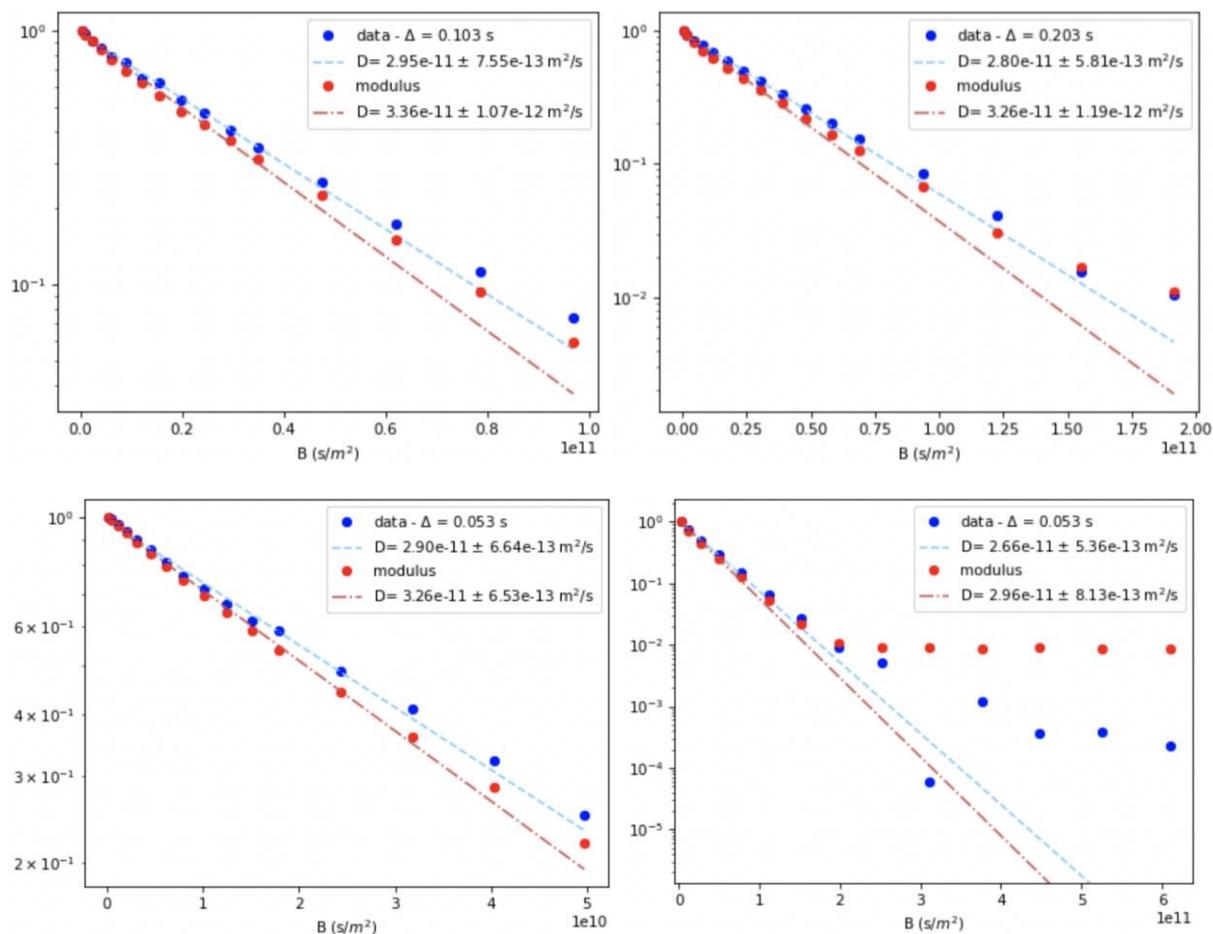


Figure 170 : Mesures par RMN-PFG ^1H des coefficients d'autodiffusion à différentes valeurs de Δ (0,053, 0,103 et 0,203 secondes) de l'anion (DHP $^-$) à 81.85 °C lors du premier refroidissement du C-CLIT DHP/ Li^+ . Δ est le temps de diffusion en secondes.

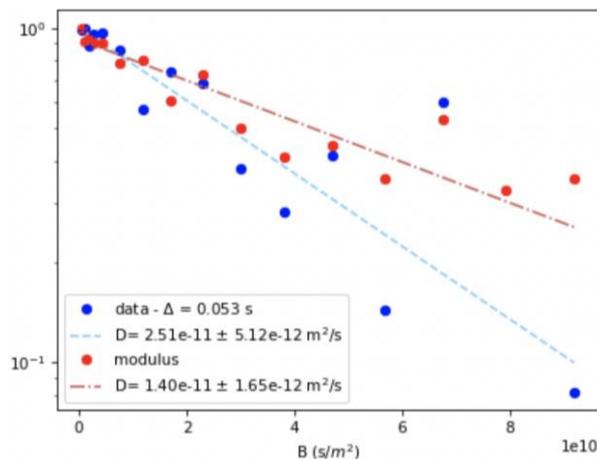


Figure 171 : Mesures par RMN-PFG ^7Li des coefficients d'autodiffusion avec $\Delta = 0,053$ secondes du cation (Li^+) et à $81.85\text{ }^\circ\text{C}$ lors du premier refroidissement du C-CLIT DHP/ Li^+ . Il est à noter que le signal du ^7Li est relativement faible.

Les résultats permettent d'obtenir des coefficients d'autodiffusion de l'anion de $D_{\text{DHP}^-} = 3.0^{\pm 0,3} 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et du cation de $D_{\text{Li}^+} = 2.0^{\pm 0,5} 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, montrant que le coefficient de diffusion de l'anion est légèrement plus important que celui du cation.

IV. 5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

IV.5.1 Conditions expérimentales

Les spectres infrarouges ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Paragon 500 de marque Perkin Elmer en mode réflectance totale atténuée (ATR). L'acquisition de chaque spectre est obtenue en moyennant 64 scans sur une gamme de nombre d'ondes de 600 à 4000 cm^{-1} avec une résolution spatiale de 4 cm^{-1} . Ce spectromètre IRTF est couplé à un module ATR-Golden Gate de marque Specac incluant un contrôleur de température autorisant sa modulation entre 20°C et 200°C. Une première montée en température a servi à l'acquisition de spectres de référence (*du cristal de diamant revêtu d'un dépôt de ZnSe*). L'échantillon a été ensuite déposé à haute température (*sur le cristal ATR*) pour subir un cycle de descente en température suivie d'une remontée en température pour compléter le cycle de acquisitions de données. Les mesures ont été effectuées avec un pas en température de 10 °C ; un temps de stabilisation à la température de consigne de 2 minutes étant préalablement appliqué avant chaque acquisition.

IV.5.2 Spectroscopie FTIR-ATR@RT et FTIR-ATR(T) de l'A-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{Br}^-$

Les **Figures 172** et **173** présentent respectivement les spectres FTIR-ATR à température ambiante (ici 30 °C) et à température variable de 130 à 30°C (Descente en Température) de l'A-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{Br}^-$.

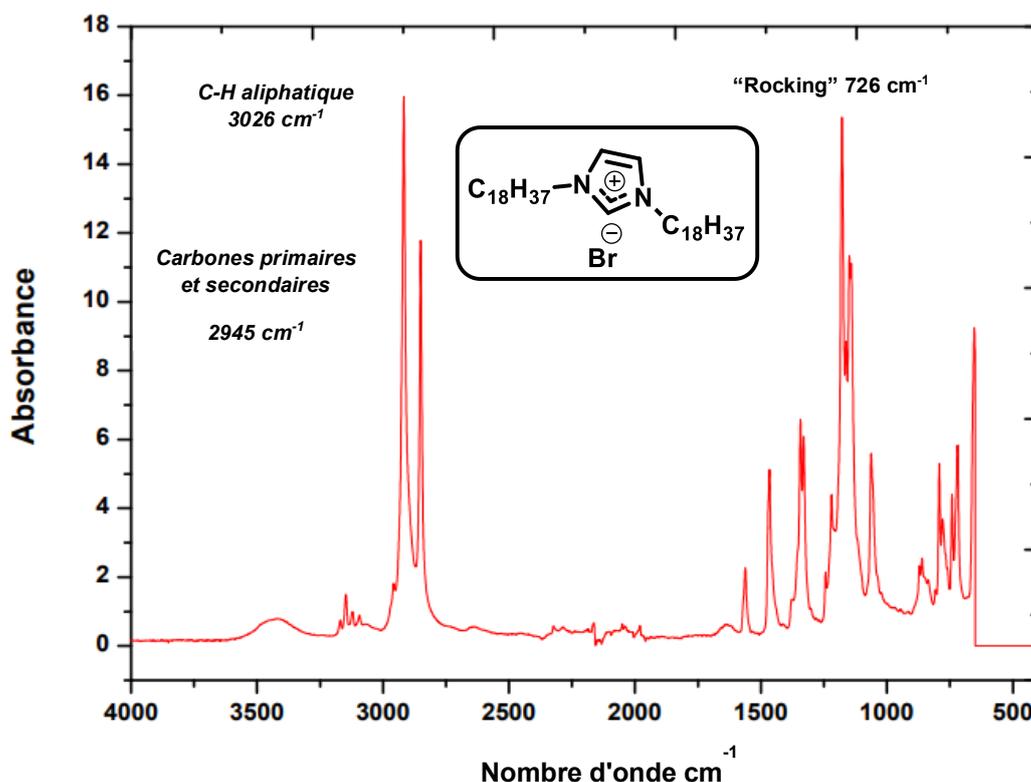


Figure 172 : Spectre FTIR-ATR@RT [30°C] de l'A-CLIT à base de $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{Br}^-$.

IR (ATR, cm^{-1}): 3200, 2950, 2859, 1550, 1495, 1345, 1266, 847, 823, 715, 768, 649.

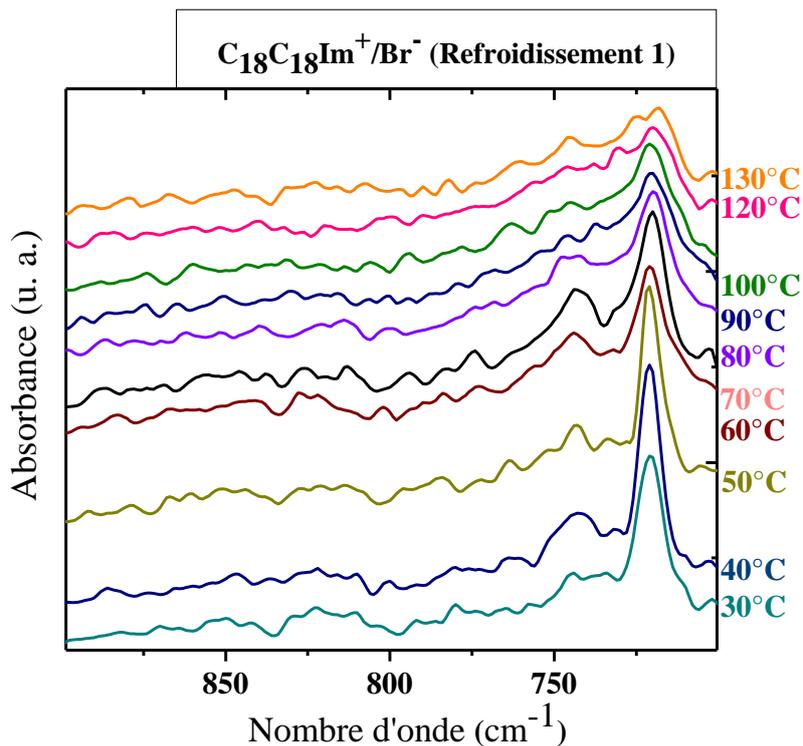


Figure 173 : Spectre FTIR-ATR(T) [130°C⇒30°C] de l'A-CLIT à base de $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$.

IV.5.3 Spectroscopie FTIR-ATR@RT et FTIR-ATR(T) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$

Les Figures 174 et 175 présentent respectivement les spectres FTIR en mode ATR à température ambiante (ici 30 °C) et à température variable de 140 à 30°C (descente en température) de l'A-CLIT à base de $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$

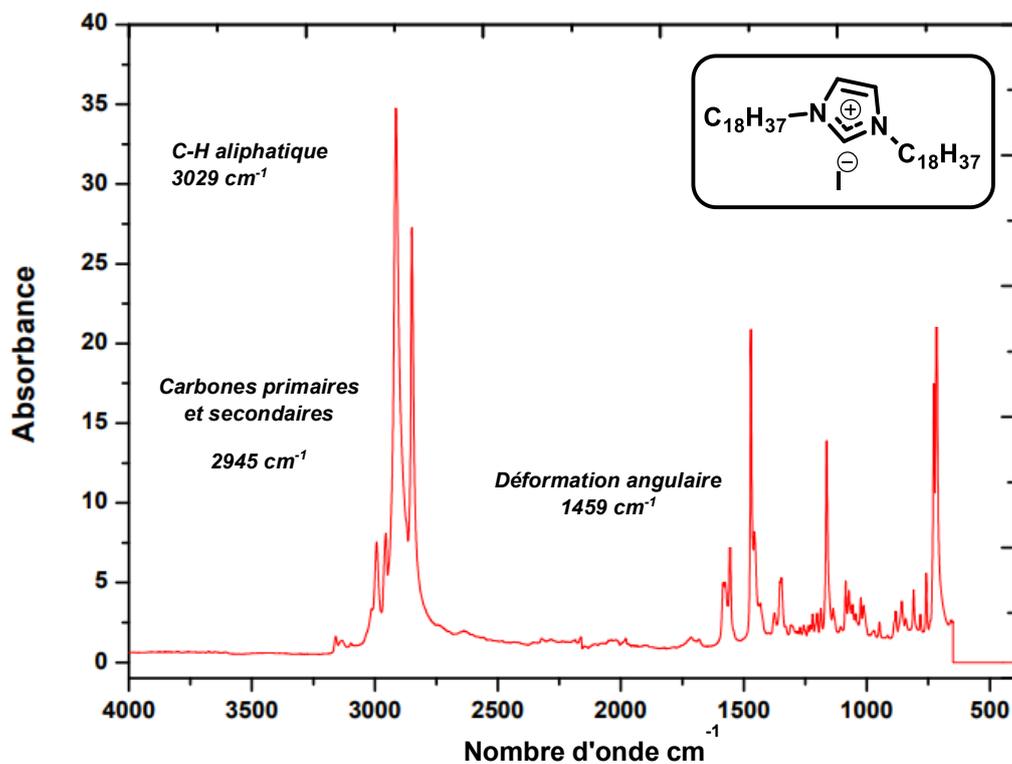


Figure 174 : Spectre FTIR-ATR@RT [30°C] de l'A-CLIT à base de $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$.

IR (ATR, cm^{-1}) : 3194, 3054, 2985, 2859, 1550, 1495, 1325, 1265, 847, 823, 735, 728, 659.

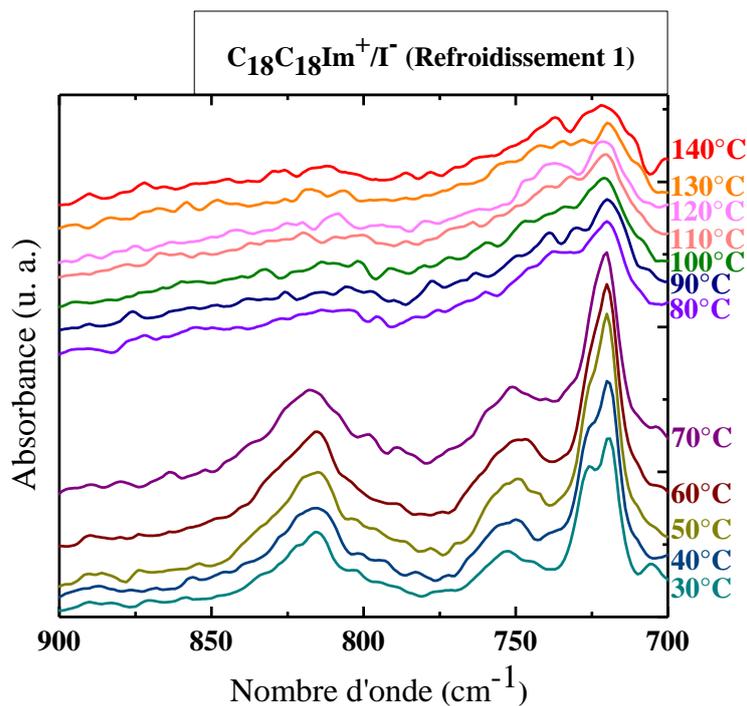


Figure 175 : Spectre FTIR-ATR(T) [140°C->30°C] de l'A-CLIT à base de C₁₈C₁₈Im⁺/I⁻.

IV.5.4 Spectroscopie FTIR-ATR@RT et FTIR-ATR(T) de l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/N(CN)₂⁻

Les **Figures 176** et **177** présentent respectivement les spectres FTIR en mode ATR à température ambiante (ici 30 °C) et à température variable de 140 à 30 °C (*descente en température*) de l'A-CLIT à base de C₁₈C₁₈Im⁺/N(CN)₂⁻.

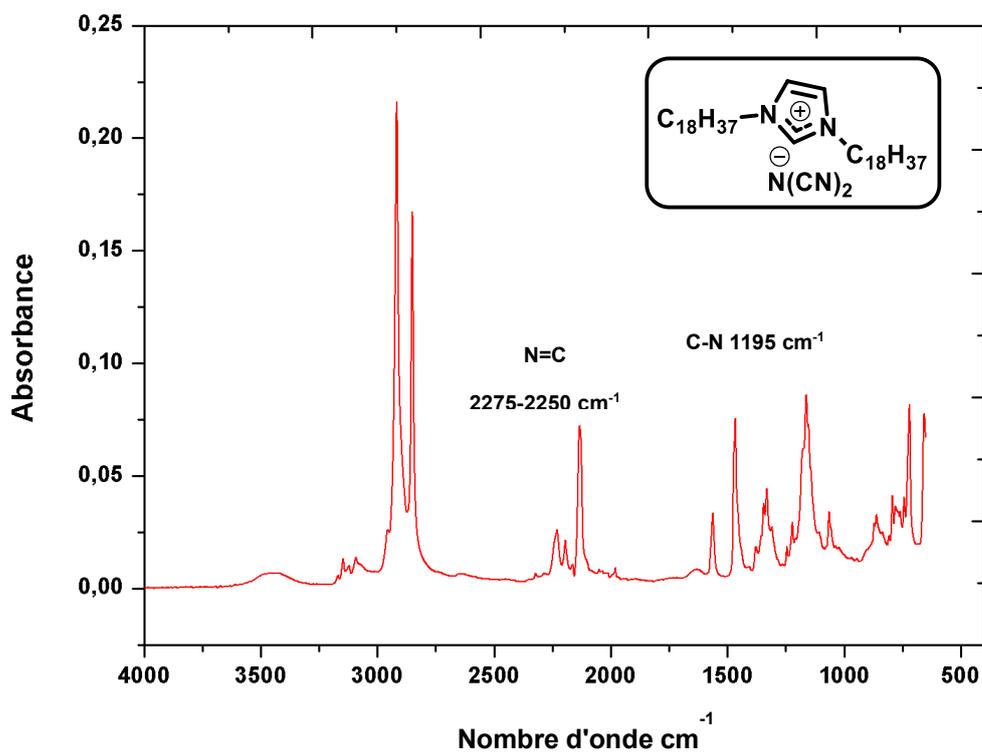


Figure 176 : Spectre FTIR-ATR@RT [30°C] de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$.

IR (ATR, cm^{-1}): 3124, 3064, 2975, 2839, 2260, 2235, 2210, 1550, 1495, 1355, 1245, 847, 823, 735, 788, 639.

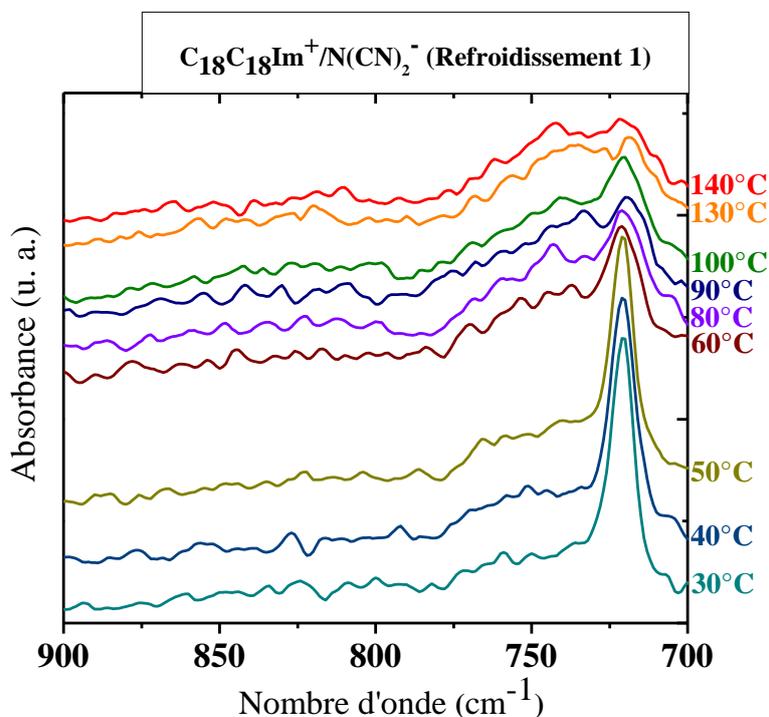


Figure 177 : Spectres FTIR-ATR(T) [140°C⇒30°C] de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$.

IV.5.5 Spectroscopie FTIR-ATR@RT et FTIR-ATR(T) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$

Les Figures 178 et 179 présentent respectivement les spectres FTIR-ATR à température ambiante (ici 30 °C) et à température variable de 140 à 30°C (descente en température) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$.

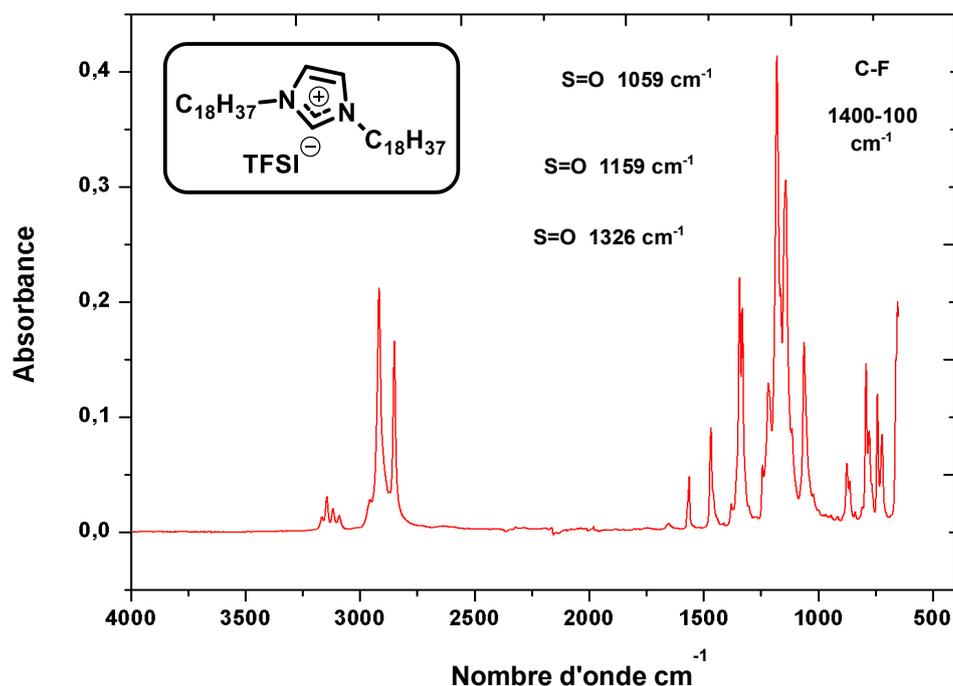


Figure 178 : Spectre FTIR-ATR@RT [30°C] de l'A-CLIT de $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$.

IR (ATR, cm^{-1}): 3222, 3100, 2955, 2845, 3194, 3054, 2985, 2859, 1550, 1495, 1401, 1361, 1355, 1331, 1265, 1002, 47,823, 735, 728, 659.

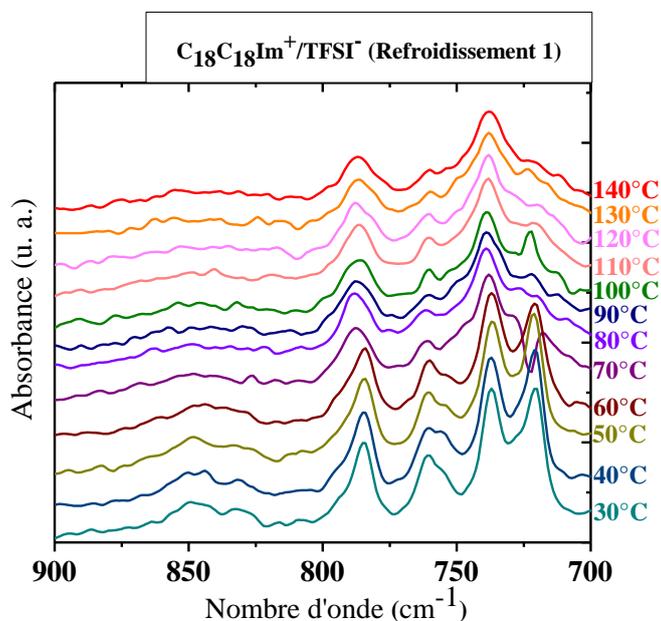


Figure 179 : Spectres FTIR-ATR(T) [140°C⇒30°C] de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$.

IV.5.6 Spectroscopie FTIR-ATR@RT (ici 30°C) et FTIR-ATR(T) du C-CLIT DHP⁻/Na⁺

Les Figures 180 et 181 présentent respectivement les spectres FTIR-ATR à température ambiante et à température variable de 140 à 30 °C (*descente en température*) du C-CLIT DHP⁻/Na⁺.

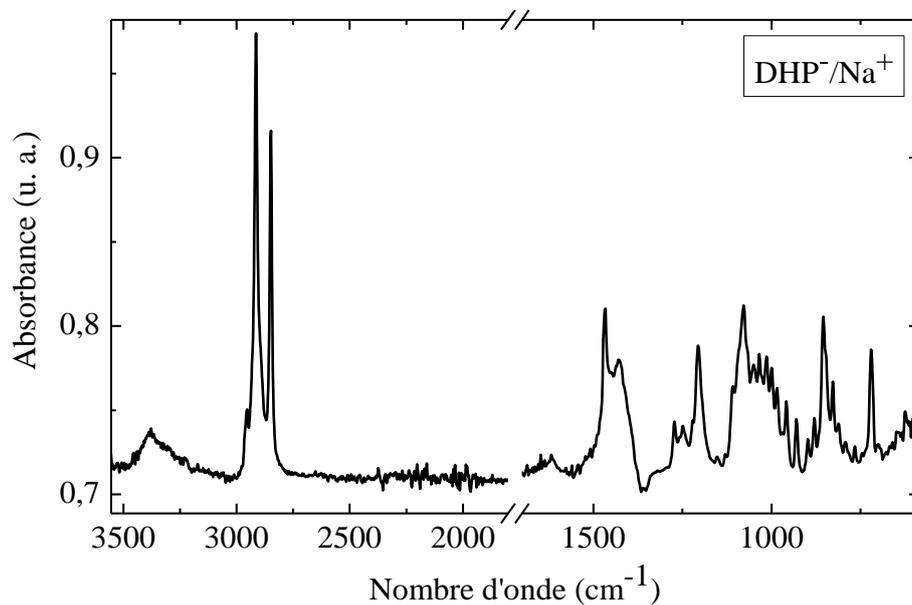
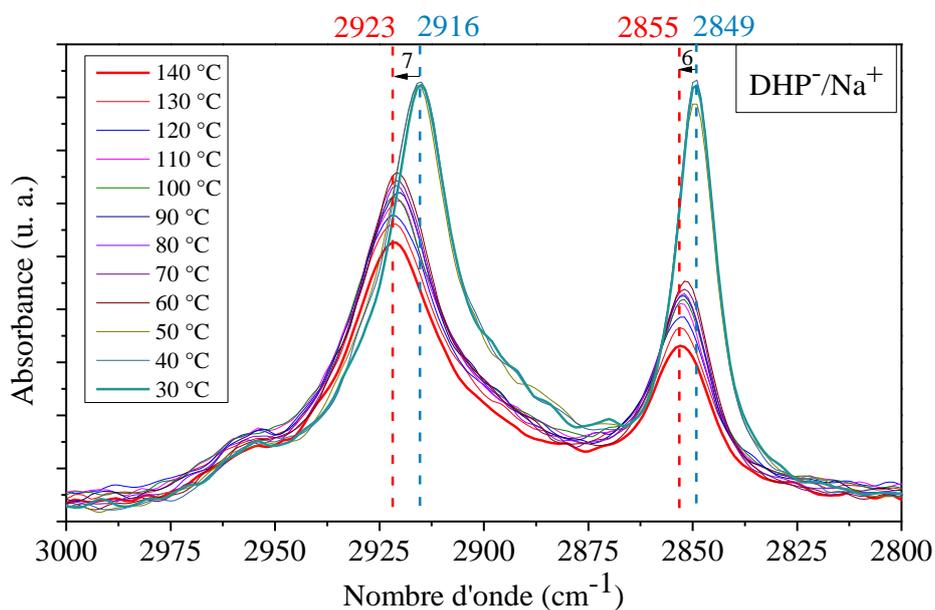


Figure 180 : Spectre FTIR-ATR@RT [30°C] du C-CLIT DHP⁻/Na⁺.

IR (ATR, cm⁻¹) : 3378, 2954, 2914, 2848, 1466, 1430, 1206, 1078, 854, 720.



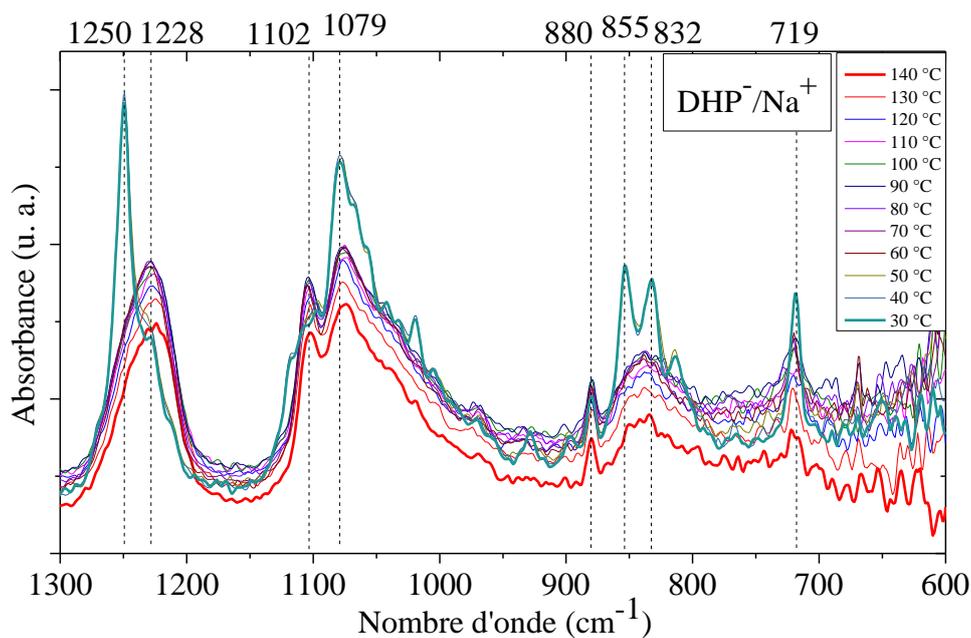


Figure 181 : Spectres FTIR-ATR(T) [140°C->30°C] du C-CLIT DHP⁻/Na⁺.

IV.5.7 Spectroscopie FTIR-ATR@RT (ici 30°C) et FTIR-ATR(T) du C-CLIT DHP⁻/K⁺

Les **Figures 182** et **183** présentent respectivement les spectres FTIR-ATR à température ambiante et à température variable de 140 à 30 °C (descente en Température) du C-CLIT DHP⁻/K⁺.

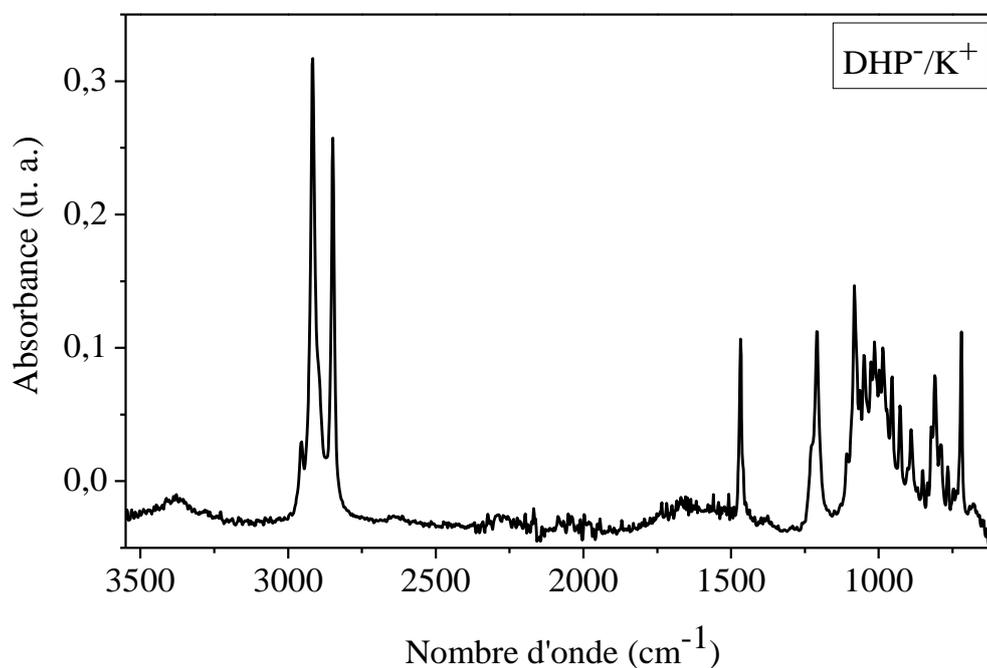


Figure 182 : Spectre FTIR-ATR@RT [30°C] du C-CLIT DHP⁻/K⁺.

IR (ATR, cm⁻¹) : 3380, 2954, 2916, 2848, 1468, 1208, 1082, 810, 720.

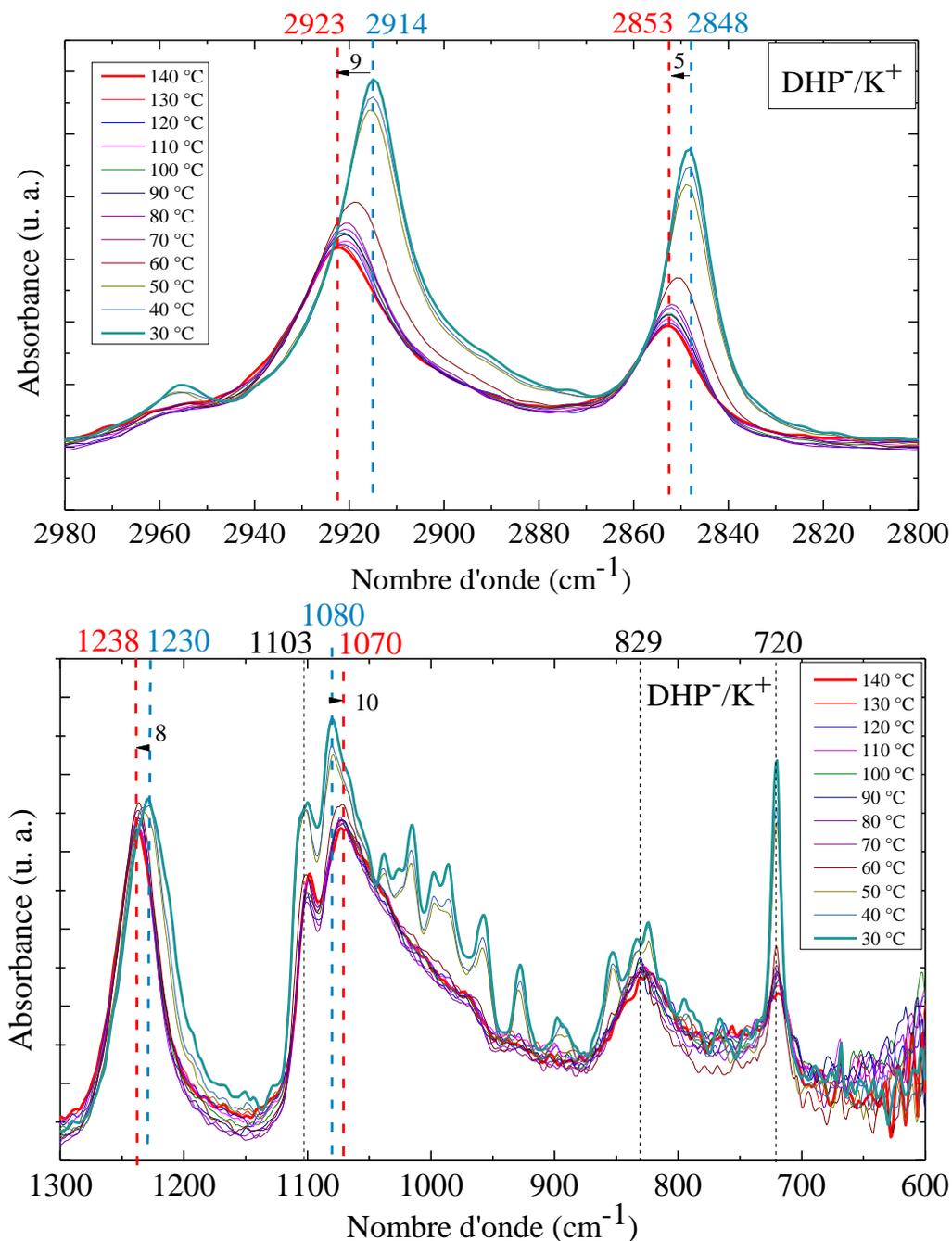


Figure 183 : Spectres FTIR-ATR(T) [140°C⇒30°C] des C-CLITs DHP⁻/Na⁺ et DHP⁻/K⁺.

IV. 5 Spectrométrie de Masse (MS)

La spectrométrie de masse est une technique analytique permettant la détermination des masses moléculaires des composés analysés ainsi que leur identification et leur quantification. Cette méthode repose sur la mesure de la masse des ions générés à partir des molécules cibles, offrant des informations détaillées sur la composition, la structure et la dynamique des espèces chimiques. Le principe repose sur l'ionisation des architectures moléculaires de l'échantillon, les transformant en ions chargés. Les ions sont ionisés par l'ionisation électronébuleuse (ESI : ElectroSpray Ionisation). Les ions générés sont accélérés par un champ électrique vers un analyseur de masse. Les dispositifs d'accélération et de focalisation assurent une trajectoire précise et contrôlée des ions. L'analyseur de masse sépare les ions en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Les types de courants d'analyseurs comprennent les analyseurs magnétiques, les analyseurs de temps de vol (TOF)

et les analyseurs de masse par piégeage. Les ions séparés atteignent un détecteur, où leur présence est enregistrée. La quantité d'ions à chaque m/z est convertie en un spectre de masse, pour l'identification des composants de l'échantillon. L'ensemble des expériences a été réalisé sur un spectromètre de masse Finnigan MAT LCQ en mode ESI.

IV.5.1 Spectres de Masse de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ (SM-ESI en mode positif)

La **Figure 184** présente des spectres de SM obtenus en mode positif et la **Figure 185** un agrandissement entre 568 et 582 $g \cdot mol^{-1}$ pour l'A-CLIT à base de $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$. En mode positif, la spectroscopie de masse montre la présence d'un seul pic d'intensité à $m/z = 574.3 g \cdot mol^{-1}$ avec une abondance relative de 100 % (*les autres pics sont des bruits de fond avec une abondance relative < 5 %*). Ce pic correspond bien à la masse molaire théorique du cation (574 $g \cdot mol^{-1}$). La spectroscopie de masse indique que le composé (*dans les mesures en mode positif*) est pur. Les mesures des autres A-CLITs montrent des profils similaires, indiquant que les échantillons sont purs.

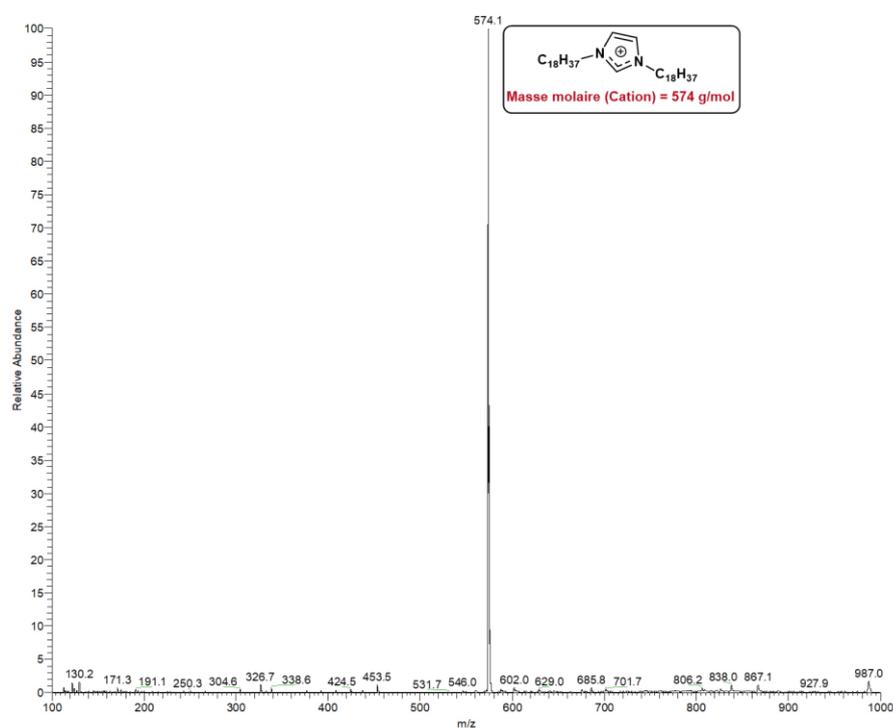


Figure 184 : Spectre de masse (SM-ESI en mode positif) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$. La masse molaire théorique associée au cation $C_{18}C_{18}Im^+$ est de 574 $g \cdot mol^{-1}$.

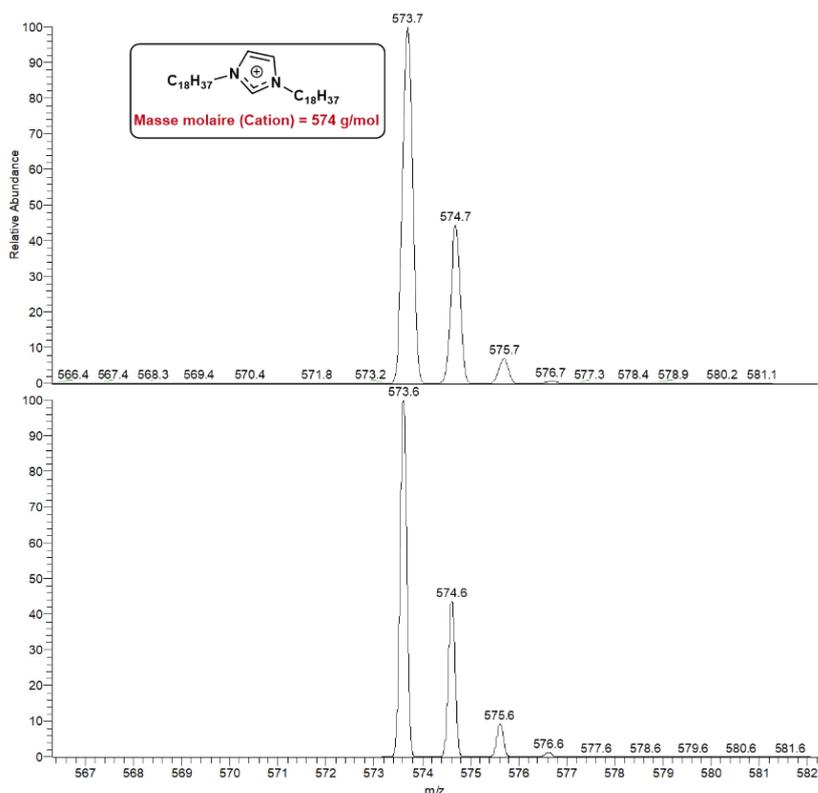


Figure 185 : Agrandissement de la région m/z 568-582u du spectre de masse (SM-ESI en mode positif) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$ La masse molaire théorique associée au cation au cation $C_{18}C_{18}Im^+$ est de $574 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

IV.5.2 Spectres de Masse de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ (SM-ESI en mode négatif)

En mode négatif, aucun signal n'a été observé pour les A-CLITs à base d'anions bromure, iodure et dicyanamide car leur anion est trop petit pour être détecté. Seul l'anion de TFSI⁻ a pu être détecté (**Figure 186**). La caractérisation par spectrométrie de masse montre également la présence d'un seul pic $m/z = 279.9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec une abondance relative de 100 %. Les autres pics sont associés à du bruit de fond ($< 10 \%$ d'abondance relative). Ce pic correspond bien à la masse molaire théorique de l'anion TFSI⁻ ($280.15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). La spectroscopie de masse indique que le composé (*dans les mesures en mode négatif*) est pur. La **Figure 187** montre les fragments de l'anion de TFSI⁻ issus de la fragmentation de l'architecture moléculaire d'origine.

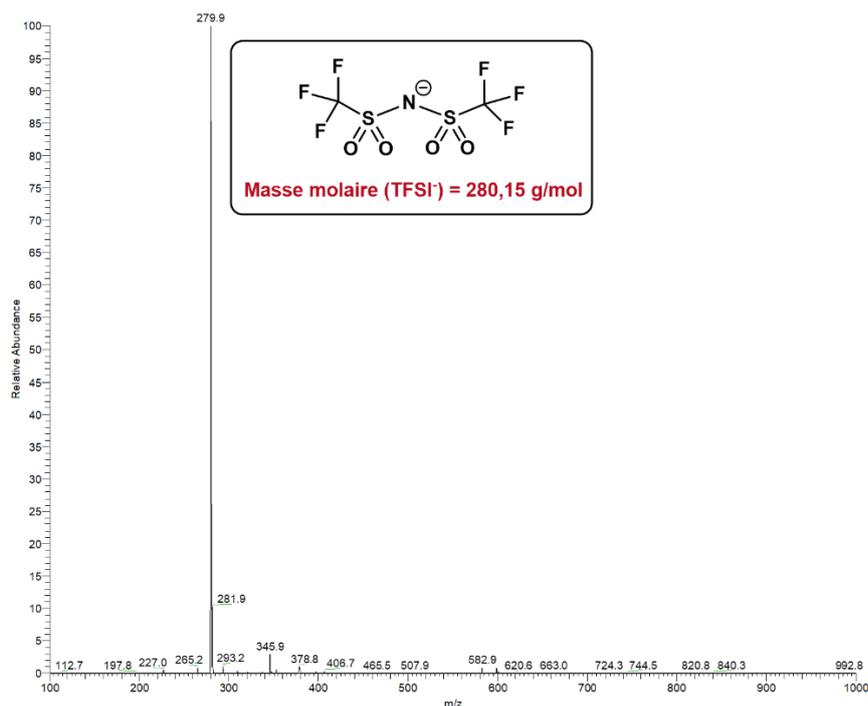


Figure 186 : Spectre de masse (SM-ESI en mode négatif) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$. La masse molaire théorique associée à l'anion TFSI⁻ est de 280.15 g·mol⁻¹.

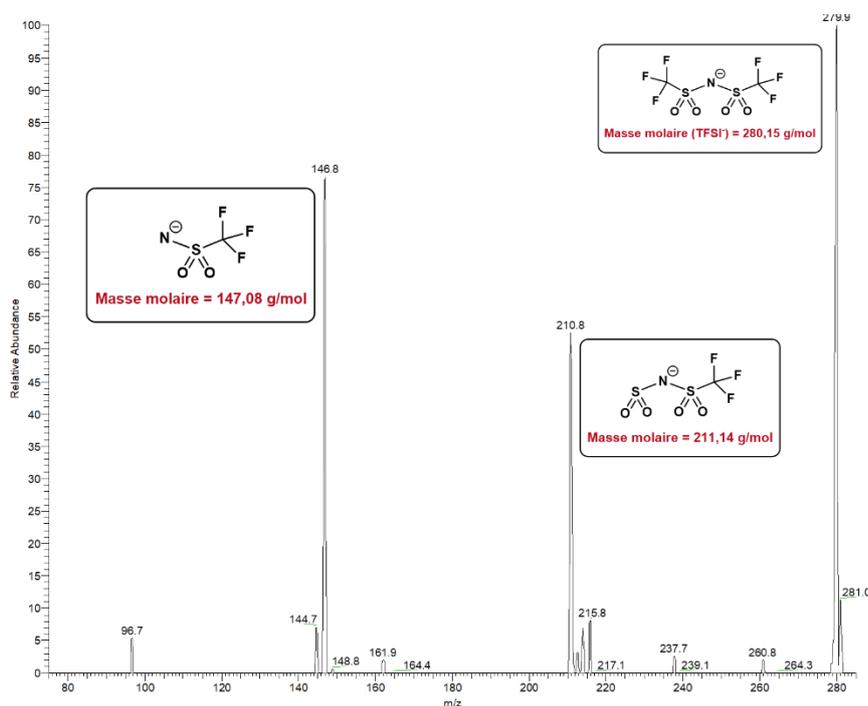


Figure 187 : Spectre de masse (SM-ESI en mode négatif) de fragments l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$. La masse molaire théorique associée à l'anion TFSI⁻ est de 280.15 g·mol⁻¹.

IV.5.3 Spectres de Masse du C-CLIT DHP⁻/X⁺ (SM-ESI en mode négatif)

Les **Figures 188** et **189** présentent les spectres de SM obtenus en mode négatif pour le C-CLIT DHP⁻/Na⁺ et DHP⁻/K⁺. Aucun signal concernant les cations en mode positif a été mesuré (taille des cations trop peu importante pour leur détection).

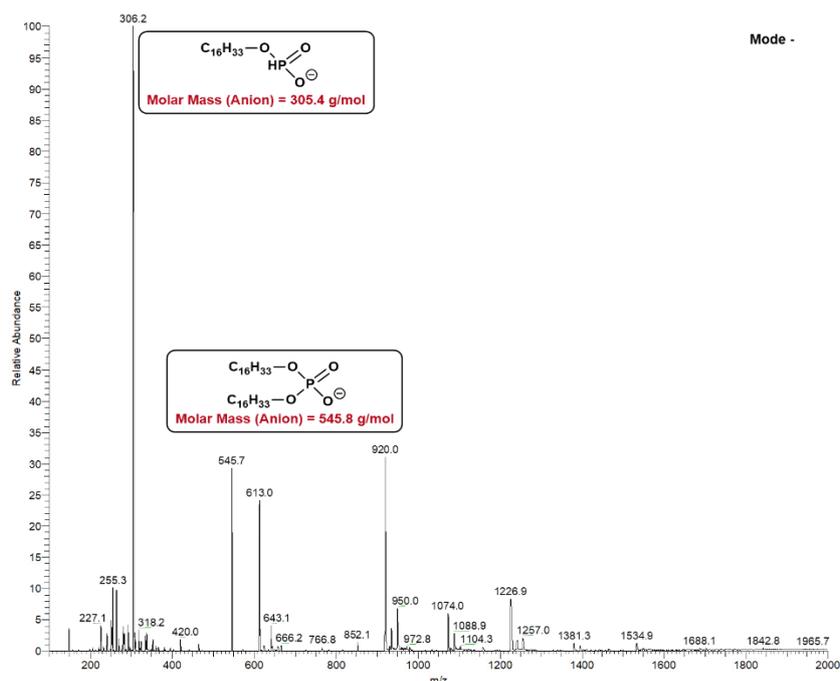


Figure 188 : Spectre de masse (SM-ESI en mode négatif) du C-CLIT DHP⁻/Na⁺. La masse molaire théorique de l'anion est de 545.8 g·mol⁻¹.

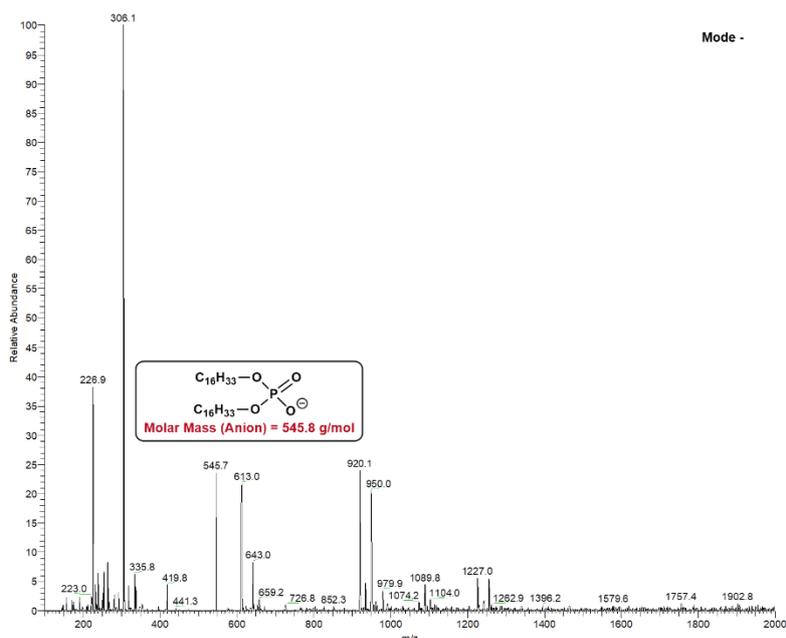


Figure 189 : Spectre de masse (SM-ESI en mode négatif) du C-CLIT DHP⁻/K⁺. La masse molaire théorique de l'anion est de 545.8 g·mol⁻¹.

IV. 6 Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

Les propriétés thermiques des matériaux peuvent être étudiées par différentes techniques. L'ATG est l'une d'entre elles. Cette technique d'analyse mesure la variation de masse d'un échantillon, due à la production de composés volatils, en fonction de la température et/ou du temps sous atmosphère contrôlée. L'échantillon est chauffé à vitesse constante, sous gaz inerte afin d'éviter toute réaction indésirable avec l'atmosphère. Lors du cycle de chauffage, l'échantillon se décompose thermiquement. La température de dégradation à 5% (T_{5%}) est définie comme la température à laquelle l'échantillon (*masse de matière dans la nacelle*) commence à perdre de la masse de façon significative, c'est-à-dire lorsque la perte de masse atteint 5% de la masse initiale de

l'échantillon. La température de dégradation (T_{deg}) correspond au minimum de la dérivée de la courbe de perte de masse (*signal DTG*) en fonction de la température. T_{deg} est utilisée comme un indicateur de la dégradation de l'échantillon, i.e. ce dernier est considéré ne plus être sous sa forme de départ, donc dégradé, à cette température.

IV.6.1 Conditions expérimentales

Les mesures expérimentales ont été effectuées à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique Q500 de marque TA Instruments sous flux constant d'azote, selon une rampe de vitesse de chauffe de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les échantillons ont été disposés dans une nacelle en platine de $130\text{ }\mu\text{L}$ pouvant supporter une température maximale de $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*le point de fusion du platine est de $1768.2\text{ }^{\circ}\text{C}$*) sous atmosphère N_2 . La calibration de la balance a été effectuée avant chaque mesure expérimentale.

IV.6.2 Thermogrammes ATG des A-CLITs $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{X}^-$

Les résultats expérimentaux de l'ATG des A-CLITs $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{X}^-$ (décrits dans le chapitre II) sont regroupés dans la **Figure 190**. Quant aux thermogrammes des C-CLITs DHP/X^+ , ces derniers sont présentés dans le Chapitre II.

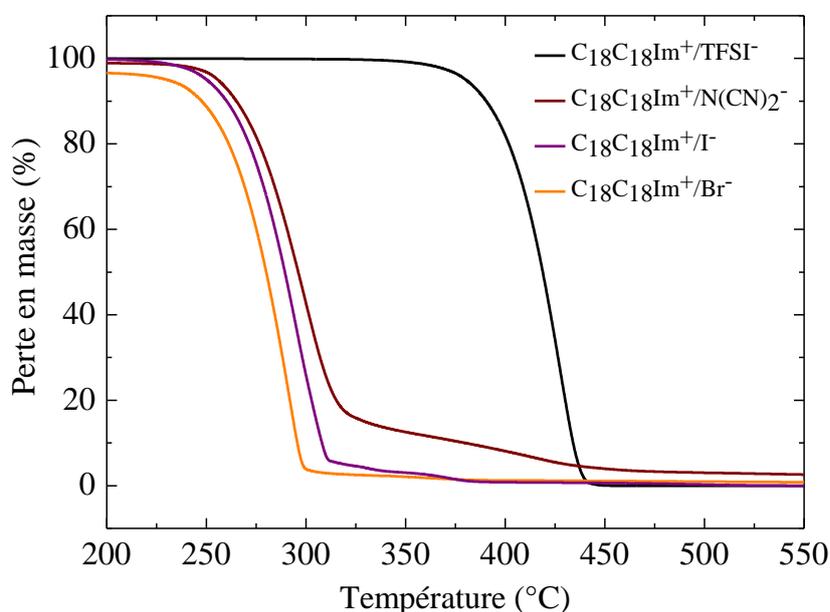


Figure 190 : Thermogrammes ATG des A-CLITs $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{X}^-$.

IV. 7 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC pour Differential Scanning Calorimetry)

Lorsqu'un échantillon est soumis à des rampes de température, celui-ci peut subir des changements d'états, i.e. des transitions de phase. Une transition du second ordre (*e.g. la transition vitreuse*), caractérisée par une variation d'enthalpie de transition dépendant de sa cinétique, se déroule sur une plage de température plutôt qu'à une température spécifique. Elle ne s'accompagne généralement pas d'échanges enthalpiques (*libération ou absorption de chaleur*) importants : Ces transitions impliquent souvent une modification de l'organisation supramoléculaire, mais pas de la structure cristalline. Le processus de cristallisation¹⁸⁵ est une transition de phase du premier ordre exothermique (*avec libération de chaleur*) ; les mésogènes se compactent dans la phase cristalline en un arrangement cristallin plus ordonné. Lors d'une transition de phase endothermique (*absorption de chaleur car les mésogènes ont besoin d'énergie pour se mouvoir*) du premier ordre telle que la fusion, les mésogènes passent d'un état ordonné (*cristallin*) à une organisation supramoléculaire (*mésophase*) à une température donnée (*température de fusion, T_f*). A plus haute température, la température à laquelle la mésophase se transforme en phase isotrope (*la polarisabilité des mésogènes devient aléatoire*) est appelée la température de clarification (*clearing temperature T_c*).

Les ordres de grandeur des phénomènes de fusion et de cristallisation (*réorganisation significative nécessitant une quantité importante d'énergie pour rompre et reformer les liaisons intermoléculaires*) impliqués dans ces transitions sont de l'ordre de la dizaine à la centaine de J/g, tandis que l'enthalpie liée à la température de clarification des mésogènes (*désorganisation de l'architecture supramoléculaire suite à l'augmentation de l'agitation thermique sans rupture significative des liaisons intermoléculaires*) est de l'ordre de quelques J/g, voire de dixièmes ou même de centièmes de J/g. Les variations enthalpiques ΔH d'un échantillon avec son environnement accompagnant les changements d'état telles que les transitions de phase du premier ordre (fusion, cristallisation) ou du second ordre (*e.g. la transition vitreuse caractérisée par un saut de capacité calorifique C_p*) en fonction de la température et à une certaine vitesse donnée (*cinétique*) peuvent être mesurés par DSC.

IV.7.1 Conditions expérimentales

Les deux séries de CLITs ont été étudiées à l'aide de deux appareils différents. Les thermogrammes DSC des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ ont été obtenus sur un calorimètre Chip-10 de marque Linseis alors que ceux des C-CLITs DHP^-/X^+ ont été obtenus à partir d'un calorimètre Setaram 131. La DSC Setaram 131 utilise un système de compensation de puissance, dans lequel deux fours sont chauffés par une boucle principale (*montée linéaire des températures de l'échantillon et de la référence en fonction du temps*). La seconde boucle compensatrice, ajuste la puissance du four de l'échantillon dans le but de garder l'échantillon et la référence aux mêmes températures.

Contrairement aux dispositifs de DSC classiques, la DSC Chip-10 de Linseis a adopté une approche radicalement différente. Au lieu d'insérer une coupelle de référence, cette technologie repose sur l'insertion directe de la coupelle d'échantillon sur une micropuce spécialement conçue. Cette innovation élimine le besoin de la coupelle de référence traditionnelle, simplifiant ainsi le processus expérimental. Le boîtier de la DSC Chip-10 renferme un four et un capteur en céramique capables de mesurer le flux thermique, le tout intégré dans une seule micropuce (**Figure 191**). Cette conception compacte permet une chauffe rapide, avec des vitesses allant de 0.001 à 300°C/min, sur une plage de températures allant de -180 à 600 °C.

¹⁸⁵ Sangroniz, L., Wang, B., Su, Y., Liu, G., Cavallo, D., Wang, D., & Müller, A. J., Fractionated crystallization in semicrystalline polymers. *Progress in Polymer Science*, 115, 101376 (2021). <https://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101376>

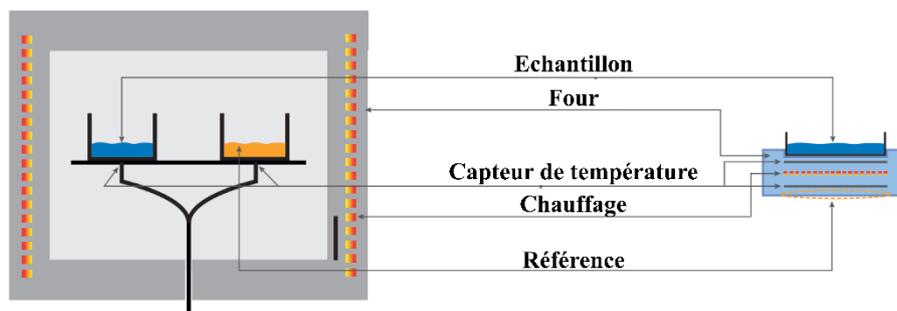


Figure 191 : Schéma illustratif du principe de DSC avec la technologie miniaturisée contenue dans la DSC Chip-10 produit par Linseis. Adapté de ¹⁸⁶.

Les appareils ont été étalonnés en température et en puissance grâce à un échantillon d'indium de haute pureté ($T_f = 156.6 \text{ °C}$). Entre 2 à 5 mg d'échantillon placés dans des capsules d'aluminium sous atmosphère protectrice composé d'azote (*prévention du risque d'oxydation*) ont servi à l'obtention des thermogrammes DSC. Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont de 10 °C/min . Les températures de fusion et de cristallisation ont été relevées respectivement aux valeurs de température minimum/maximum des pics endothermiques/exothermiques.

¹⁸⁶ <https://www.linseis.com/wp-content/uploads/2022/11/Linseis-Chip-DSC-Differential-Scanning-Calorimeter-v16-compressed.pdf>

IV. 8 ThermoMicroscopie Optique Polarisée (TMOP)

Les propriétés optiques des mésophases et plus particulièrement leurs textures (*indicatrices des mésophases formées*) et la présence ou l'absence de biréfringence (*arrangement de domaines liquides cristallins selon différentes directions de l'espace*) peuvent être mises en évidence par l'observation sous microscopie optique polarisée ou POM (Polarised Optical Microscope) des mésophases.

IV.8.1 Conditions expérimentales

La plateforme TMOP est composée d'un microscope DM/LM de marque Leica couplé à une platine chauffante Linkam LTS350. L'échantillon est soit disposé entre deux lames de verre ou infiltré par capillarité dans des cellules cristal-liquide avec électrodes d'ITO (<https://instec.com/portal/article/index/id/93/cid/66.html>) distribuées par Instec Inc.¹⁸⁷ (Boulder, CO, Etats-Unis).

¹⁸⁷ <https://instec.com/>

IV. 9 Diffusion des rayons X aux petits/grands angles (SAXS/WAXS)

La diffusion des rayons X aux petits et grands angles¹⁸⁸⁻¹⁸⁹⁻¹⁹⁰⁻¹⁹¹ (SAXS/WAXS pour *Small/Wide-Angle X-ray Scattering*) est une technique expérimentale permettant l'étude de l'organisation structurale/supramoléculaire d'objets de tailles caractéristiques et de longueurs de corrélation (*liées à la largeur à mi-hauteur des réflexions*) de 0.1 à 500 nm. Son principe de fonctionnement repose sur la diffusion élastique (*faisceau diffusé sans échange d'énergie avec l'échantillon*) des photons du faisceau X incident avec les électrons de l'échantillon. L'angle de diffusion du faisceau par rapport au faisceau incident vaut 2θ .

Le module du vecteur de diffusion q (en \AA^{-1}) est donné par la loi de Bragg (Eq18).

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} \quad (\text{Eq18})$$

Avec θ l'angle de diffusion de Bragg (en $^\circ$) et λ la longueur d'onde de la source des rayons X (en \AA). Ce module est associé à une distance caractéristique de l'échantillon dans l'espace directe donnée par $d = (2\pi)/q$. Les informations provenant du détecteur 2D sont moyennées sur le volume d'échantillon traversé (**Figure 192**). Les clichés 2D de diffusion ont par la suite été corrigés (*par la suppression de points chauds/aberrants et les zones ne correspondant pas à l'échantillon masquées à l'aide d'un masque*). Enfin, des profils 1D de diffusion ont été extraits par regroupement radial du cliché 2D de diffusion.

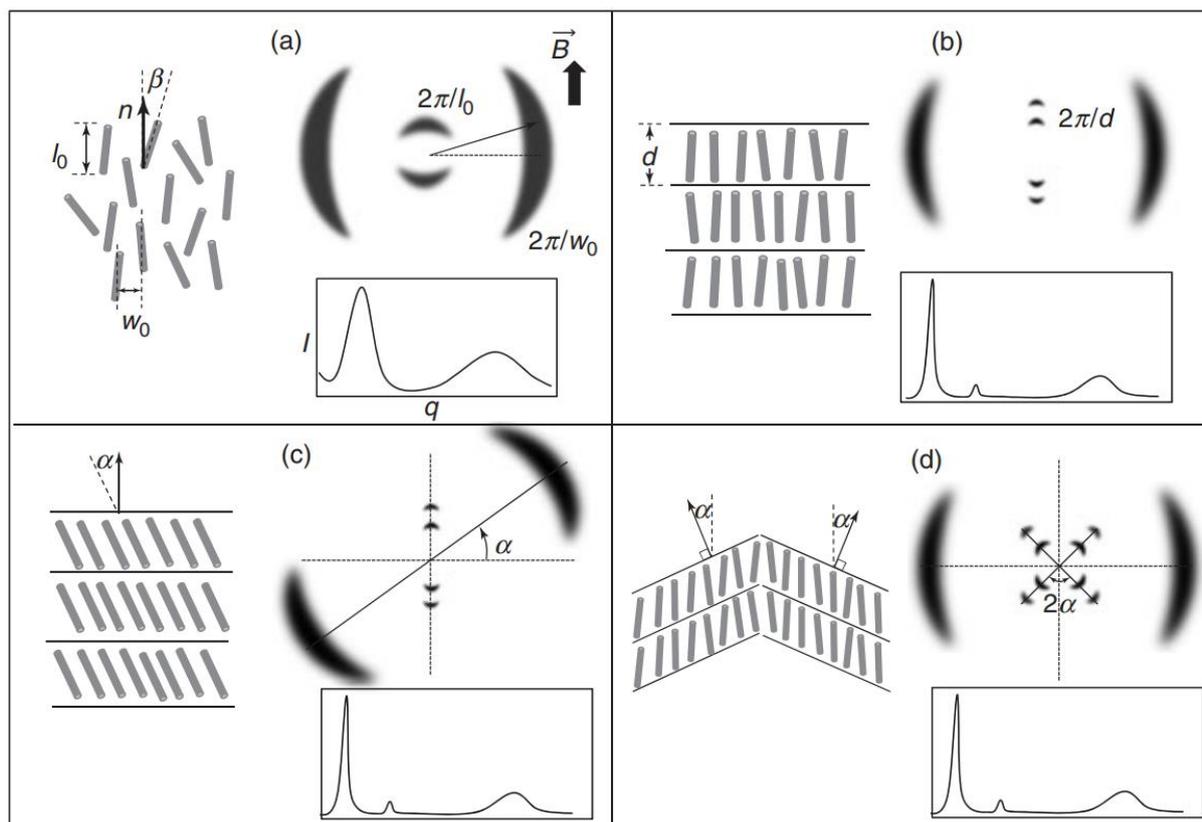


Figure 192 : Illustration des images 2D et profils 1D de diffraction des rayons X pour (a) la mésophase nématique, (b) la mésophase SmA, (c) le mésophase SmC avec un angle d'inclinaison α et (d) l'effet de la formation de chevrons au sein de la mésophase SmC. La Figure a été reproduite de ⁴⁴.

¹⁸⁸ Small-angle X-ray and neutron scattering. *Nature Reviews Methods Primers*, 1(1), 69 (2021). <https://dx.doi.org/10.1038/s43586-021-00070-x>

¹⁸⁹ Glatter, O., & Kratky, O. (Eds.), *Small angle X-ray scattering* (2. print). Academic Press (1983). ISBN : 0122862805

¹⁹⁰ Pauw, B. R., Corrigendum: Everything SAXS: small-angle scattering pattern collection and correction (2013 *J. Phys.: Condens. Matter* 25 383201). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(23), 239501 (2014). <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/26/23/239501>

¹⁹¹ Roessle, M., & Svergun, D. I., Small Angle X-ray Scattering. In G. C. K. Roberts (Ed.), *Encyclopedia of Biophysics* (pp. 2382–2389). Springer Berlin Heidelberg (2013). https://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-16712-6_284

L'organisation supramoléculaire des CLITs a été étudiée sur trois plateformes distinctes : la première est une ligne interne à l'institut IRIG du CEA-Grenoble (Hébergeur de l'UMR5819-SyMMES), la seconde et la troisième sont des lignes de l'ESRF : Les lignes de lumière (CRG) [D2AM-BM02@ESRF](#) et [ID31@ESRF](#), respectivement. Ces lignes sont présentées dans les sections qui suivent.

IV.9.1 Diffusion des rayons X sur la ligne de laboratoire de l'institut IRIG : conditions expérimentales

Sur la ligne de diffusion des rayons X interne à l'institut IRIG du CEA-Grenoble, un faisceau de rayons X incident d'énergie 8.04 keV ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ \AA}$) est généré par une anode tournante en cuivre (Cu- $K_{\alpha 1}$, filtrée de la raie Cu- $K_{\alpha 2}$). Le détecteur 2D est de marque Bruker (VÅNTEC 2000). La distance détecteur/échantillon (*SDD*, *Sample-to-Detector Distance*) de 37 cm, permettant de couvrir une plage de valeurs du module du vecteur de diffusion q de 0.0755 à 1.4 \AA^{-1} (soit des distance d dans l'espace réel de 83.2 à 4.49 \AA). La calibration du détecteur a été effectuée à l'aide de bécényte d'argent¹⁹² (CAS=2489-05-6)

Cellules Cylindriques. Les cellules cylindriques utilisées lors des expériences de diffusion des rayons X sur la ligne de laboratoire interne à l'institut IRIG du CEA-Grenoble sont les mêmes que celles utilisées lors des expériences menées sur la ligne (CRG) [D2AM-BM02@ESRF](#). Cette cellule est constituée d'un cylindre évidé au sein duquel l'échantillon est inséré entre deux feuilles de Kapton™ de 25 μm ou 50 μm d'épaisseur chacune. Le Kapton™ est un polymère thermostable dont la contribution amorphe (halo diffus) est localisée à $q \sim 0.4 \text{ \AA}^{-1}$. Un joint torique en caoutchouc de 1.5 ou 2.0 mm de diamètre (selon l'épaisseur recherchée de l'échantillon) est également placé entre les deux feuilles de Kapton™ et sert à assurer des dimensions contrôlées de l'échantillon. Il empêche les fuites par capillarité d'un échantillon fondu ou dans sa mésophase. La **Figure 193** présente la photographie de la cellule cylindrique et de la vue éclatée de ses différents sous-composants. Le logiciel DataSqueeze®¹⁹³ a servi au traitement des images 2D, à la soustraction de la cellule vide, et au regroupement radial des images 2D en profils 1D de diffusion.

¹⁹² Huang, T. C., Toraya, H., Blanton, T. N., & Wu, Y., X-ray powder diffraction analysis of silver behenate, a possible low-angle diffraction standard. *Journal of Applied Crystallography*, 26(2), 180–184 (1993). <https://dx.doi.org/10.1107/S0021889892009762>

¹⁹³ <https://www.physics.upenn.edu/~heiney/datasqueeze/technical.html>

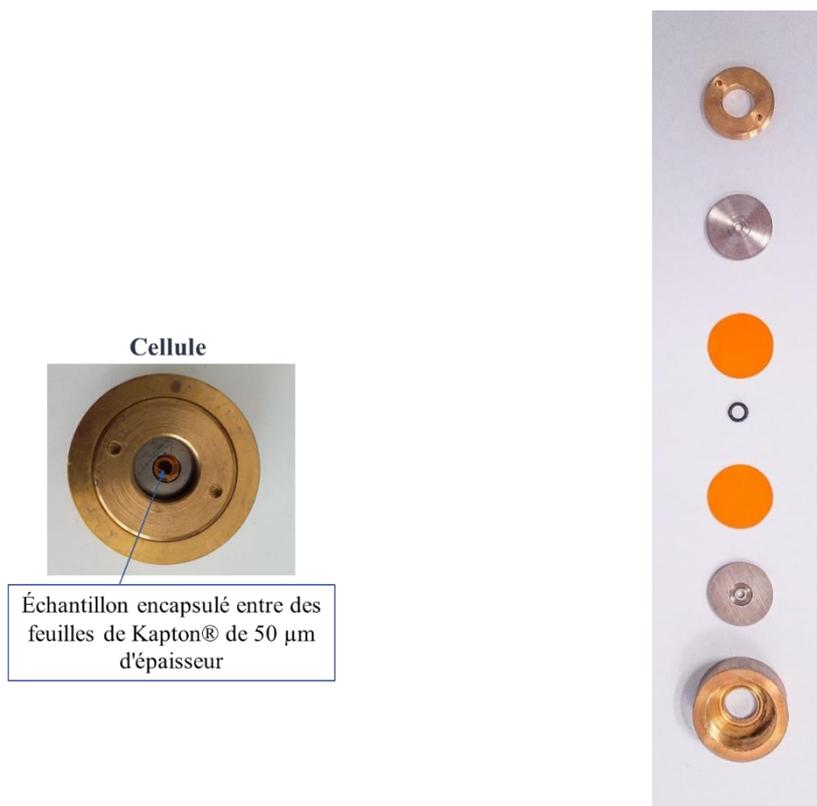


Figure 193 : Photographie d'une cellule cylindrique permettant d'étudier des échantillons de 0.5 à 2.0 mm d'épaisseur localisés entre deux feuilles de Kapton™ de 50 µm d'épaisseur (à gauche) et vue en pièces éclatées de la cellule (à droite).

IV.9.2 Diffusion des rayons X sur les lignes de lumière à l'ESRF de Grenoble

Les avantages de l'utilisation de faisceaux tels que ceux de l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) sont une excellente résolution expérimentale en q (10^{-3} \AA^{-1}), un flux intense de photons, ainsi qu'une taille de faisceau et un ratio de signal/bruit optimisés. Des électrons (*générés par une cathode chauffée composée de métal composite*) sont en premier lieu focalisés puis accélérés par un accélérateur linéaire de particules (le linac) pour être injectés dans un accélérateur circulaire (*le Booster synchrotron*) de ca. 300 m de circonférence dans le but d'atteindre une énergie avoisinant les 6 GeV. Ces électrons sont par la suite transférés au sein d'un anneau de stockage de 844 m de circonférence dans lequel se trouvent des aimants de courbures (*ou dipôles*) servant à dévier la trajectoire des électrons. Chaque déviation de trajectoire est suivie d'une accélération centripète et d'une perte d'énergie (*tangentiellment à leur trajectoire*) appelée rayonnement de freinage. Celle-ci est récupérée et alimente chacune des 40 lignes de lumière situées tangentiellment en périphérie de l'anneau de stockage.

IV.9.2.A SAXS/WAXS(T) sur la ligne (CRG) BM02-D2AM@ESRF (C-CLITs DHP/X⁺)

La ligne (CRG) BM02-D2AM@ESRF permet les mesures expérimentales de diffusion de rayons X à des énergies comprises entre 5 et 25 keV. Une énergie de faisceau incident de 10 keV ($\lambda = 1.245 \text{ \AA}$) a été utilisée pour l'étude de l'organisation supramoléculaire des C-CLITs DHP/X⁺ (**Figure 194**). Les mesures ont été effectuées en mode transmission. Deux détecteurs 2D (de marque IMXPAD) : un premier pour l'acquisition des rayons diffusés aux petits angles (D5) et un second pour l'acquisition des rayons diffusés aux grands angles (WOS). La surface active du détecteur D5 est de $12 \times 7,5 \text{ cm}^2$ avec un nombre de pixels de 578×960 pixels (*la taille d'un pixel est de $130 \times 130 \text{ \mu m}^2$*). Celle du détecteur WOS est de $15 \times 9 \text{ cm}^2$ avec un nombre de pixels de 1156×600 pixels (*même taille de pixel que pour le détecteur D5*). La gamme de valeurs du module du vecteur d'onde q couverte est de 0.08 à 1.50 \AA^{-1} dans l'espace réciproque, *i.e.* des distances caractéristiques de 78.5 à 4.2 Å dans l'espace direct. Les rampes de vitesse imposées lors des cycles de chauffage/refroidissement sont de 3 °C/min.

Un four dédié, pouvant accueillir 8 cellules cylindriques, pouvant atteindre une température maximale de 250 °C a été utilisé. Ainsi, 8 échantillons peuvent être étudiés simultanément.

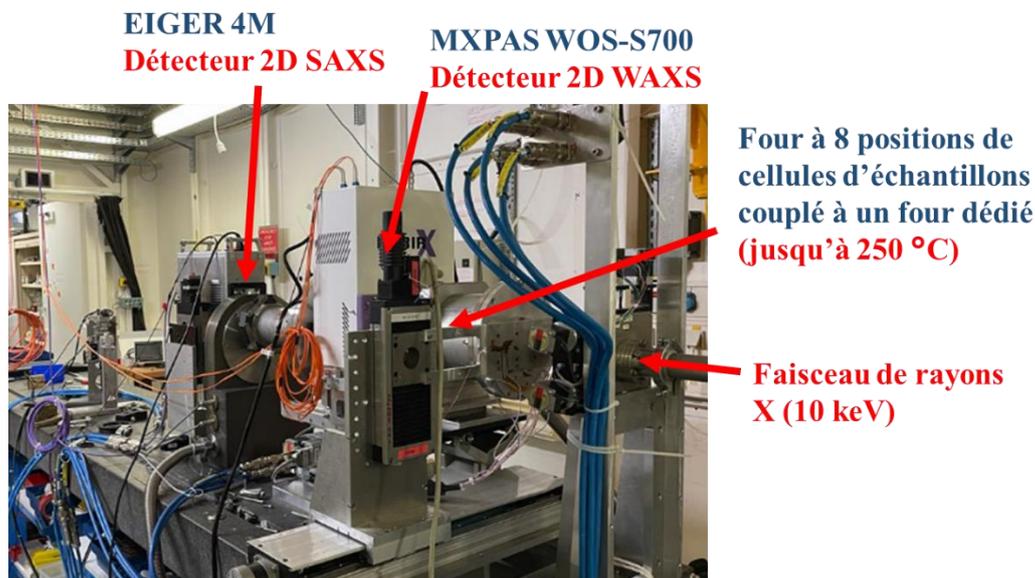


Figure 194 : Photographie du premier montage expérimental sur la ligne (CRG) BM02-D2AM@ESRF au sein de la cabine expérimentale composé de deux détecteurs, un pour l'acquisition des rayons X diffusés aux petits angles (D5), situé derrière un premier détecteur (WOS) pour l'acquisition des rayons X diffusés aux grands angles. L'énergie du faisceau incident de rayons X est de 10 keV

IV.9.2.B SAXS/WAXS(T) sur la ligne (CRG) BM02-D2AM@ESRF (A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X$)

Pour la série des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X$, une énergie de faisceau incident de 8.2 keV ($\lambda = 1,516 \text{ \AA}$) a été utilisée (Figure 195). Le montage expérimental est quasiment identique à celui utilisé pour les études des C-CLITs, avec pour seule différence l'utilisation d'un unique détecteur D5. La gamme de valeurs du module du vecteur d'onde q couverte est de 0.03 à 1.49 \AA^{-1} dans l'espace réciproque, i.e. des distances caractéristiques de 209.0 à 4.2 \AA dans l'espace direct.

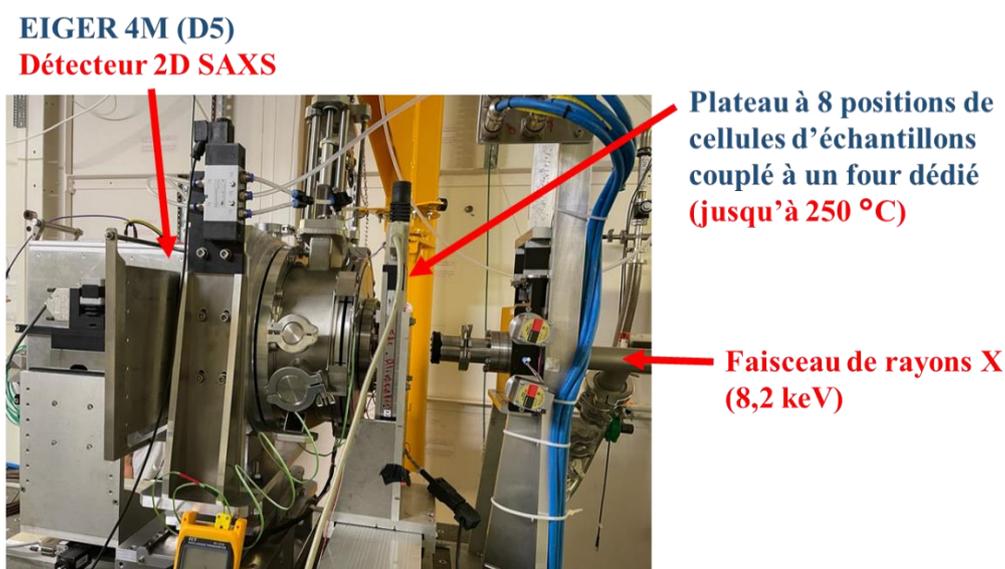


Figure 195 : Photographie du second montage expérimental sur la ligne (CRG) BM02-D2AM@ESRF au sein de la cabine expérimentale composé d'un seul détecteur (D5). L'énergie du faisceau incident de RX est de 8.2 keV.

IV.9.2.C SAXS/WAXS(T) sur la ligne ID31@ESRF

La ligne ID31@ESRF est dédiée à la caractérisation structurale et dynamique de la matière condensée à l'échelle nanométrique. Plus précisément, cette ligne de lumière est utilisée pour des études de diffusion aux petits angles et de diffraction sur des échantillons variés, tels que des polymères, des cristaux liquides, des matériaux biologiques, des nanoparticules et des matériaux inorganiques.

Un premier faisceau de rayons X monochromatique de 77 keV (de longueur d'onde $\lambda = 0.161018 \text{ \AA}$) a été utilisé pour l'étude des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ et un second de 60 keV d'énergie ($\lambda = 0.206640 \text{ \AA}$) a été utilisé pour celle des C-CLITs DHP^+/X^- . Le faisceau incident converge vers un point focal situé au centre de la cellule de mesure cristal liquide insérée sur un porte-cellule. Cette cellule de mesure est posée et positionnée au-dessus d'un four composé d'un fil de platine coulé dans de la céramique, spécialement conçu pour cette expérience. Ce four assure un contrôle précis de la température, un paramètre crucial dans nos investigations. Le four est introduit à l'intérieur d'un double solénoïde permettant l'application d'un champ magnétique externe (*étalonné en amont de nos expériences*) ajustable entre 0 et 1 T. La première configuration expérimentale (mesure des A-CLITs) permet de couvrir une plage du module de vecteur de diffusion q de 0.083 à 2.820 \AA^{-1} alors que la seconde configuration (mesure des C-CLITs) couvre un intervalle de valeurs de q de 0.05 à 5.00 \AA^{-1} . Les dimensions du faisceau de rayons X incident sont soigneusement ajustées, avec une hauteur de 5 microns et une largeur de 15 microns dans le plan focal. La **Figure 196** présente le schéma du montage expérimental effectué sur la ligne de lumière ID31.

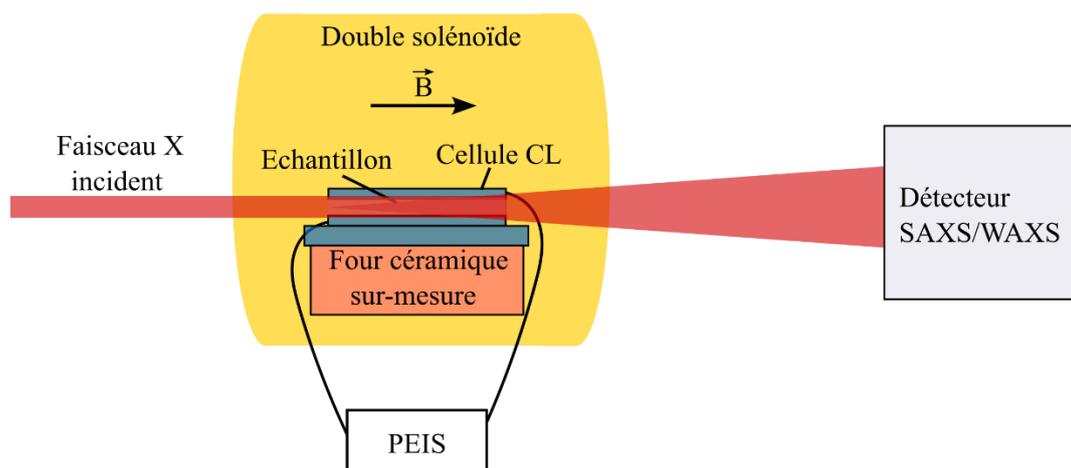


Figure 196 : Schéma du montage expérimental lors des expériences effectuées sur la ligne ID31@ESRF.

Remplissage des cellules cristal liquide Instec. en configuration "through-plane" (TP). En configuration TP, les cellules cristal liquide (**Figure 197**) sont constituées de deux lames en verre recouvertes chacune par une fine couche d'électrode transparente (de $0.08^{\pm 0.01} \mu\text{m}$ d'épaisseur et de surface active 1 cm^2) en oxyde d'indium-étain (ITO). Ces deux lames de verre sont collées en regard l'une de l'autre. L'espacement inter-électrode de $4 \pm 0.4 \mu\text{m}$ est assuré par des cales d'épaisseur calibrée réparties en périphérie des lames de verre. Quant aux dimensions de la cellule, elles sont de 2.2 mm de hauteur, 21.0 mm de largeur et 25.0 mm de longueur. Ces cellules sont commercialement vendues par la société Instec Inc. (*Boulder, CO, Etats-Unis*). Le remplissage de la cellule s'effectue par capillarité (*dans l'espacement inter-électrode de $4 \mu\text{m}$*) du CLIT quelques degrés au-dessus de la température de clarification. La température de surface de la cellule doit être parfaitement homogène pour assurer un remplissage optimal de la cellule. Le taux de remplissage de la cellule de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ est de 88.0% alors que celui de la cellule du C-CLIT DHP^+/K^+ est 68.2%.

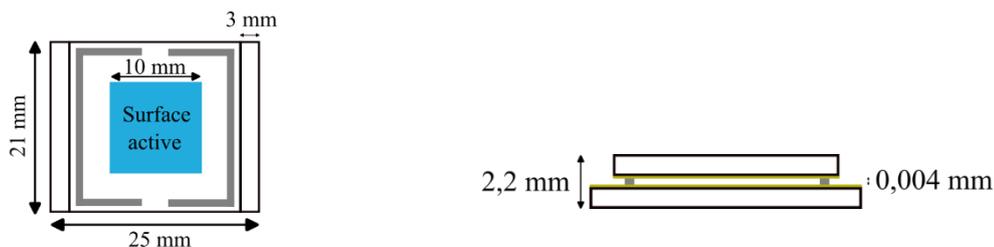


Figure 197 : Schéma d'une cellule cristal liquide en configuration TP commercialement vendue sous la dénomination "S100A040uNOPI" par la société Instec Inc. (Boulder, CO, Etats-Unis).

Traitement des données SAXS/WAXS(T) de la ligne ID31@ESRF. La **Figure 198** présente des exemples de clichés 2D obtenus pour l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ et le C-CLIT DHP^+/K^+ sur la ligne de lumière ID31. Les surfaces en bleu foncé correspondent aux parties du masque couvrant le beam stop.

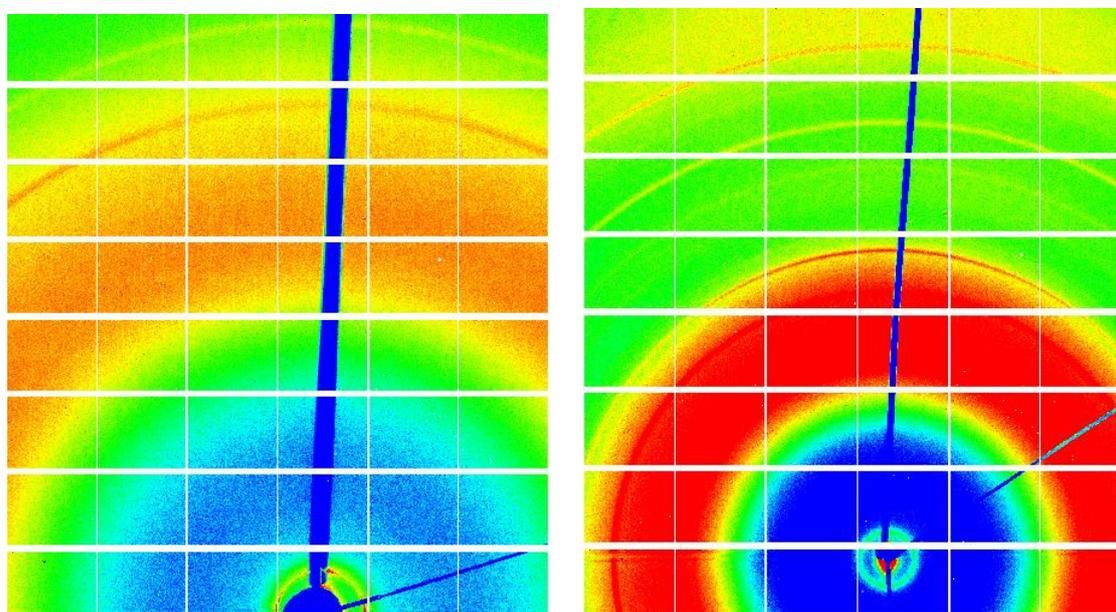


Figure 198 : Clichés 2D obtenus pour l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 60 °C (à gauche) et pour le C-CLIT DHP^+/K^+ à 100 °C (à droite) lors de la première descente en température.

Le logiciel Silx View a été utilisé pour la visualisation des images 2D. Le regroupement radial des données à partir des images 2D et la génération des profils 1D de diffusion ont été réalisés en utilisant le logiciel pySAXS. L'application de masques (*dans le plan et selon l'épaisseur*) permet de sélectionner spécifiquement les régions d'intérêt (ROI) et d'éliminer les données n'appartenant pas à la diffusion de l'électrolyte en utilisant aussi pySAXS. Le logiciel PyMca a servi à déterminer le numéro de l'"image" correspondant au milieu de la cellule (*un balayage en z de 50 images a été réalisé pour chaque scan à une température donnée*). Enfin, le logiciel Matlab a été utilisé pour automatiser l'exportation du nombre conséquent (> 800) des données des profils 1D de diffusion directement vers le logiciel Origin.

IV. 10 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS pour Electrochemical Impedance Spectroscopy)

L'impédance ($Z(\omega) = U(\omega)/I(\omega)$) est une généralisation de la mesure de la résistance électrique par la loi d'Ohm ($R = U/I$) avec U la tension et I le courant. Le principe de fonctionnement de la spectroscopie d'impédance électrochimique¹⁹⁴⁻¹⁹⁵ repose sur l'application d'une tension sinusoïdale de faible amplitude (généralement de quelques dizaines de millivolts afin de rester dans un domaine de réponse linéaire en intensité) à une cellule électrochimique symétrique de mesure. Le déphasage et la différence d'amplitude entre l'entrée et la sortie du signal permettent de remonter aux parties imaginaires $\text{Im}(Z)$ et réelles $\text{Re}(Z)$ de l'impédance. Ces valeurs d'impédance peuvent être graphiquement représentées sur un diagramme de Bode (en représentant le module et le déphasage de l'impédance en fonction de la fréquence) ou de Nyquist (en représentant $-\text{Im}(Z)$ en fonction de $\text{Re}(Z)$).

Des modèles phénoménologiques composés de circuits électriques équivalents sont des représentations du comportement électrochimique complexe du système permettant l'ajustement des données expérimentales pour en extraire des paramètres électriques telles que des résistances, des inductances ou des capacités. La **Figure 199** présente le diagramme de Nyquist obtenu dans le cas d'un électrolyte organique entre deux électrodes bloquantes, ainsi que le circuit équivalent utilisé pour modéliser son comportement électrochimique.

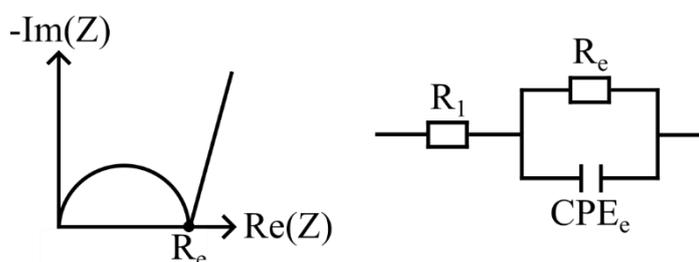


Figure 199 : Représentation dans le plan complexe (diagramme de Nyquist) et circuit électrique équivalent d'une cellule électrochimique à électrodes bloquantes.

Le circuit équivalent est composé d'une résistance R_1 en série avec une autre résistance R_e en parallèle avec un élément à phase constante (CPE, Constant Phase Element) CPE. Un CPE sert à modéliser le comportement en fréquences (pulsation ω) d'une capacité imparfaite : son impédance s'écrit $Z(\omega) = 1/C(j\omega)^n$ avec n un paramètre compris entre 0 et 1. Physiquement, le paramètre n donne une indication sur l'homogénéité présente au sein du système avec 0 correspondant à un système inhomogène et 1 un système parfaitement homogène.

Sachant que l'impédance équivalente d'impédances placées en série est la somme des impédances et que l'impédance équivalente de celles placées en parallèle est la somme des admittances, l'impédance de l'électrolyte $Z_e(\omega)$ s'écrit selon l'Equation (Eq19). Cette impédance se traduit sur le diagramme de Nyquist par la formation d'un demi-cercle. Cette résistance R_e est obtenue expérimentalement par ajustement du demi-cercle ou en prenant le point maximum de la partie imaginaire ou en extrapolant la partie verticale représentative de la réponse aux interfaces.

$$Z_e(\omega) = \frac{R_e}{1 + R_e C_e (j\omega)^n} \quad (\text{Eq19})$$

L'impédance du système total s'écrit $Z_e(\omega) + R_1$. La résistance R_1 correspond à la partie résistive due aux systèmes de mesure (*analyseur, câbles, électrodes*) et la résistance R_e est la résistance de l'électrolyte. A partir

¹⁹⁴ Gaberšček, M., Understanding Li-based battery materials via electrochemical impedance spectroscopy. *Nature Communications*, 12(1), 6513 (2021). <https://dx.doi.org/10.1038/s41467-021-26894-5>

¹⁹⁵ Mei, B.-A., Munteshari, O., Lau, J., Dunn, B., & Pilon, L., Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(1), 194–206 (2018). <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10582>

de la valeur de R_e , la conductivité ionique (σ) de l'électrolyte entre deux électrodes bloquantes est obtenue à l'aide de la Relation Eq10.

IV.10.1 Conditions expérimentales : Mesures en configuration "through-plane" (TP)

Les mesures EIS ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de fréquence (Impedance Analyser 7260 de marque Material Mates) couplé à un four Peltier ITS de Biologic. Cet analyseur de fréquence permet des mesures avec des fréquences variant de 10^7 à 1 Hz.

Les mesures en configuration TP ont été effectuées en utilisant un porte-échantillon CESH-e (Enhanced Controlled Environment Sample Holder) fabriqué par Biologic, spécialement conçu pour mesurer les conductivités de matériaux solides pouvant supporter des températures allant de -40 à 150 °C (**Figure 200**). Les électrodes, constituées d'une fine couche d'or, montées sur le porte-échantillon, sont interchangeables. L'espacement entre les électrodes est contrôlé à l'aide d'un espaceur en PTFE d'une épaisseur de 50 μm et d'un diamètre intérieur de 1.5 à 2.0 mm. Avant chaque mesure, les dimensions de chaque espaceur en termes d'épaisseur et de diamètre sont mesurées pour assurer une mesure plus précise de la constante de cellule.

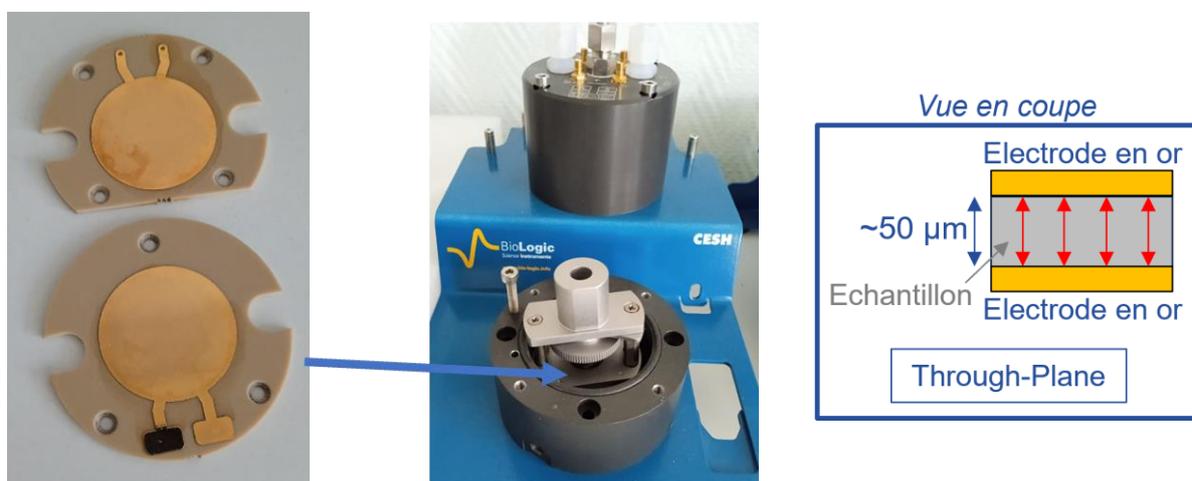


Figure 200 : Photographies de deux électrodes d'or (à gauche), de la cellule CESH (Biologic) spécialement conçue pour la mesure de conductivités de matériaux solides (au milieu) et illustration de la direction de mesure entre les électrodes (à droite).

IV.10.2 Conditions expérimentales : Mesures en configuration "in-plane"

En configuration in-plane (IP), la cellule étudiée présente une structure composée de deux réseaux de bandes d'électrodes interdigitées, également désignées par le terme "IDE" pour "interdigitated electrodes"¹⁹⁶. Ces électrodes sont commercialisées par la société Micrux Technologies et sont constituées d'une fine couche de platine (Pt), comme illustré dans la **Figure 201**. La désignation commerciale de cette cellule spécifique est "ED-IDE1-Pt". Les bandes d'électrodes interdigitées sont conçues avec une largeur constante de 10 μm , et la distance inter-électrode est également de 10 μm . Ces électrodes sont déposées sous la forme de films minces, appliqués sur un substrat en verre.

Les dimensions de la cellule sont une longueur de 10 mm, une largeur de 6 mm et une épaisseur de 0.75 mm avec une surface de dépôt de l'électrolyte d'un diamètre de 3.50 mm. Un aspect crucial de la conception de cette cellule réside dans l'intégration d'une couche protectrice isolante en polymère empêchant tout débordement d'échantillon en dehors des électrodes. Cette cellule peut recevoir entre 2 à 10 μL d'échantillon.

¹⁹⁶ <https://www.micruxfluidic.com/en/electrochemical-solutions/thin-film-electrochemical-sensors/interdigitated-electrodes-ide/>

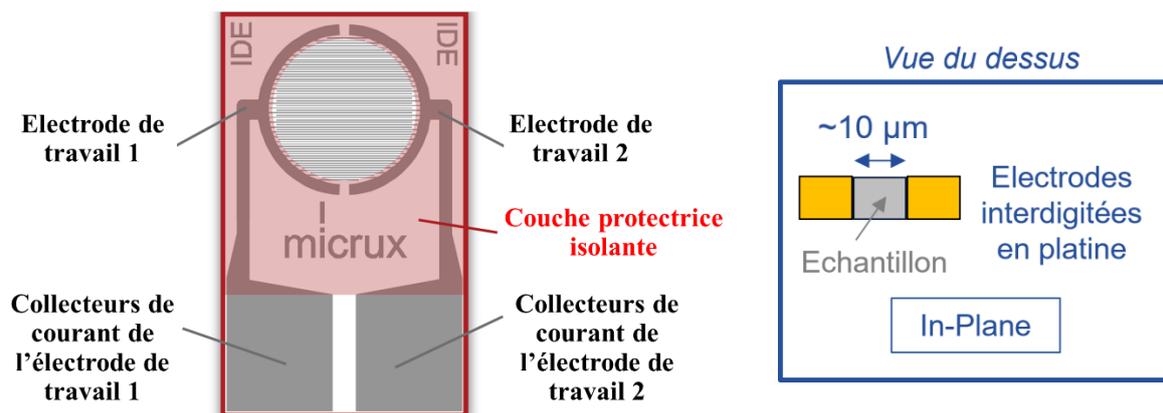


Figure 201 : Schéma d'une cellule électrochimique à électrodes interdigitées en configuration IP les mesures électrochimiques (à gauche) et illustration schématique de la direction de mesure de la conductivité ionique entre les deux électrodes (à droite)

Concernant le traitement de données (*modélisation à l'aide d'un circuit équivalent, extraction des valeurs de résistances, de capacités et du paramètre n*), le logiciel Z-View (Scribner Associates Inc) a été utilisé.

IV. 11 Résultats complémentaires : Etude de l'organisation supramoléculaire sur la ligne de laboratoire interne à l'institut IRIG du CEA-Grenoble

IV.11.1 SAXS/WAXS(T) d'un batch (différent de celui présenté au cours du Chapitre II & III) d'A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$

L'étude de l'organisation supramoléculaire de la famille des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ a été étudiée sur la ligne de diffusion des rayons X interne à l'institut IRIG. Ces résultats sont complémentaires de ceux présentés dans le chapitre II. Cette même famille a été étudiée sur la ligne (CRG) D2AM-BM02@ESRF, dans une démarche de reproductibilité. Il est à noter que les batchs de synthèses ne sont pas les mêmes que pour la série d'A-CLITs présentées dans le chapitre II. Ces différents résultats ont ainsi permis de confirmer la répétabilité des synthèses successives.

IV.11.1.A SAXS/WAXS(T) de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$

Les profils 1D de diffusion de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$ lors du premier cycle de refroidissement (*de 150 °C à la température ambiante*), sont présentés dans la **Figure 202**. Sur les profils 1D de diffusion, une série de réflexions de Bragg est observée aux faibles valeurs du module du vecteur de diffusion q , se répartissant selon une progression q_n/q^* (q^* : réflexion de Bragg du 1^{er} ordre) de 1:2:3 à 80 et à 100 °C, et de 1:2 à 110 °C. Entre 80 et 100 °C, les profils de diffusion présentent des contributions relativement intenses pour les réflexions (002) et (003), suggérant une organisation lamellaire où des couches sont séparées par des interfaces bien définies¹³³ à ces températures. Ces réflexions sont associées à un halo diffus présent aux grands angles (*ca.* 4.9-5.0 Å), lié aux interactions de van der Waals entre chaînes *n*-alkyles à l'état fondu. L'ensemble de ces observations est indicateur d'un comportement mésomorphe caractéristique d'une organisation lamellaire de type smectique. Les distances caractéristiques d_{001} , d_{002} et d_{003} (*dans l'espace réel*) correspondent respectivement aux valeurs $q_1=q^*$, q_2 et q_3 du module du vecteur de diffusion (*dans l'espace réciproque*). Ces résultats, combinés aux observations en thermomicroscopie en lumière polarisée (*texture en éventail de type conique focal*), aux thermogrammes DSC et à l'absence de contributions significatives dans la région des angles plus élevés, permettent de conclure quant à la nature de la mésophase : Il s'agit d'une mésophase smectique A (SmA). Les valeurs de distances caractéristiques d_{001} donnent les valeurs de distances inter-lamellaires au sein de la mésophase SmA.

La déconvolution de la réflexion aux faibles valeurs de q permet de mettre en évidence la présence de deux contributions distinctes. La première contribution (fine) correspond à la réflexion (100) de la mésophase SmA, tandis que la seconde contribution (diffuse) est attribuée aux phénomènes de fluctuations lamellaires (désordre). Il est important de souligner que ces phénomènes de désordre présentent une certaine inhomogénéité, reflétée par un ajustement gaussien imparfait dans l'expérience. Par conséquent, le modèle conventionnel de description de l'onde de densité⁴⁶ ne peut pas être directement appliqué dans ce cas. Dans le cas du cliché de 2D diffusion, une anisotropie de structure est observée selon trois directions préférentielles identifiables par des renforcements d'intensité localisés.

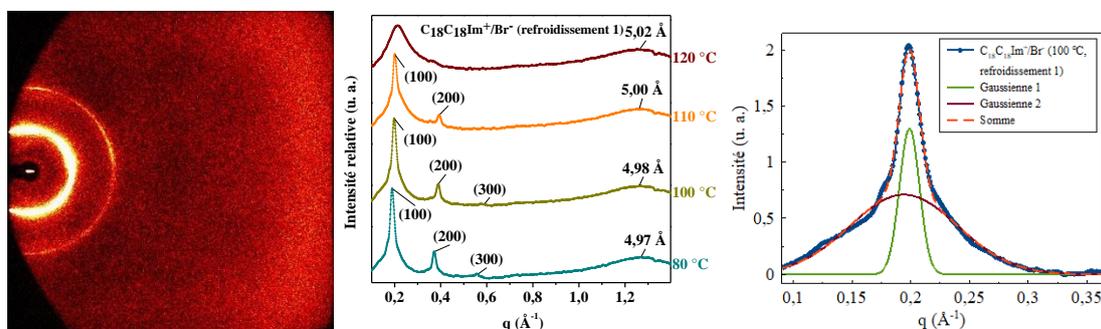


Figure 202 : Cliché 2D à 100 °C lors de la première descente en température pour l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$ (à gauche), évolution des profils 1D de diffusion lors de la première descente en température (120, 110, 100 et 80 °C) (au milieu) et déconvolution par ajustement des données expérimentales à l'aide de fonctions gaussiennes à 100 °C lors de la première descente en température (à droite).

Les informations sur le degré de corrélation au sein des nanostructures présent au sein du CLIT (*taille des domaines*) est expérimentalement approchée par la mesure de la largeur à mi-hauteur des réflexions de Bragg, exprimée en termes de Δq (ou FWHM, pour "Full Width at Half-Maximum"). Le rapport ξ/d_{001} permet d'accéder à un nombre moyen de lamelles par domaine, en considérant d_{001} la distance moyenne inter-lamellaire. Les valeurs des distances inter-lamellaires, des longueurs de corrélation, ainsi que du nombre moyen de lamelles par domaine sont regroupées dans le Tableau 27. La taille des domaines ξ varie de 643 à 621 Å de 110 à 80 °C, respectivement. Cette diminution de taille est corrélée à une diminution du nombre de lamelles par domaine, d'environ 19 à 20 lamelles. Ces résultats indiquent que l'augmentation de la température induit une augmentation du niveau de corrélation au sein des domaines mésomorphes (meilleure organisation), associée à un nombre plus important de lamelles par domaine.

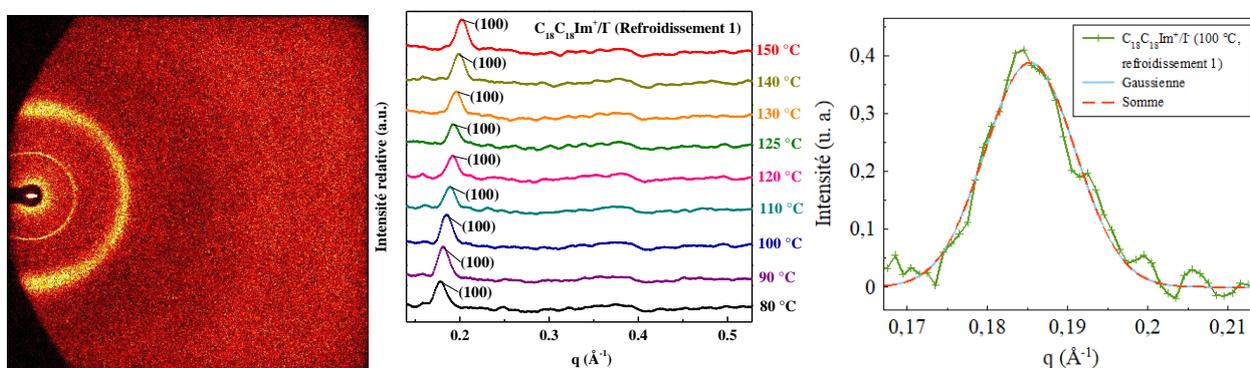
T (°C)	d ₀₀₁ (Å)	ξ (Å)	ξ/d ₀₀₁
110	31.26	642.8	~20
100	31.64	628.3	~20
80	33.09	621.3	~19

Tableau 27 : Tableau récapitulatif des données SAXS/WAXS extraits des profils 1D de diffusion lors du premier cycle de refroidissement de l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/Br⁻ à 110, 100 et 80 °C : distances inter-lamellaire (d₀₀₁), taille des domaines (calculée à partir de la formule de Scherrer-¹³⁷⁻¹⁹⁷) et nombre de lamelles par domaine mésomorphe (rapport entre la taille des domaines et d₀₀₁).

IV.11.1.B SAXS/WAXS(T) de l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/I⁻

Les profils 1D de diffusion obtenus lors du premier cycle de refroidissement de l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/I⁻, sont présentés sur la **Figure 203**. Les profils de diffusion du composé C₁₈C₁₈Im⁺/I⁻ révèlent la présence d'une unique réflexion de Bragg d₁₀₀ aux faibles valeurs du module du vecteur de diffusion q. Cette réflexion est accompagnée d'un halo diffus aux grands angles (soit d= 4.75 Å). De manière identique au C₁₈C₁₈Im⁺/Br⁻, ces résultats indiquent la présence d'une mésophase smectique A (SmA) bien que les réflexions d'ordre supérieur (200) soient difficilement discernables en raison du rapport signal/bruit peu favorable pour cet A-CLIT.

Une seule fonction gaussienne a été utilisée pour ajuster expérimentalement les premières réflexions d₀₀₁ des profils 1D de diffusion, sans observer d'épaulements ou de contributions supplémentaires. Sur le cliché 2D on note également une anisotropie de structure via les renforcements d'intensité localisés sur l'anneau de diffusion. La présence d'un second anneau de diffusion (plus épais) correspond à la diffusion des feuilles de Kapton™, qui a été imparfaitement soustraite avant d'effectuer le regroupement radial des clichés 2D, en raison de la très faible épaisseur de ~0.1 mm d'échantillon traversée par le faisceau des rayons X, la contribution liée aux feuilles de Kapton™ est difficile à dissocier.



¹⁹⁷ Holzwarth, U., & Gibson, N. The Scherrer equation versus the "Debye-Scherrer equation." *Nature Nanotechnology*, 6(9), 534–534 (2011). <https://dx.doi.org/10.1038/nnano.2011.145>

Figure 203 : Cliché 2D à 100 °C lors de la première descente en température de l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/I⁻ (à gauche), évolution des profils 1D de diffusion lors de la première descente en température (150, 140, 130, 125, 120, 110, 100, 90 et 80 °C) (au milieu) et ajustement expérimental des données à l'aide d'un modèle gaussien à 100 °C lors de la première descente en température (à droite).

Le Tableau 28 présente les distances inter-lamellaires d_{001} , les longueurs de corrélation/tailles de domaines lamellaires ξ et le nombre de lamelles par domaine dynamique ξ/d_{001} . Les domaines de l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/I⁻ varient de 394 à 311 Å entre 150 et 80 °C, soit deux fois moins que ceux de son analogue C₁₈C₁₈Im⁺/Br⁻. Le nombre de lamelles ξ/d_{001} varie de *ca.* 13 à 9 lamelles par domaine pour l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/I⁻. Le nombre de lamelles par domaine est presque deux fois moins important que ceux formés par l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/Br⁻. Ces résultats montrent que l'augmentation de la taille de l'anion dans le cas des anions sphériques a induit une baisse d'un facteur deux de la taille de leurs domaines mésomorphes.

T (°C)	d ₀₀₁ (Å)	ξ (Å)	ξ/ d ₀₀₁
150	31.04	393.8	~13
140	31.53	399.4	~13
130	32.06	388.3	~12
125	32.59	388.3	~12
120	32.69	388.3	~12
110	33.21	377.8	~10
100	33.84	349.5	~10
90	34.52	345.2	~10
80	35.16	310.7	~9

Tableau 28 : Tableau récapitulatif des données SAXS/WAXS extraits des profils 1D de diffusion du premier cycle de refroidissement de l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/I⁻ de 150 à 80 °C : distances inter-lamellaires (d_{001}), taille des domaines ξ (calculée à partir de la formule de Scherrer) et nombre de lamelles par domaines mésomorphes (ξ/d_{001} rapport entre la taille des domaines et d_{001}).

IV.11.1.C SAXS/WAXS(T) de l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/N(CN)₂⁻

La Figure 204 présente les profils 1D de diffusion lors du premier refroidissement, le profil 1D de diffusion à 100 °C est déconvolué à l'aide de fonctions gaussiennes et un cliché 2D de diffusion à 100 °C de l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/N(CN)₂⁻. Il est important de noter que cet anion présente un volume occupé plus important et une forme (en V) différente des deux anions sphériques Br⁻ et I⁻. Entre 65 et 115 °C, les profils de diffusion 1D présentent, de manière analogue à l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/Br⁻ une série de réflexions de Bragg aux faibles valeurs de q , répartie selon une progression q_n/q^* de 1:2:3. Sur le cliché 2D, on note aussi une anisotropie de structure via les renforcements localisés d'intensité sur les 3 anneaux de diffusion. Cette série de réflexions se combine également à un halo diffus aux grands angles (*ca.* 4.95 à 5.00 Å de 65 à 115 °C, respectivement), lié aux interactions de van der Waals des chaînes aliphatiques dans l'état fondu. Ces résultats, associés aux observations TMOP de la présence d'une texture focal conique en éventail et aux thermogrammes DSC, indiquent la présence d'une mésophase SmA.

L'ajustement expérimental des premières réflexions d_{001} des profils de diffusion a montré la présence d'une contribution supplémentaire, liée aux phénomènes de fluctuations lamellaires (désordre inter-lamellaires).

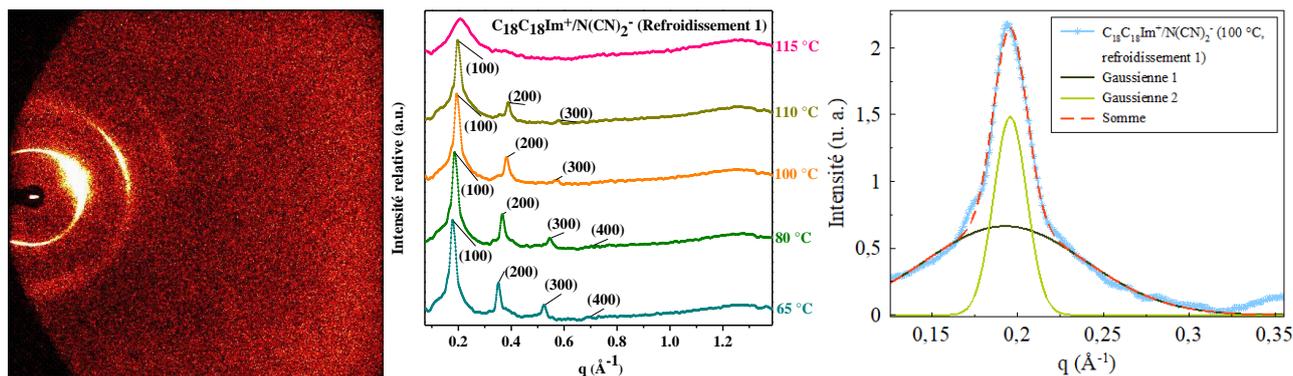


Figure 204 : Cliché 2D à 100 °C de l’A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ lors de la première descente en température (à gauche), évolution des profils 1D de diffusion lors de la première descente en température (115, 110, 100, 80 et 65 °C) (au milieu) et déconvolution par ajustement expérimental des données à l’aide de la superposition de modèles gaussiens à 100 °C lors de la première descente en température (à droite).

Le Tableau 29 regroupe les valeurs des distances inter-lamellaires d_{001} , des longueurs de corrélation ξ et du nombre de lamelles par domaine ξ/d_{001} pour l’A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$. Les résultats montrent que les longueurs de corrélations de cet A-CLIT augmentent de 243 à 301 Å avec l’augmentation de la température de 65 à 100 °C. De plus, le nombre de lamelles par domaine augmente également entre 65 et 100 °C de *ca.* 7 à 9 lamelles par domaine. Les valeurs des longueurs de corrélation et le nombre de lamelles par domaine mésomorphe restent inférieures à celles formées par l’A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$.

T (°C)	d_{001} (Å)	ξ (Å)	ξ/d_{001}
110	31.57	300.7	~9
100	32.11	254.2	~8
80	33.47	247.4	~7
65	34,89	243.1	~7

Tableau 29 : Tableau récapitulatif des données SAXS/WAXS extraits des profils 1D de diffusion lors du premier cycle de refroidissement de l’A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 110, 100, 80 et 65 °C : distances inter-lamellaire (d_{001}), taille des domaines ξ (calculée à partir de la formule de Scherrer) et nombre de lamelles par domaine mésomorphe (ξ/d_{001} rapport entre la taille des domaines et d_{001}).

IV.11.1.D SAXS/WAXS(T) de l’A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$

Enfin, les clichés 2D de l’A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$ (**Figure 205**) montrent la présence d’anisotropie de structure à 110 °C selon trois directions et à 50 °C selon deux directions préférentielles de l’espace et les profils 1D de diffusion sont présentés dans la **Figure 206**. Ces profils ont été obtenus lors du premier refroidissement en température (*les profils de diffusion des températures inférieures à 50 °C ne sont pas représentés*) et montrent entre 70 et 150 °C, une série de réflexions de Bragg aux faibles valeurs de q , répartie selon une progression q_n/q^* de 1:2 associée à un halo diffus aux grands angles lié aux interactions de van der Waals entre chaînes n -alkyles à l’état fondu (*ca* 5 Å). Ainsi, cet A-CLIT forme également une mésophase SmA entre 70 et 150 °C.

Entre 65 et 20 °C, une seconde série de réflexions de Bragg aux faibles valeurs de q est observée, répartie selon un rapport q_n/q^* de 1:2:3 accompagnée d’une fine réflexion supplémentaire aux alentours de 4.6 à 5.0 Å de 50 à 65 °C, liée à la cristallisation des chaînes paraffiniques. Une texture mosaïque biréfringente a été observée sous TMOP à 57.4 °C. Ces observations indiquent la présence d’une mésophase SmB_{cryst} dite Crystal B (CrB). La déconvolution des réflexions aux faibles valeurs de q des profils 1D de diffusion a été réalisé de façon différente selon la plage de température, de 150 à 70 °C (SmA) et de 65 à 50 °C (CrB). Ces déconvolutions à 100 °C et à 50 °C mettent en évidence la présence d’une contribution supplémentaire, liée au désordre inter-lamellaire.

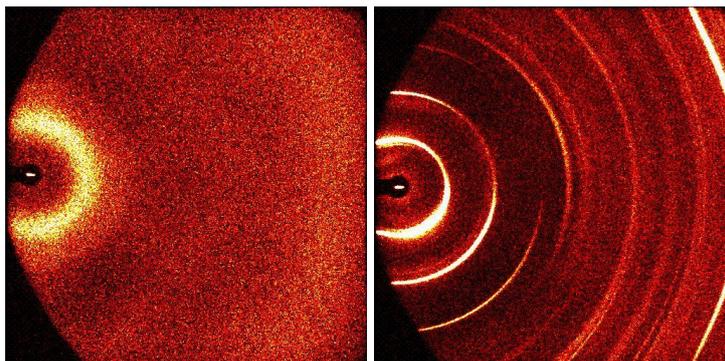


Figure 205 : Clichés 2D de l'A-CLIT à base de $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$ lors de la première descente en température (gauche) à 110 °C et (droite) à 50 °C.

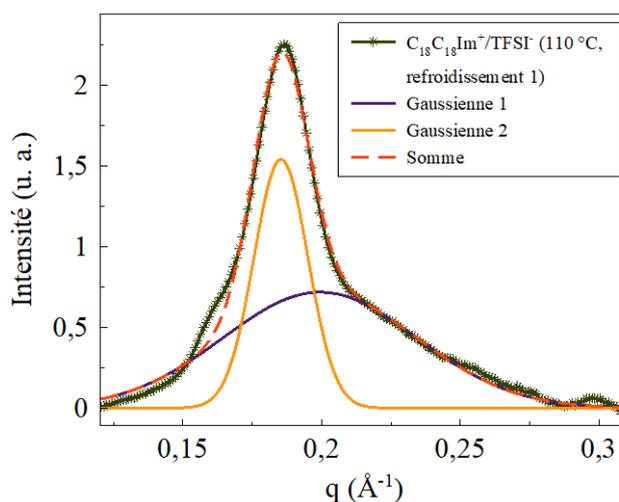
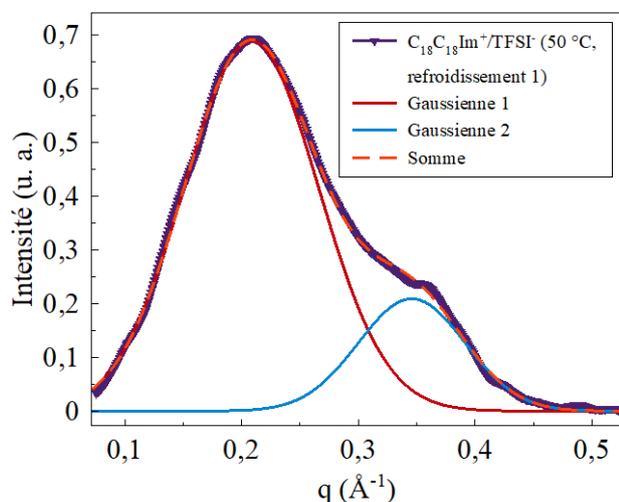
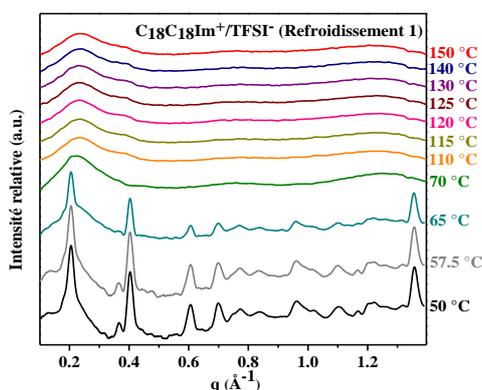


Figure 206 : Evolution des profils 1D de diffusion de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$ lors de la première descente en température (de 150 à 50 °C) (en haut). Déconvolution par ajustement expérimental des données à l'aide de fonctions gaussiennes à 110 °C lors de la première descente en température (en bas, à gauche). Déconvolution par ajustement expérimental des données à l'aide de fonctions gaussiennes à 50 °C lors de la première descente en température (en bas, à droite).

De 30 à 65 °C (mésophase CrB), la taille des domaines augmente de 247 à 288 Å, associée à une augmentation du nombre de lamelles par domaine de *ca.* 7 à 9 lamelles par domaine mésomorphe. De 70 à 150 °C (mésophase SmA), la taille des domaines de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$ augmente de 46 à 49 Å associée à une augmentation du nombre de lamelles par domaine dynamique de 1 à 2 lamelles par domaines (Tableau 30).

T (°C)	d001 (Å)	ξ (Å)	ξ/ d001
150	27.50	49.05	~2
140	26.93	47.55	~2
130	27.02	43.89	~1
125	26.79	43.69	~1
120	26.83	43.35	~1
115	26.85	43.62	~1
110	26.87	43.28	~1
70	29.36	45.84	~1
65	30.68	288.25	~9
57.5	30.69	258.89	~8
50	30.66	251.89	~8
48	30.68	249.64	~8
46	30.66	263.78	~8
44	30.68	256.52	~8
42	30.68	256.52	~8
40	30.68	236.95	~8
38	30.68	258.89	~8
36	30.68	245.26	~8
30	30.62	231.08	~7

Tableau 30 : Tableau récapitulatif des données SAXS/WAXS extraits des profils 1D de diffusion du premier cycle de refroidissement de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$ de 150 à 30 °C : distances inter-lamellaires (d001), taille des domaines ξ (calculée à partir de la formule de Scherrer) et nombre de lamelles par domaines ($\xi/ d001$ rapport entre la taille des domaines et d001).

IV.11.1.E Influence de la nature de l'anion sur l'organisation supramoléculaire des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$

La **Figure 207** présente l'évolution des distances inter-lamellaires, des longueurs de corrélation et du nombre de lamelles par domaine mésomorphe de la famille des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ et $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$. Le cas de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$ est présenté séparément à la suite des études de ces trois A-CLITs, car il présente des variations particulières.

Contrairement à ce qui est généralement observé dans les systèmes dépourvus d'interactions ioniques spécifiques (*tels que dans les CLTs*), les distances inter-lamellaires diminuent avec l'augmentation de la température. Aux températures élevées, les interactions de courte portée, telles que les interactions de van der Waals, sont affaiblies par l'agitation thermique, permettant aux interactions ioniques à plus longue portée de se développer et de rapprocher les molécules de CLITs entre elles. Cependant, lorsque la température diminue, l'agitation thermique globale du système diminue, favorisant la densification des interactions à courte portée (*van der Waals*), frustrant les interactions ioniques et éloignant progressivement les molécules de CLITs les unes des autres. Ce comportement est thermodynamiquement réversible. Les variations des distances inter-lamellaires observées dans les A-CLITs sont régies par l'équilibre complexe entre les interactions à courte vs. longue portée, modulées par les fluctuations thermiques induites par les changements de température.

Les résultats montrent que l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ possède les distances inter-lamellaires les plus importantes. Ces distances inter-lamellaires sont classées selon l'ordre suivant : $I^- > N(CN)_2^- > Br^-$. En ce qui concerne les longueurs de corrélation, celles-ci augmentent en fonction de la température. Les tailles de domaines varient en fonction de l'anion : $Br^- > I^- > N(CN)_2^-$. Il est ainsi observé que la taille des domaines diminue avec l'augmentation de la taille des anions : le plus petit anion sphérique formant des tailles de domaine plus importantes (*1.6 à 2.3 plus élevées que celles liées aux anions iodure et dicyanamide*).

Le nombre de lamelles par domaine (ξ/d_{001}), qui permet d'estimer la perfection d'organisation au sein des lamellaires, augmente pour tous les A-CLITs à mesure que la température augmente selon l'ordre suivant : $\text{Br}^- > \text{I}^- > \text{N}(\text{CN})_2^-$. L'A-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{Br}^-$ présente un ordre d'environ 2.0 à 2.5 fois plus élevé que les autres A-CLITs (19 à 20 lamelles par domaine de 80 à 110 °C). Le nombre de lamelles au sein des domaines mésomorphes croît avec l'augmentation de la taille de l'anion.

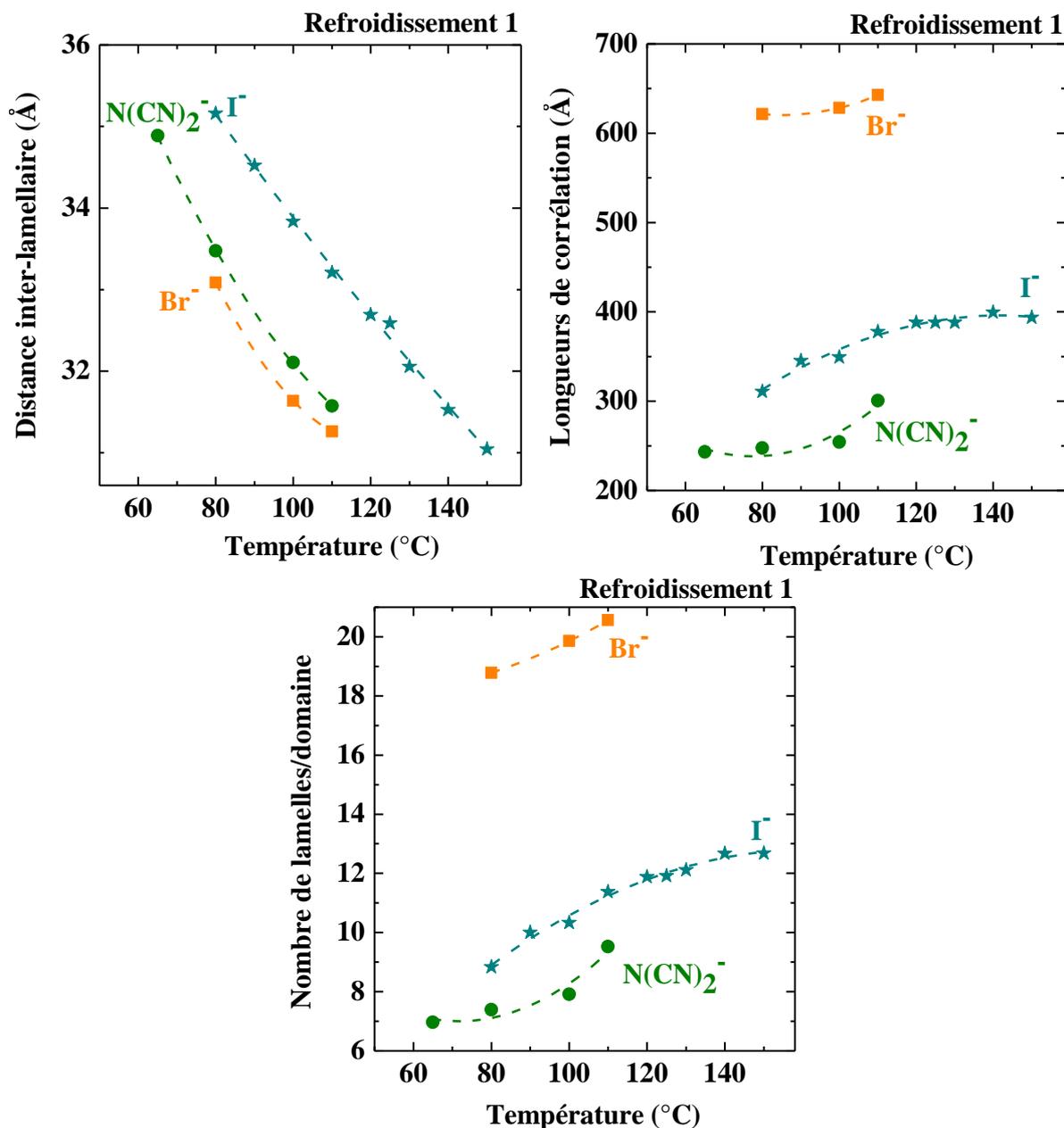


Figure 207 : Evolution des distances inter-lamellaires, du nombre de lamelles par domaine et des longueurs de corrélation des domaines mésomorphes en fonction de la température pour le $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{Br}^-$, $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{I}^-$ et $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{N}(\text{CN})_2^-$.

L'A-CLIT $\text{C}_{18}\text{C}_{18}\text{Im}^+/\text{TFSI}^-$ présente un comportement distinct des autres A-CLITs, les épaisseurs de couches lamellaires n'évoluant pas de manière continue avec l'augmentation de la température. Elles oscillent tout d'abord autour de 30.6 Å de 20 à 65 °C pour ensuite diminuer aux alentours de 27.0 Å de 110 et 150 °C. Dans le cas des longueurs de corrélation, celles-ci augmentent de 231 à 288 Å (ca. 8 à 9 lamelles par domaine) entre 30 et 65 °C puis diminuent aux alentours de 50 Å (ca. 1 à 2 lamelles par domaine) de 70 et 150 °C. Ce comportement peut être attribué à l'introduction d'un anion présentant un encombrement stérique trop important,

ce qui perturbe significativement l'équilibre entre les forces coulombiennes et de van der Waals, et déstabilise l'organisation en mésophase smectique de cet A-CLIT.

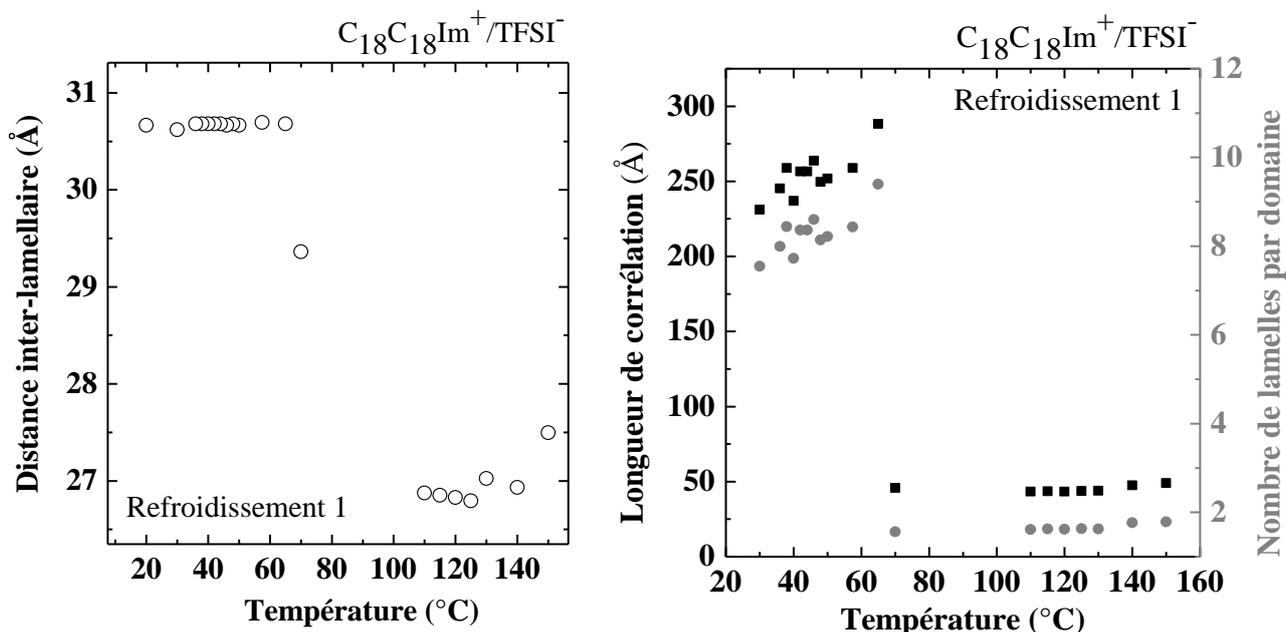


Figure 208 : Evolution des distances inter-lamellaires, du nombre de lamelles par domaine et des longueurs de corrélation des domaines en fonction de la température pour l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$.

IV.11.1.F Simulations atomiques et volumes moléculaire des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$

Les résultats de simulation atomique pour les A-CLITs du chapitre II (*résultats obtenus sur la ligne CRG BM02-D2AM@ESRF*) ont également été utilisés pour les valeurs obtenues sur la ligne de laboratoire de l'institut IRIG du CEA-Grenoble. Le Tableau 31 regroupe l'ensemble des paramètres de simulation.

Anion	T (°C)	Boxside (Å)	Paires d'ion	Volume moléculaire(Å ³)	Densité(g/ml)
Br ⁻	110	85.234	500	1 238.4	0.877
	100	84.879	500	1 223.0	0.888
	80	84.371	500	1 201.2	0.904
I ⁻	150	86.929	500	1 313.8	0.886
	140	86.727	500	1 304.6	0.892
	130	86.513	500	1 295.0	0.898
	125	86.404	500	1 290.1	0.902
	120	86.282	500	1 284.7	0.906
	110	86.033	500	1 273.6	0.914
	100	85.767	500	1 261.8	0.922
	90	85.483	500	1 249.3	0.931
	80	85.184	500	1236.2	0.942
N(CN) ₂ ⁻	110	84.746	500	1 217.3	0.873
	100	84.25	500	1 196.0	0.889

	80	84.735	500	1 216.8	0.873
	65	83.118	500	1 148.5	0.925
TFSI ⁻	80	88.828	500	1 401.8	1.012
	70	87.250	500	1 328.4	1.068
	65	86.985	500	1 316.3	1.079

Tableau 31 : Tableau regroupant les résultats de modélisation atomique des différents A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$, $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ et $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$ à différentes températures. Les valeurs obtenues pour l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/TFSI^-$ sont données à titre informatif.

Les simulations ont également permis (*cf. Chapitre II : vide supra*) le calcul des volumes moléculaires V_{mol} . Le volume moléculaire correspond au volume moyen occupé par une paire d'ions (*dans ce cas calculé à partir du volume occupé par 500 paires d'ions*). Ces valeurs, sont comparées à celles obtenues à l'aide de la formule empirique présentée au cours du Chapitre II, les valeurs pour les différents anions sont regroupées dans les Tableaux 32, 33 et 34.

A-CLIT de Br ⁻	V_{mol} par simulation (Å ³)	V_{mol} empirique (Å ³)	Erreur (%)
110	1238.0	1154.9	6.71
100	1223.0	1146.8	6.23
80	1201.0	1130.5	5.87

Tableau 32 : Evolution des distances caractéristiques d_{001} , de l'épaisseur des sous-couches ioniques (d_{ion}) ainsi que des sous-couches aliphatiques d_{ch} pour l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$ en fonction de la température.

A-CLIT de I ⁻	V_{mol} par simulation (Å ³)	V_{mol} empirique (Å ³)	Erreur (%)
150	1313.8	1272.7	3.13
140	1304.6	1264.0	3.12
130	1295.0	1255.3	3.07
125	1290.1	1250.9	3.04
120	1284.7	1246.6	2.96
110	1273.6	1237.9	2.80
100	1261.8	1229.2	2.58
90	1249.3	1220.5	2.31
80	1236.2	1211.8	1.98

Tableau 33 : Evolution des distances caractéristiques d_{001} , de l'épaisseur des sous-couches ioniques (d_{ion}) ainsi que des sous-couches aliphatiques d_{ch} pour l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ en fonction de la température.

A-CLIT de $N(CN)_2^-$	V_{mol} par simulation (Å ³)	V_{mol} empirique (Å ³)	Erreur (%)
110	1217.2	1130.4	7.13
100	1196.0	1122.5	6.15
80	1163.8	1106.6	4.92
65	1148.5	1094.7	4.68

Tableau 34 : Evolution des distances caractéristiques d_{001} , de l'épaisseur des sous-couches ioniques (d_{ion}) ainsi que des sous-couches aliphatiques d_{ch} pour l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ en fonction de la température.

Les volumes moléculaires obtenus par simulation et à l'aide de la formule empirique sont graphiquement comparés sur la **Figure 209**. Les différences calculées restent < 7%.

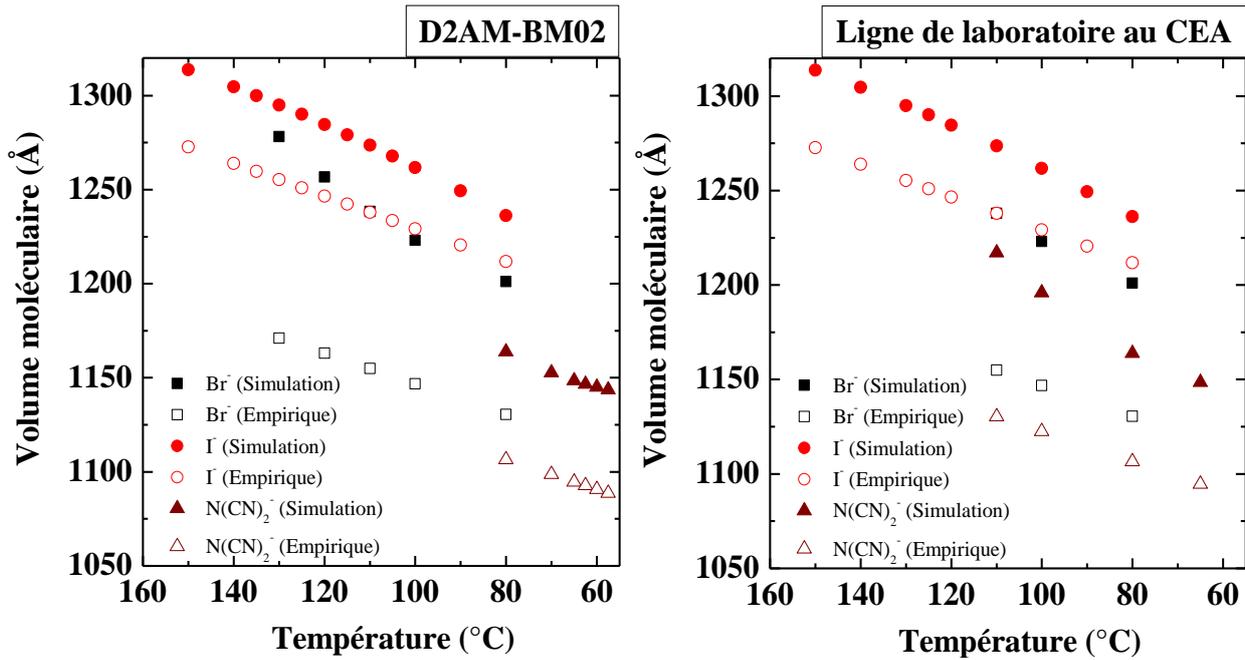


Figure 209 : Comparaison entre les valeurs simulées et issues de l’approche empirique dans le calcul du volume moléculaire sur la ligne CRG BM02-D2AM@ESRF (à gauche) et sur la ligne de laboratoire de l’institut IRIG du CEA-Grenoble (à droite) pour les A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ et $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à différentes températures.

IV.11.1.G Effet de l’anion sur l’épaisseur des sous-couches ioniques d_{ion} et du paramètre de confinement des porteurs de charge C2D des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$

La **Figure 210** présente l’évolution de l’épaisseur des sous-couches ioniques, notée d_{ion} et du paramètre de nano-confinement des anions des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ et $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ en fonction de la température. L’épaisseur des sous-couches ioniques d_{ion} varie selon la nature de l’anion dans l’ordre : $I^- > Br^- > N(CN)_2^-$. Ces valeurs montrent un confinement de l’ordre du nanomètre. En divisant l’épaisseur de sous-couches ioniques d_{ion} par le rayon anionique (*calculé par simulation COSMO, effectué par un partenaire du projet CITADEL, le Professeur. Johan JACQUEMIN*), il est possible d’en déduire un paramètre adimensionnel de nano-confinement des anions C2D. Les résultats montrent que les anions dicyanamides présentent le confinement le plus prononcé avec un nombre maximal de 2 anions pouvant théoriquement se trouver aligner selon la direction transverse à la sous-couche ionique et de 3 anions dans le cas des anions sphériques de Br^- et I^- .

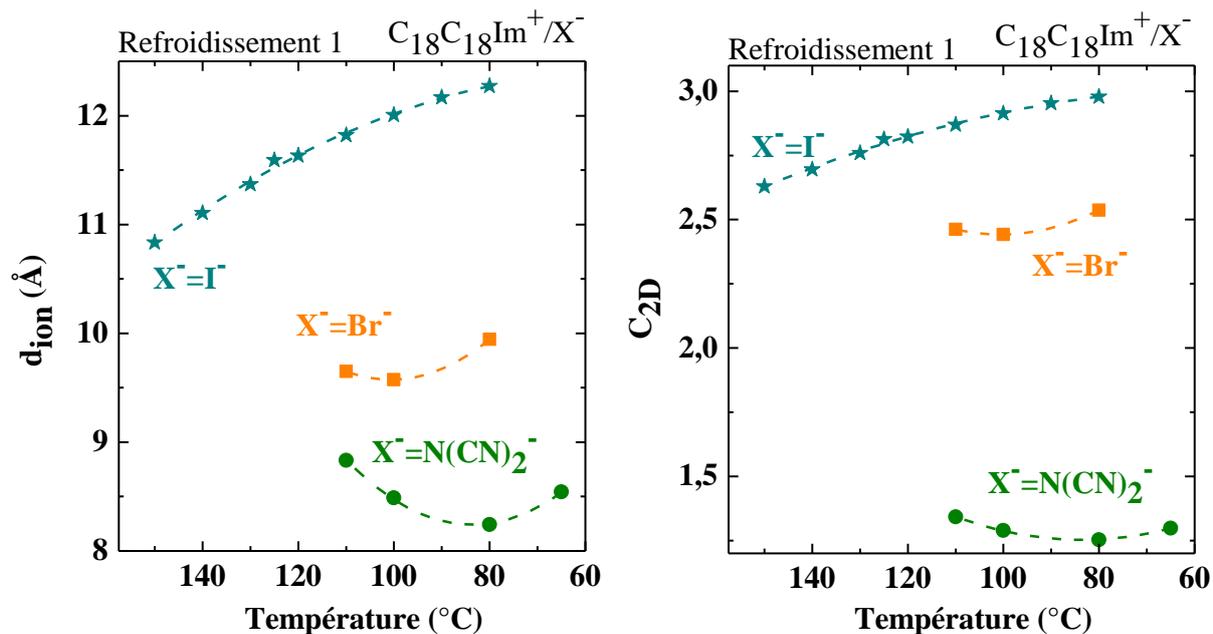


Figure 210 : Evolution des valeurs des épaisseurs des sous-couches ioniques (d_{ion}) (à gauche) et du paramètre adimensionnel de nanoconfinement anionique (à droite) pour les A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/Br^-$, $C_{18}C_{18}Im^+/I^-$ et $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ en fonction de la température.

IV. 12 Annexes sur les études du transport ionique au sein des cellules minces cristallines sur la ligne de lumière ID31

Dans cette section, les diagrammes de Nyquist des mesures de transport ionique effectuées sur la ligne de lumière ID31@ESRF (cf. Chapitre III : *vide supra*) sont présentées.

IV.12.1 Diagrammes de Nyquist de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$

A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ - Calcul des valeurs de conductivité ionique (σ) des mesures effectuées sur la ligne ID31 (présentées dans le Chapitre III : *vide supra*). Sachant que la distance inter-électrode (e) est de 0.0004 cm, la surface active (S) de 1 cm² et le taux de remplissage de la cellule CL de l'échantillon $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (φ) de 88%, la conductivité a été calculée selon la Relation Eq10. Cette relation a été appliquée dans le cadre des expériences menées sur la ligne de lumière ID31@ESRF. L'ensemble des Tableaux regroupant les paramètres extraits des diagrammes de Nyquist classés par cycle de température sont regroupés à la fin de cette sous-section IV.12.1. Dans le but d'éviter une sous-section trop longue, les diagrammes de Nyquist lors du second chauffage ne seront pas présentés, cependant les valeurs extraites des ajustements sont présentées sous forme de Tableau à la fin de cette sous-section IV.12.1.

L'ensemble des diagrammes de Nyquist de cet A-CLIT ont été modélisés à l'aide du circuit équivalent composé d'une résistance (des câbles, du setup) R_1 , en série avec une résistance R_2 (mésophase SmA) en parallèle avec un élément CPE_2 (Figure 211).

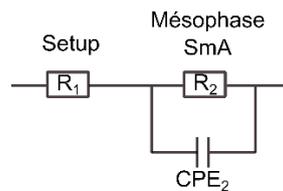


Figure 211 : Illustration synoptique du circuit électrique équivalent ayant servi à l'ajustement des données.

Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (Chauffage 1. 0T). Les Figures présentent les diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ lors de la première montée en température sur différentes plages de valeurs du couple ($Re(Z)$; $-Im(Z)$) et le circuit électrique équivalent ayant servi à l'ajustement des données.

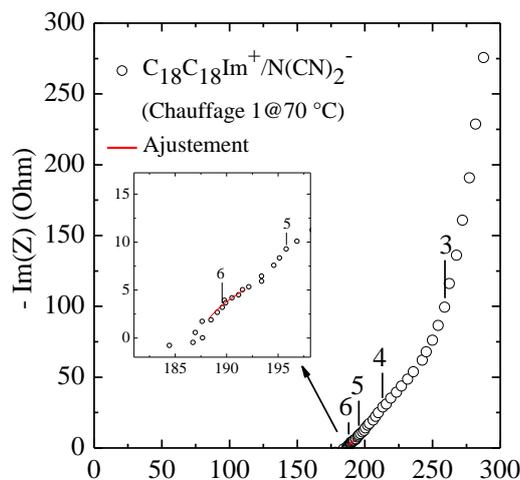


Figure 212 : Diagramme de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 70 °C lors de la première montée en température (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple ($Re(Z)$; $-Im(Z)$) et ajustement des données (ligne en trait plein rouge). Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

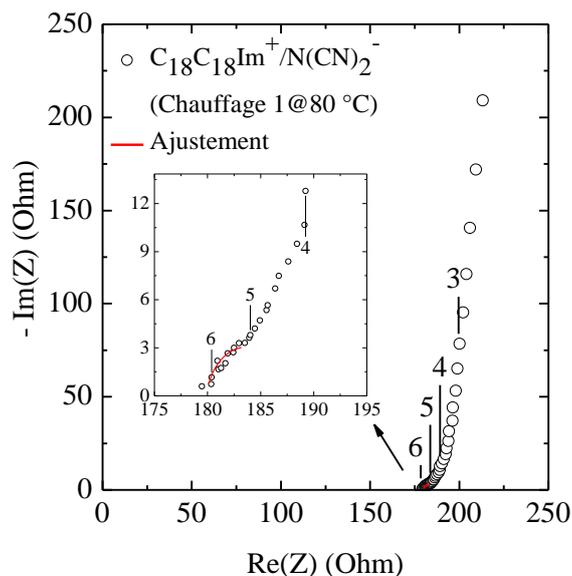


Figure 213 : Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 80 °C lors de la première montée en température (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple ($Re(Z)$; $-Im(Z)$) et ajustement des données (ligne en trait plein rouge). Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

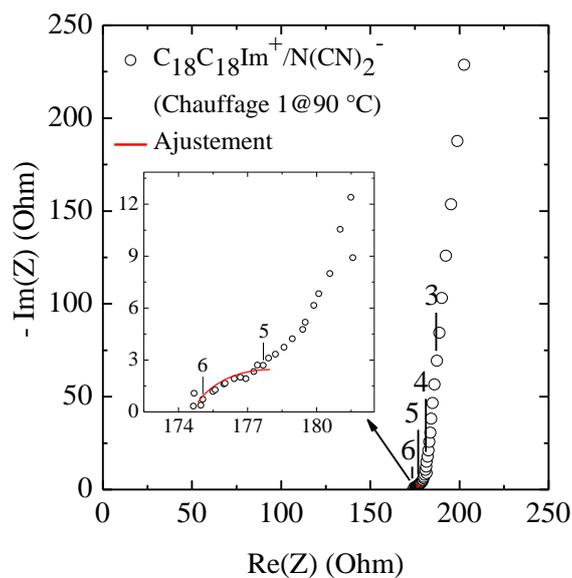


Figure 214 : Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 90 °C lors de la première montée en température (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple ($Re(Z)$; $-Im(Z)$) et ajustement des données (ligne en trait plein rouge). Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

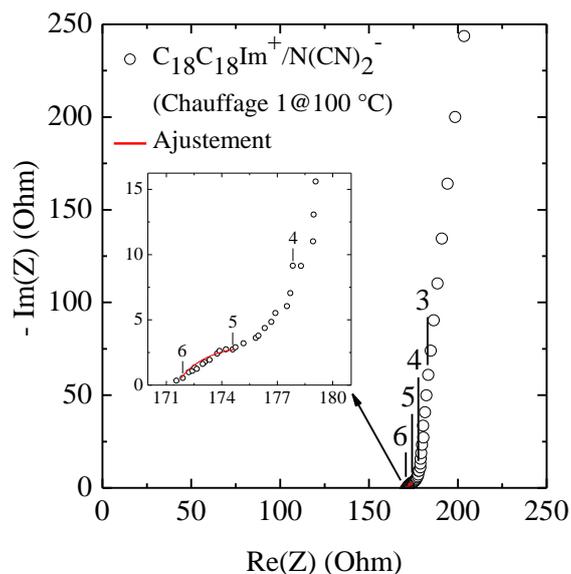


Figure 215 : Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 100 °C lors de la première montée en température (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (ligne en trait plein rouge). Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

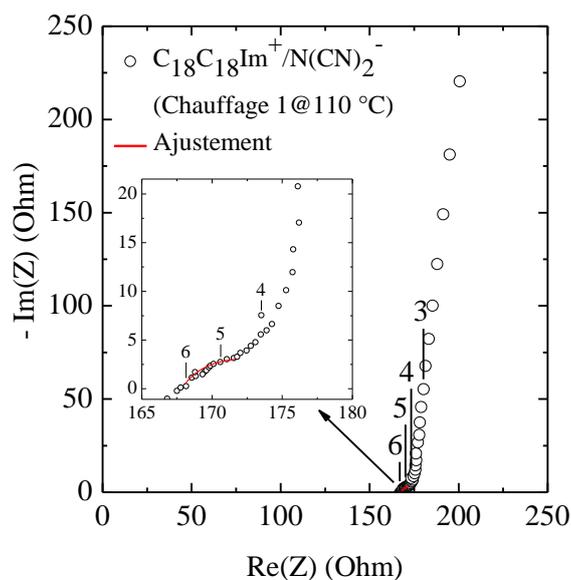


Figure 216 : Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 110 °C lors de la première montée en température (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (ligne en trait plein rouge). Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

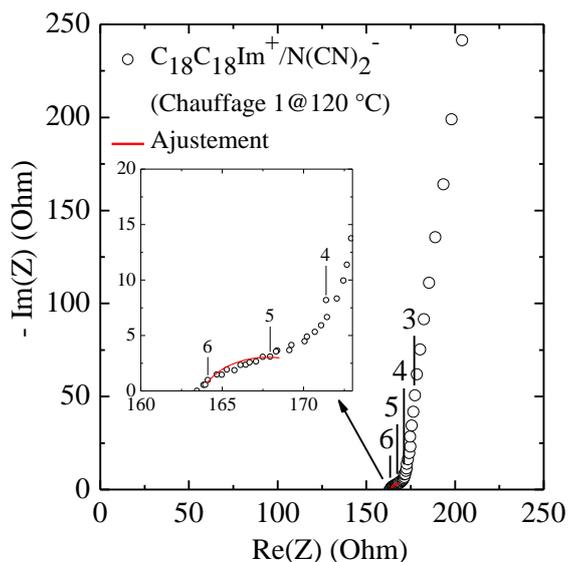


Figure 217 : Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 120 °C lors de la première montée en température (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (ligne en trait plein rouge). Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

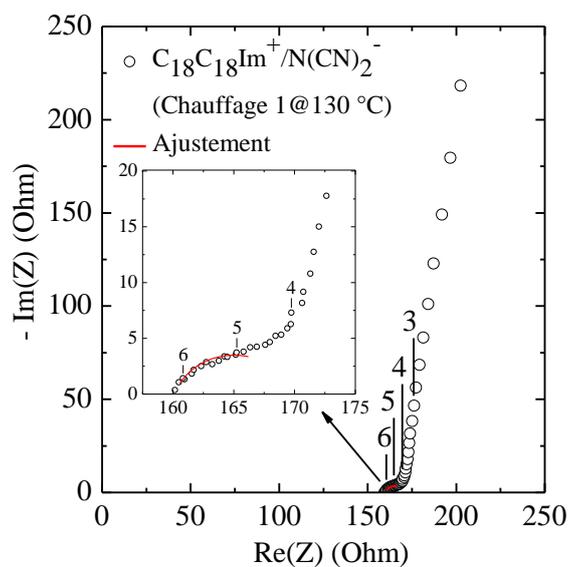


Figure 218 : Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 130 °C lors de la première montée en température (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (ligne en trait plein rouge). Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

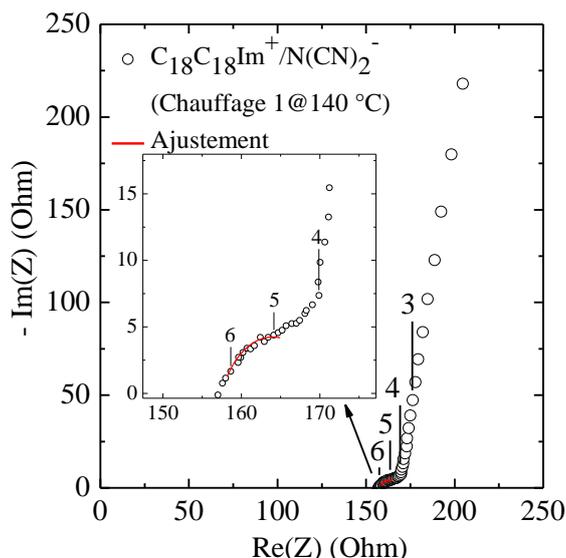


Figure 219 : Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 140 °C lors de la première montée en température (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (ligne en trait plein rouge). Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (Refroidissement 1. 1T). La Figures présentent les diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ avec application progressive d'un champ magnétique de 1T lors du premier refroidissement sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et le circuit électrique équivalent ayant servi à l'ajustement des données.

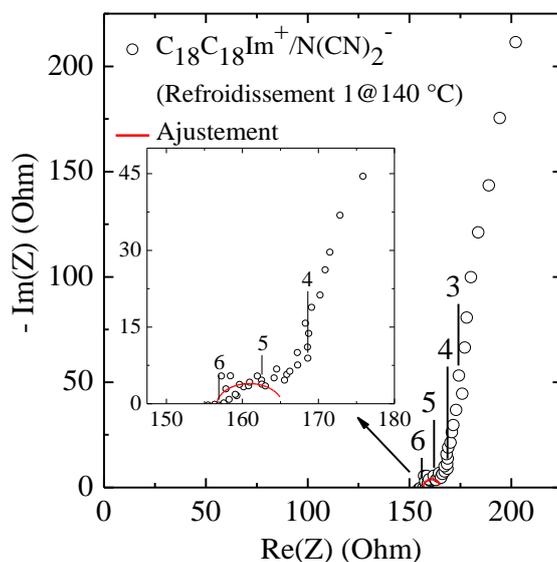


Figure 220 : Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 140 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T) (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (ligne en trait plein rouge). Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

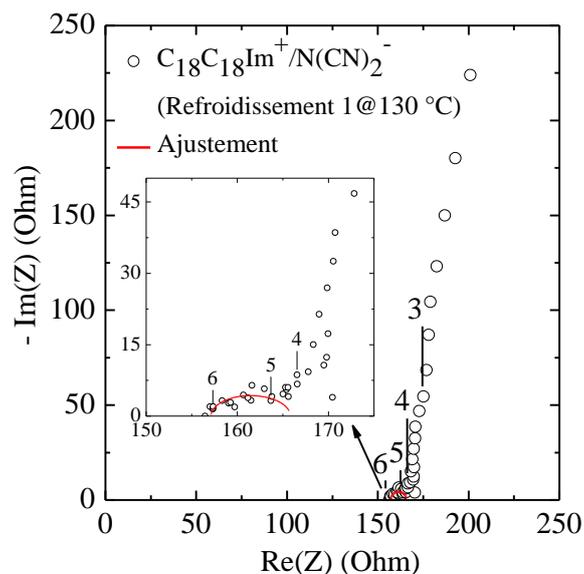


Figure 221 : Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 130 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T) (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple ($Re(Z)$; $-Im(Z)$) et ajustement des données (ligne en trait plein rouge). Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

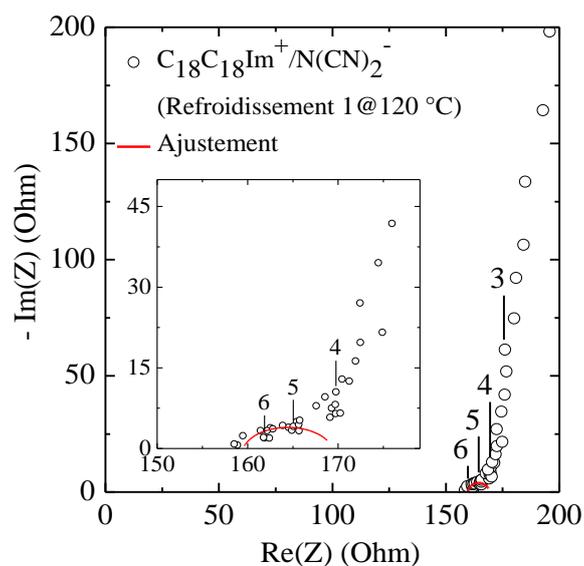


Figure 222 : Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 120 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T) (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple ($Re(Z)$; $-Im(Z)$) et ajustement des données (ligne en trait plein rouge). Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

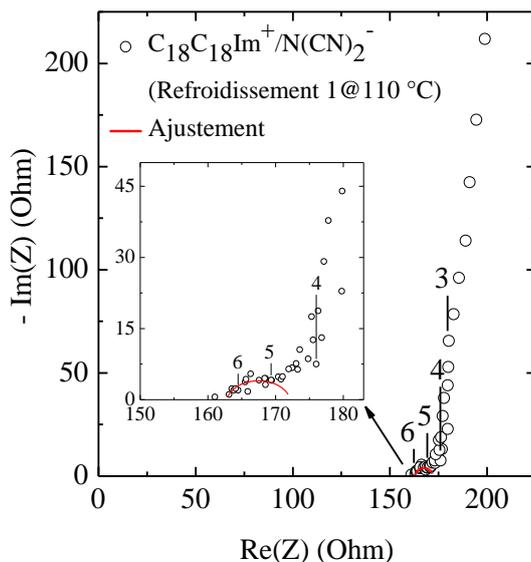


Figure 223 : Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 110 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T) (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (ligne en trait rouge). Le diagramme inséré n'est pas représenté selon un repère orthonormé afin de permettre une meilleure visualisation des points expérimentaux à haute fréquence. Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

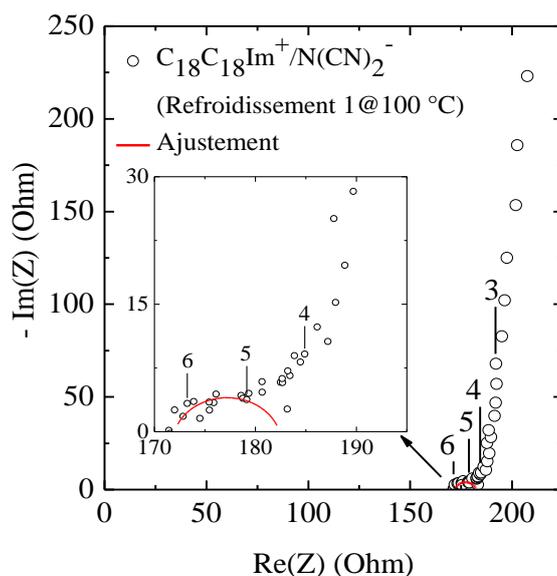


Figure 224 : Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 100 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T) (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (ligne en trait rouge). Le diagramme inséré n'est pas représenté selon un repère orthonormé afin de permettre une meilleure visualisation des points expérimentaux à haute fréquence. Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

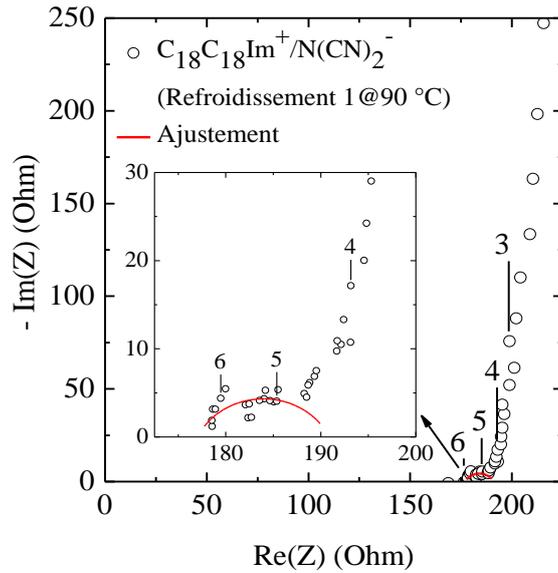


Figure 225 : Diagrammes de Nyquist de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 90 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T) (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (ligne en trait plein rouge). Le diagramme inséré n'est pas représenté selon un repère orthonormé afin de permettre une meilleure visualisation des points expérimentaux à haute fréquence. Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

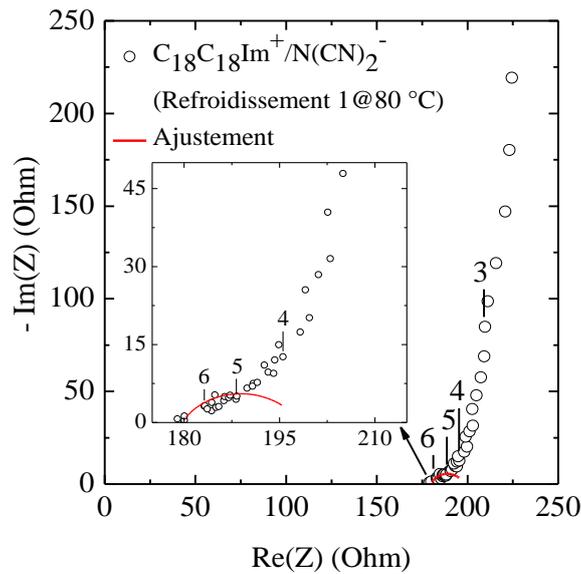


Figure 226 : Diagrammes de Nyquist de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 80 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T) (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (ligne en trait plein rouge). Le diagramme inséré n'est pas représenté selon un repère orthonormé afin de permettre une meilleure visualisation des points expérimentaux à haute fréquence. Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

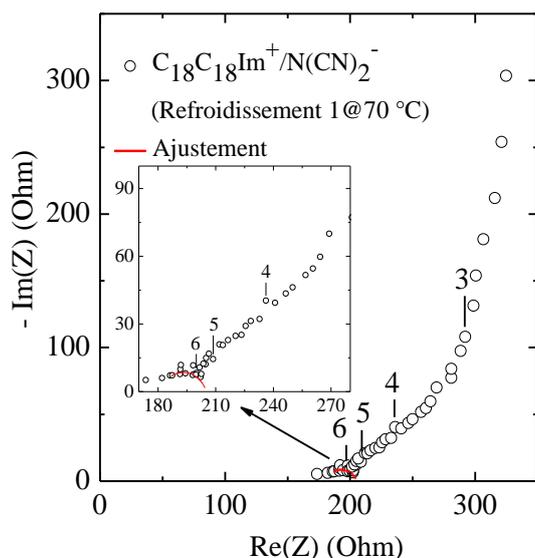


Figure 227 : Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 70 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T) (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (ligne en trait rouge). Le diagramme inséré n'est pas représenté selon un repère orthonormé afin de permettre une meilleure visualisation des points expérimentaux à haute fréquence. Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (Refroidissement 2@. 0T). Les Figures présentent les diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ sans application de champ magnétique lors du second refroidissement sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) ainsi que le circuit électrique équivalent ayant servi à l'ajustement des données.

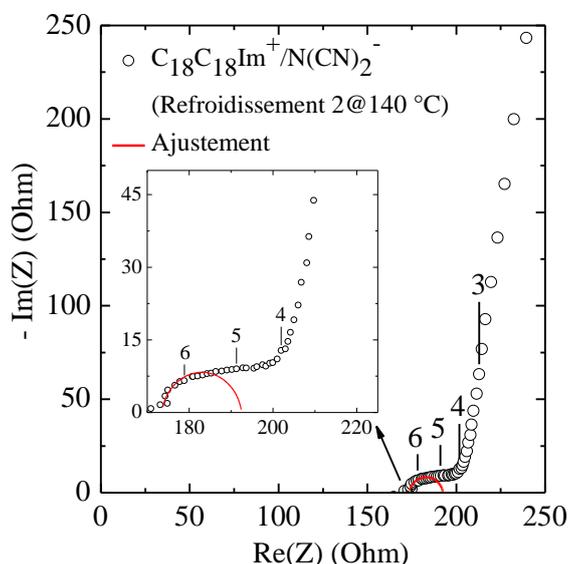


Figure 228 : Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 140 °C lors du second refroidissement sans champ magnétique (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (ligne en trait rouge). Le diagramme inséré n'est pas représenté selon un repère orthonormé afin de permettre une meilleure visualisation des points expérimentaux à haute fréquence. Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

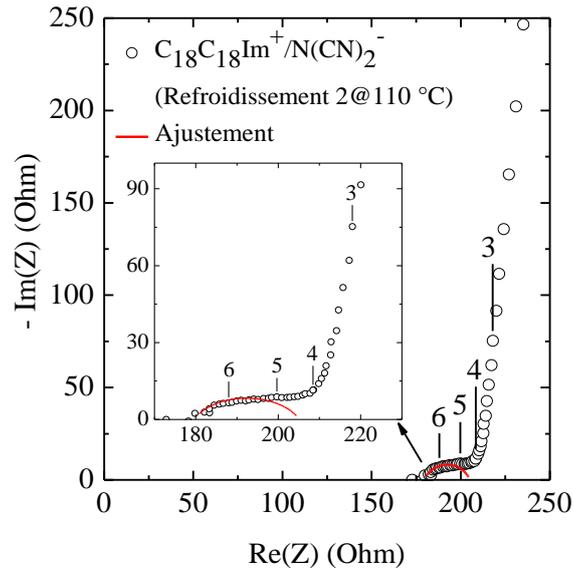


Figure 231 : Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 110 °C lors du second refroidissement sans champ magnétique (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (ligne en trait plein rouge). Le diagramme inséré n'est pas représenté selon un repère orthonormé afin de permettre une meilleure visualisation des points expérimentaux à haute fréquence. Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

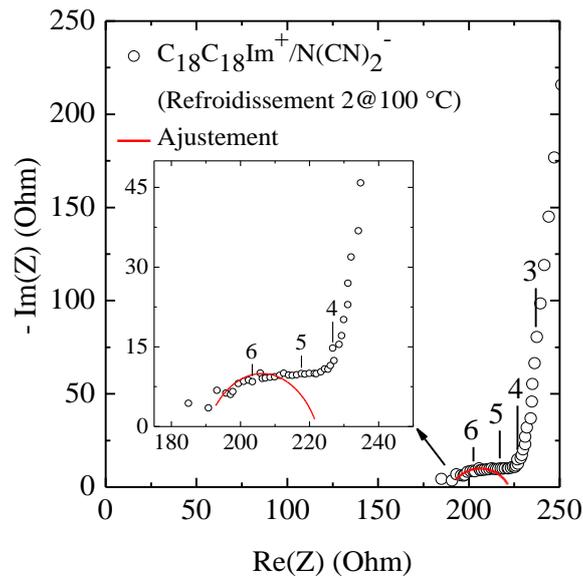


Figure 232 : Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 100 °C lors du second refroidissement sans champ magnétique (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (ligne en trait plein rouge). Le diagramme inséré n'est pas représenté selon un repère orthonormé afin de permettre une meilleure visualisation des points expérimentaux à haute fréquence. Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

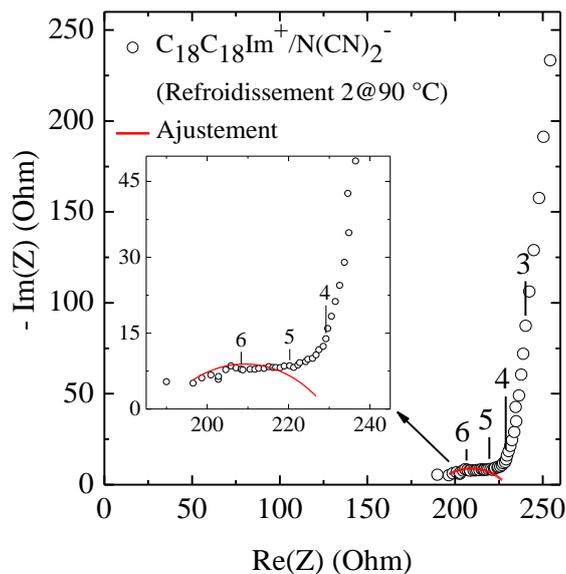


Figure 233 : Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 90 °C lors du second refroidissement sans champ magnétique (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (ligne en trait plein rouge). Le diagramme inséré n'est pas représenté selon un repère orthonormé afin de permettre une meilleure visualisation des points expérimentaux à haute fréquence. Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

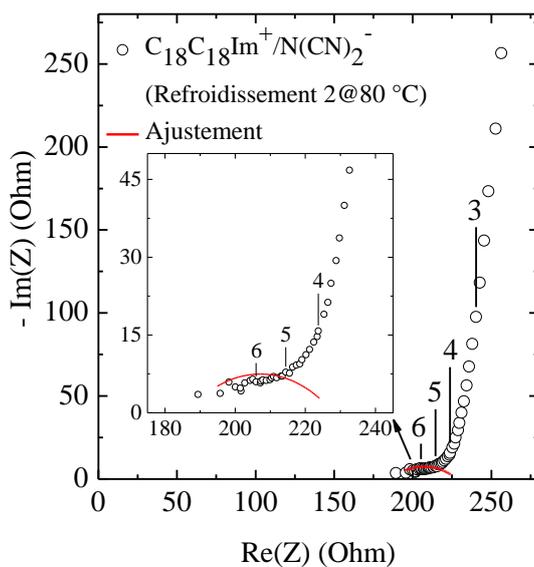


Figure 234 : Diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ à 80 °C lors du second refroidissement sans champ magnétique (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (ligne en trait plein rouge). Le diagramme inséré n'est pas représenté selon un repère orthonormé afin de permettre une meilleure visualisation des points expérimentaux à haute fréquence. Les chiffres (en noir) au-dessus des diagrammes de Nyquist représentent les décades en fréquence.

Tableaux des paramètres extraits des diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ regroupés par cycle de température. Les Tableaux 35, 36, 37 et 38 regroupent l'ensemble des valeurs extraites des diagrammes de Nyquist du A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ lors du premier chauffage, le premier refroidissement, le second chauffage et le second refroidissement, respectivement.

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₂ (Ohm)	Capacité (F)	n ₂	Conductivité σ_2 (mS.cm ⁻¹)
70	187.00	21.10	3.94·10 ⁻⁶	0.70	2.15·10 ⁻²
80	179.90	7.39	7.22·10 ⁻⁷	0.88	6.15·10 ⁻²
90	174.60	6.67	3.10·10 ⁻⁶	0.81	6.81·10 ⁻²
100	171.60	7.90	4.40·10 ⁻⁶	0.79	5.76·10 ⁻²
110	167.90	8.38	3.93·10 ⁻⁶	0.80	5.42·10 ⁻²
120	163.80	8.07	2.00·10 ⁻⁶	0.82	5.63·10 ⁻²
130	160.10	9.79	2.30·10 ⁻⁶	0.79	4.64·10 ⁻²
140	157.50	12.99	3.83·10 ⁻⁶	0.74	3.50·10 ⁻²

Tableau 35 : Tableau récapitulatif des données extraites des diagrammes de Nyquist des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ lors du premier cycle de chauffage (sans application de champ magnétique).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ_3 (mS.cm ⁻¹)
140	156.60	8.66	3.65·10 ⁻⁷	0.92	5.25·10 ⁻²
130	157.10	8.73	1.75·10 ⁻⁷	0.97	5.21·10 ⁻²
120	159.50	9.90	6.00·10 ⁻⁷	0.87	4.59·10 ⁻²
110	162.80	9.37	1.73·10 ⁻⁷	0.95	4.85·10 ⁻²
100	172.00	10.38	3.87·10 ⁻⁷	0.86	4.38·10 ⁻²
90	177.00	13.91	6.88·10 ⁻⁶	0.66	3.27·10 ⁻²
80	179.70	18.46	2.88·10 ⁻⁵	0.57	2.46·10 ⁻²
70	181.00	24.09	9.61·10 ⁻⁸	0.81	1.89·10 ⁻²
60	186.40	70.50	5.09·10 ⁻⁹	0.93	6.45·10 ⁻³
50	187.90	660.30	2.76·10 ⁻⁸	0.82	6.88·10 ⁻⁴

Tableau 36 : Tableau récapitulatif des données extraites des diagrammes de Nyquist des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ lors du premier cycle de refroidissement (avec application de champ magnétique à 1T).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ_3 (mS.cm ⁻¹)
50	190.50	554.30	2.11·10 ⁻⁸	0.83	8.20·10 ⁻⁴
60	182.90	82.81	5.63·10 ⁻⁸	0.78	5.49·10 ⁻³
70	190.70	30.20	3.43·10 ⁻⁸	0.83	1.51·10 ⁻²
80	185.30	14.33	1.37·10 ⁻⁶	0.78	3.17·10 ⁻²
90	183.90	19.97	9.42·10 ⁻⁶	0.62	2.28·10 ⁻²
100	183.00	14.42	1.07·10 ⁻⁷	0.89	3.15·10 ⁻²
110	174.80	16.66	6.87·10 ⁻⁷	0.78	2.73·10 ⁻²
120	179.60	19.42	1.48·10 ⁻⁷	0.87	2.34·10 ⁻²
130	178.90	20.00	5.86·10 ⁻⁸	0.91	2.27·10 ⁻²
140	174.80	20.79	5.19·10 ⁻⁷	0.80	2.19·10 ⁻²

Tableau 37 : Tableau récapitulatif des données extraites des diagrammes de Nyquist des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ lors du second cycle de chauffage (avec application de champ magnétique à 1T).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)
140	173.50	19.00	8.69·10 ⁻⁸	0.92	2.39·10 ⁻²
130	174.90	21.96	2.06·10 ⁻⁷	0.86	2.07·10 ⁻²
120	174.80	21.98	4.32·10 ⁻⁷	0.81	2.07·10 ⁻²
110	179.60	25.56	9.23·10 ⁻⁷	0.73	1.78·10 ⁻²
100	190.20	32.04	7.36·10 ⁻⁷	0.71	1.42·10 ⁻²
90	189.10	40.27	7.71·10 ⁻⁶	0.53	1.13·10 ⁻²
80	186.30	41.67	3.54·10 ⁻⁵	0.44	1.09·10 ⁻²
70	192.70	3.20·10 ¹	1.28·10 ⁻⁷	7.47·10 ⁻¹	1.42·10 ⁻²
60	193.70	6.86·10 ¹	4.53·10 ⁻⁸	7.70·10 ⁻¹	6.63·10 ⁻³
50	191.60	3.90·10 ²	2.65·10 ⁻⁸	8.15·10 ⁻¹	1.17·10 ⁻³
37.5	219.90	4.18·10 ⁴	3.70·10 ⁻⁹	9.06·10 ⁻¹	1.09·10 ⁻⁵
30	221.00	2.96·10 ⁵	2.67·10 ⁻⁹	9.20·10 ⁻¹	1.54·10 ⁻⁶

Tableau 38 : Tableau récapitulatif des données extraites des diagrammes de Nyquist des A-CLITs C₁₈C₁₈Im⁺/N(CN)₂⁻ lors du second cycle de refroidissement (sans application de champ magnétique).

IV.12.2 Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺

C-CLIT DHP⁻/K⁺ - Calcul des valeurs de conductivité ionique (σ) obtenues lors des mesures effectuées sur la ligne ID31 (présentées dans le Chapitre III). Sachant que la distance inter-électrode (e) est de 0.0004 cm, la surface active (S) de 1 cm² et le taux de remplissage de la cellule CL de l'échantillon DHP⁻/K⁺ (Φ) de 68.2%, la conductivité a été calculée selon la relation Eq10. Cette relation a été appliquée dans le cadre des expériences menées sur la ligne de lumière ID31 de l'ESRF à Grenoble. L'ensemble des Tableaux regroupant les paramètres extraits des diagrammes de Nyquist classés par cycle de température sont regroupés à la fin de cette sous-section IV.12.2. A partir de 130 °C lors du premier chauffage, le circuit équivalent présenté dans la **Figure 239** a également servi à la modélisation du comportement électrochimique des mesures suivantes (de 130 à 150 °C lors du premier chauffage, du premier refroidissement, du second chauffage et lors du second refroidissement).

Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ (Chauffage 1, 0T). Les diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ lors de la première montée en température sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et le circuit électrique équivalent ayant servi à l'ajustement des données sont présentées dans cette sous-section. Les regroupent les données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent lors de la première montée en température.

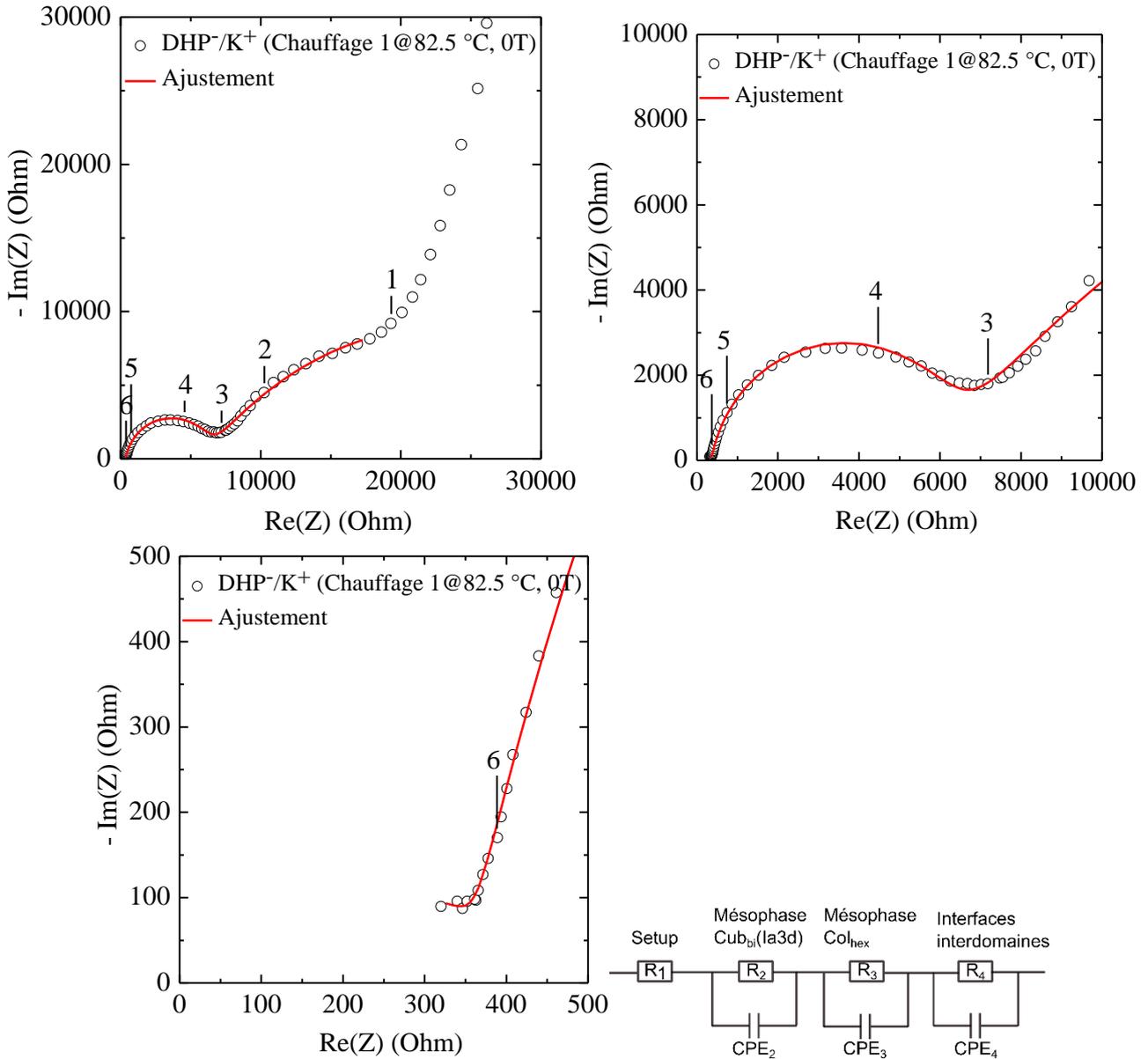


Figure 235 : Diagrammes de Nyquist pour le C-CLIT DHP-/K⁺ à 82.5 °C lors de la première montée en température (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et le circuit électrique équivalent ayant servi à l’ajustement des données (ligne en trait plein rouge).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₂ (Ohm)	Capacité (F)	n ₂	Conductivité σ ₂ (mS.cm ⁻¹)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
82.5	181.6	164.2	6.36·10 ⁻¹¹	1	3.57·10 ⁻³	5765	4.64·10 ⁻⁹	0.91	1.02·10 ⁻⁴	35682	2.97·10 ⁻⁶	0.60	1.64·10 ⁻⁵

Tableau 39 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP-/K⁺ à 82.5 °C lors de la première montée en température.

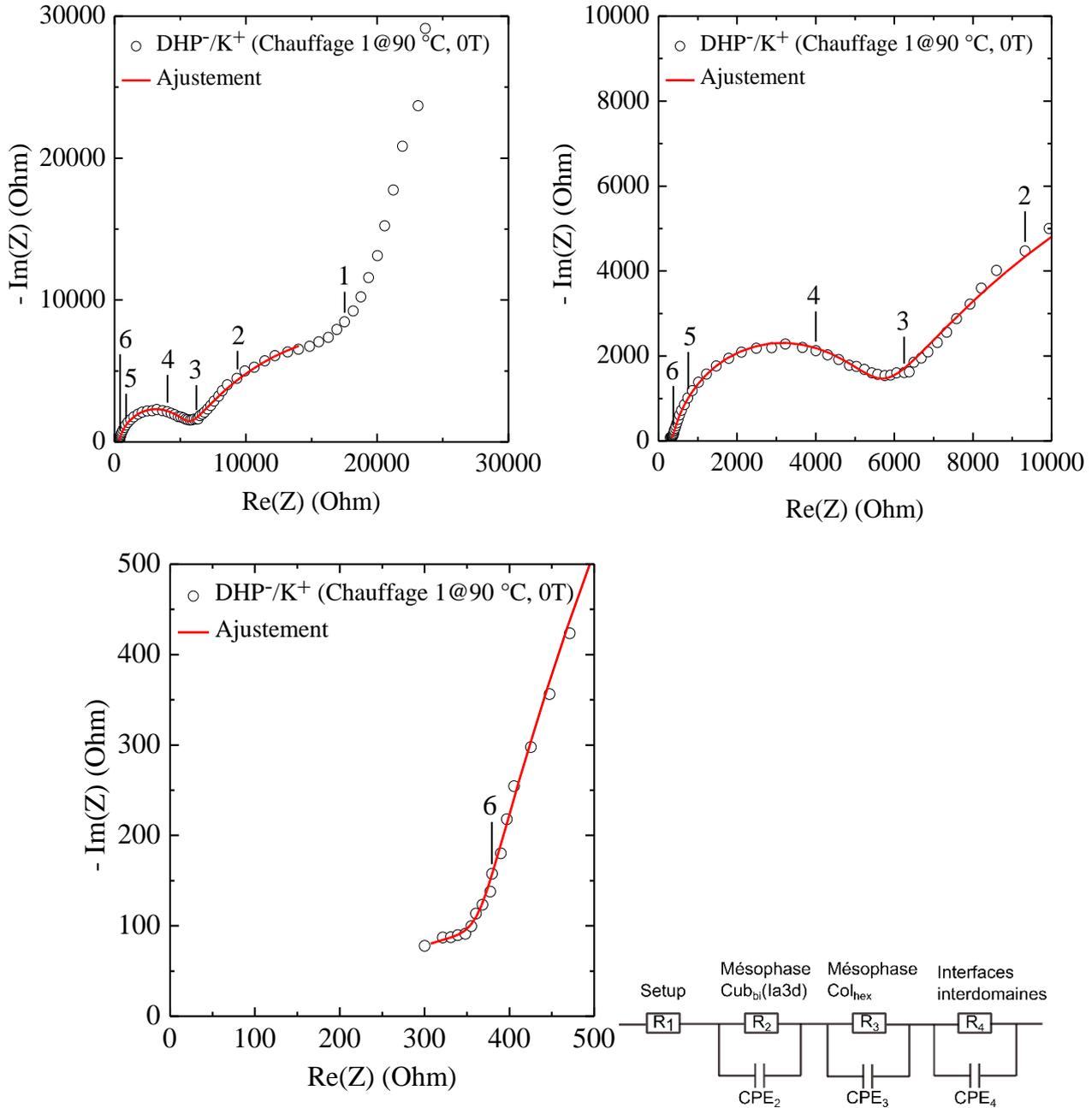


Figure 236 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 90 °C lors de la première montée en température (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et le circuit électrique équivalent ayant servi à l'ajustement des données (ligne en trait plein rouge).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₂ (Ohm)	Capacité (F)	n ₂	Conductivité σ ₂ (mS.cm ⁻¹)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
90	243.8	102.4	2.02·10 ⁻¹⁰	1.00	5.73·10 ⁻³	4938	5.97·10 ⁻⁹	0.89	1.19·10 ⁻⁴	28275	2.49·10 ⁻⁶	0.63	2.07·10 ⁻⁵

Tableau 40 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 90 °C lors de la première montée en température.

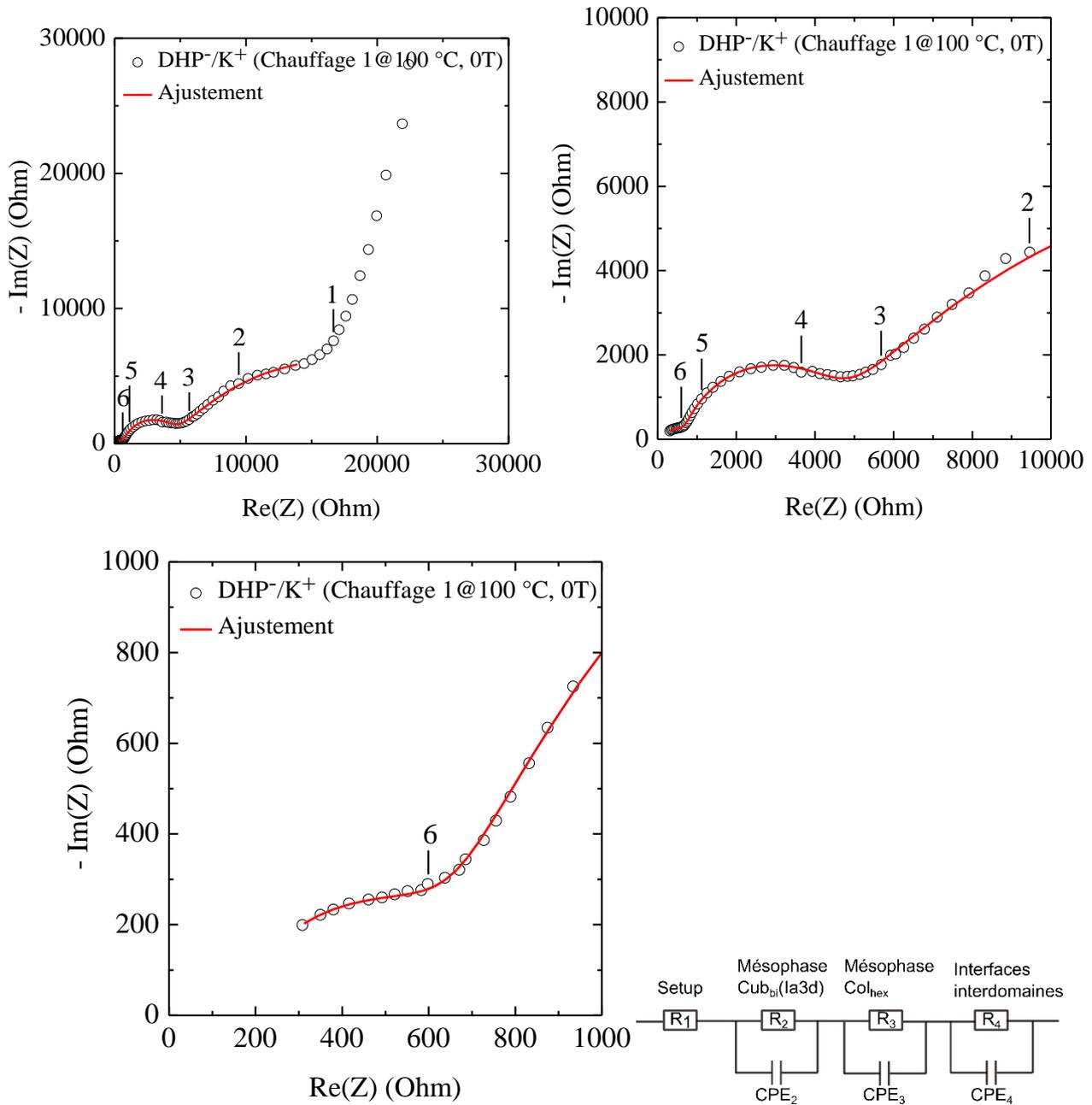


Figure 237 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 100 °C lors de la première montée en température (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et le circuit électrique équivalent ayant servi à l'ajustement des données (ligne en trait plein rouge).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₂ (Ohm)	Capacité (F)	n ₂	Conductivité σ ₂ (mS.cm ⁻¹)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
100	159.2	459.4	1.03·10 ⁻⁹	0.86	1.28·10 ⁻³	3645	1.05·10 ⁻⁸	0.86	1.61·10 ⁻⁴	25591	3.01·10 ⁻⁶	0.57	2.29·10 ⁻⁵

Tableau 41 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 100 °C lors de la première montée en température.

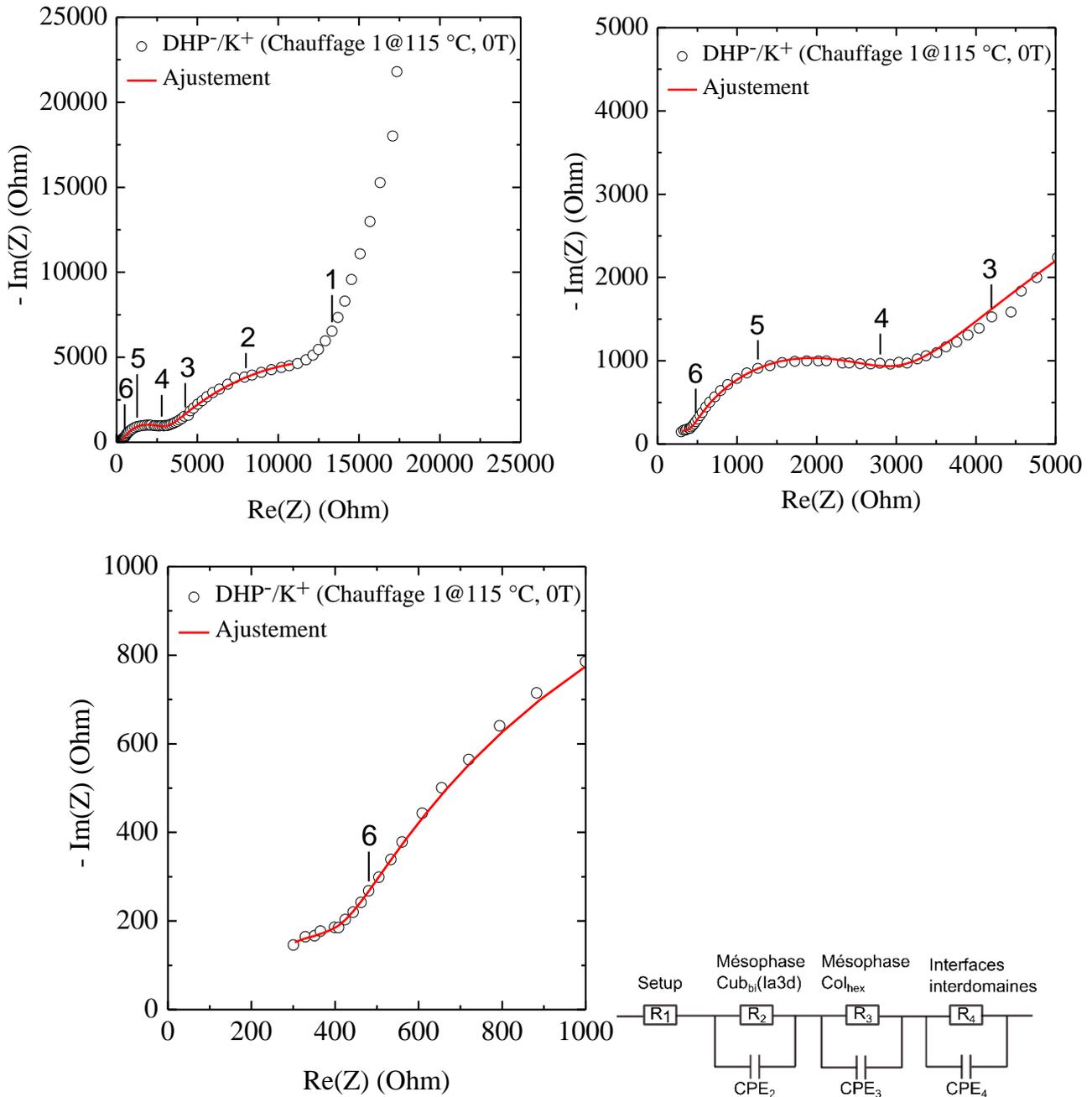


Figure 238 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 115 °C lors de la première montée en température (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et le circuit électrique équivalent ayant servi à l’ajustement des données (ligne en trait plein rouge).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₂ (Ohm)	Capacité (F)	n ₂	Conductivité σ ₂ (mS.cm ⁻¹)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
115	180.6	178.5	1.23·10 ⁻¹⁰	1.00	3.29·10 ⁻³	2331	1.84·10 ⁻⁸	0.79	2.52·10 ⁻⁴	20811	3.54·10 ⁻⁶	0.55	2.82·10 ⁻⁵

Tableau 42 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 115 °C lors de la première montée en température.

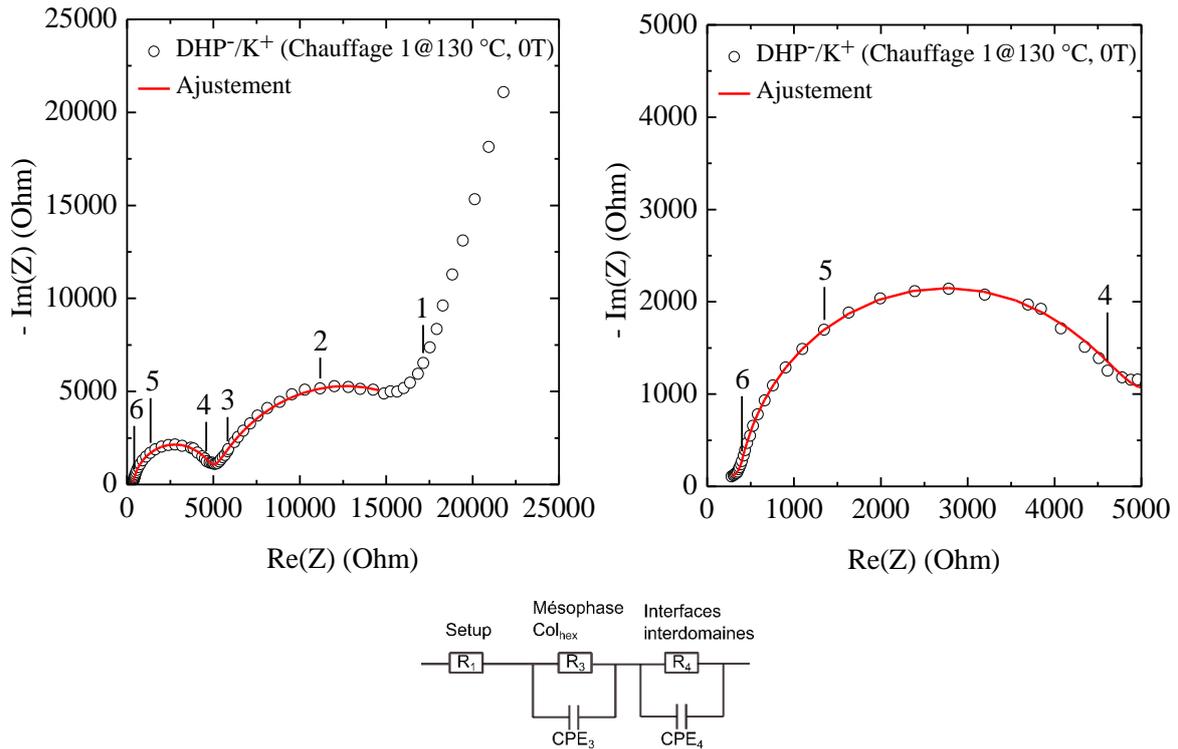


Figure 239 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 130 °C lors de la première montée en température (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et le circuit électrique équivalent ayant servi à l’ajustement des données (lignes en trait plein rouges).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
130	226.8	4501	1.60·10 ⁻⁹	0.94	1.30·10 ⁻⁴	15621	6.42·10 ⁻⁷	0.76	3.75·10 ⁻⁵

Tableau 43 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 130 °C lors de la première montée en température

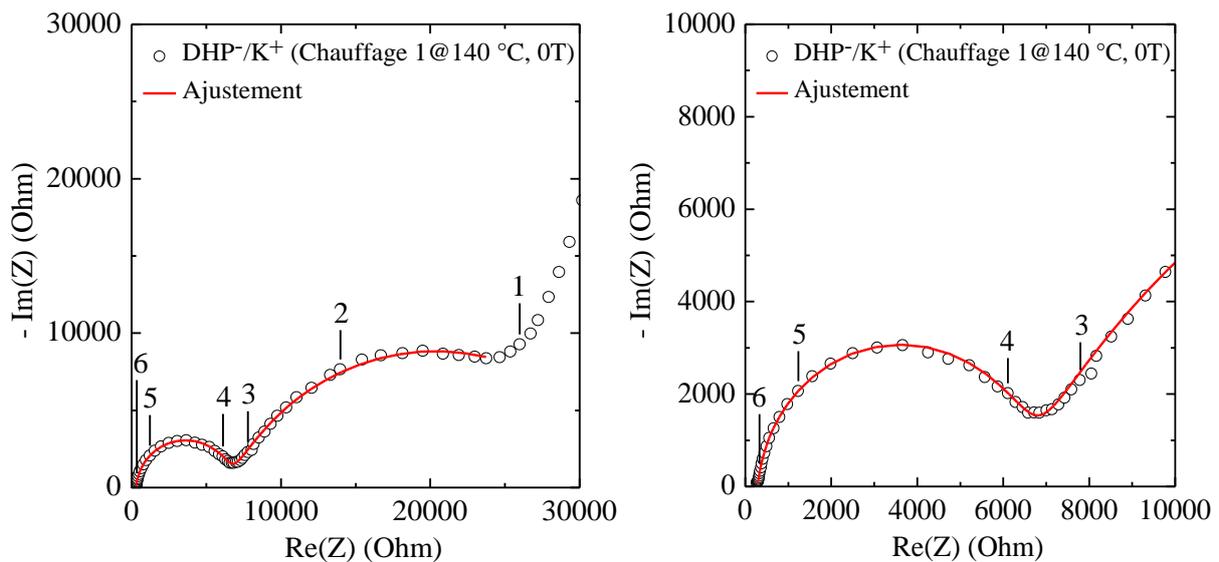


Figure 240 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 140 °C lors de la première montée en température (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (lignes en trait plein rouges).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
140	230.5	6169	1.10·10 ⁻⁹	0.96	9.51·10 ⁻⁵	27813	6.97·10 ⁻⁷	0.72	2.11·10 ⁻⁵

Tableau 44 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 140 °C lors de la première montée en température

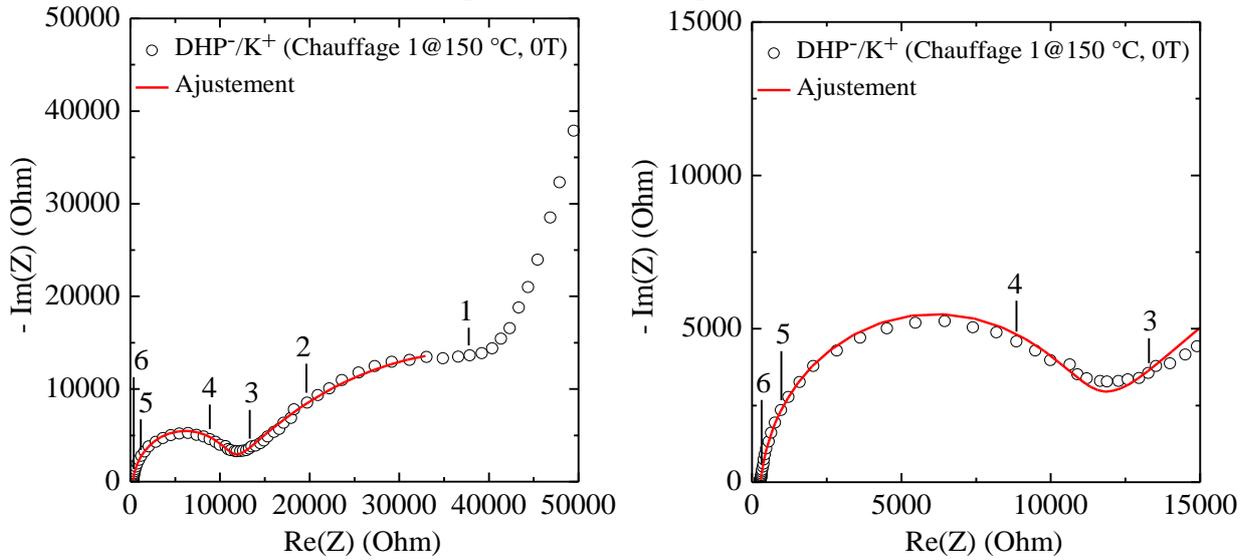


Figure 241 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 150 °C lors de la première montée en température (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (lignes en trait plein rouges).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
150	220.2	10199	8.85 · 10 ⁻¹⁰	0.98	5.75 · 10 ⁻⁵	56866	1.55 · 10 ⁻⁶	0.58	1.03 · 10 ⁻⁵

Tableau 45 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 140 °C lors de la première montée en température

Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ (Refroidissement 1, 1T). Les Figures présentent les diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 150 °C avec application progressive d'un champ magnétique de 1T lors du premier refroidissement sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et le circuit électrique équivalent ayant servi à l'ajustement des données. Les Tableaux regroupent les données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent.

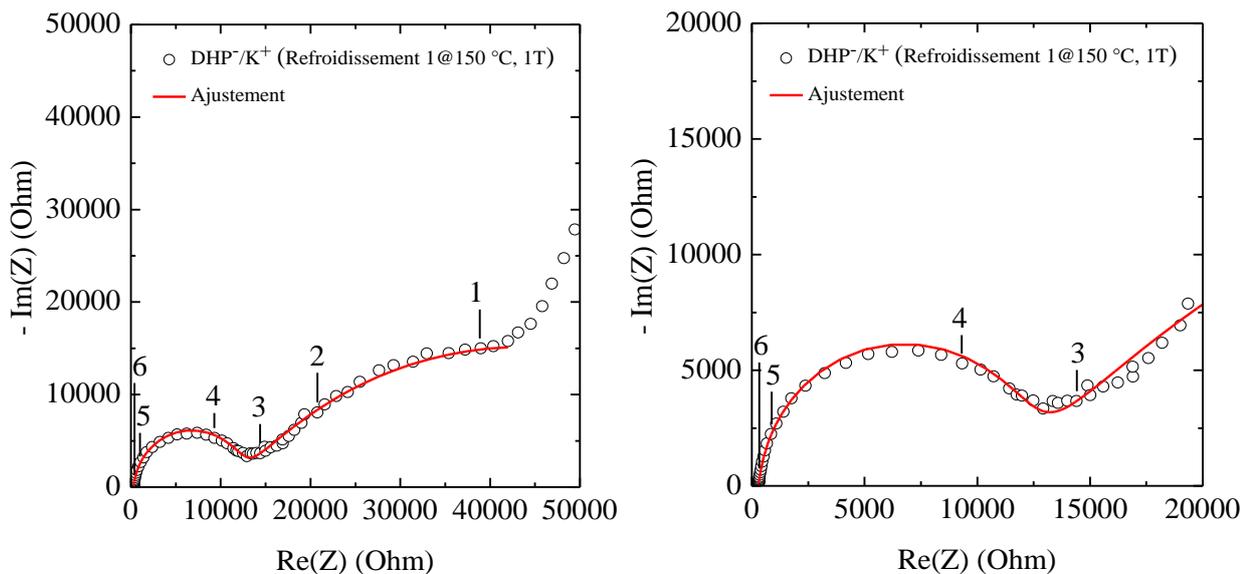


Figure 242 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 150 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T) (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (lignes en trait plein rouges).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
150	192.9	11282	8.59E-10	0.99	5.20·10 ⁻⁵	64133	1.85·10 ⁻⁶	0.56	9.15·10 ⁻⁶

Tableau 46 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP/K⁺ à 150 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T).

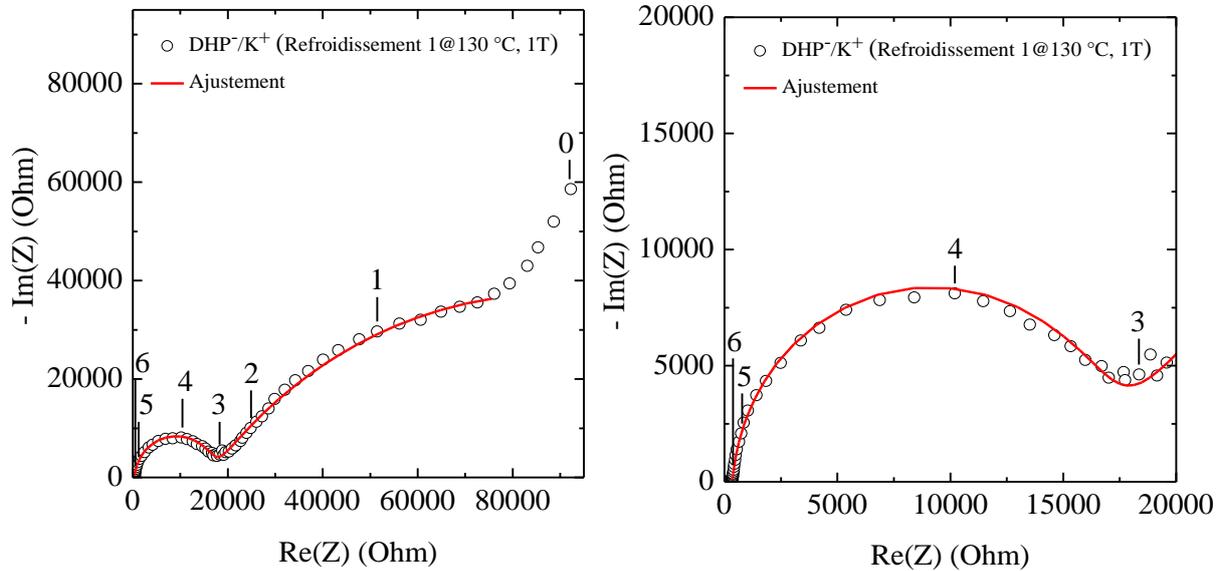


Figure 243 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP/K⁺ à 130 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T) (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (lignes en trait plein rouges).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
130	211.2	15879	9.90 10 ⁻¹⁰	0.98	3.69·10 ⁻⁵	148580	1.41·10 ⁻⁶	0.60	3.95·10 ⁻⁶

Tableau 47 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP/K⁺ à 130 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T).

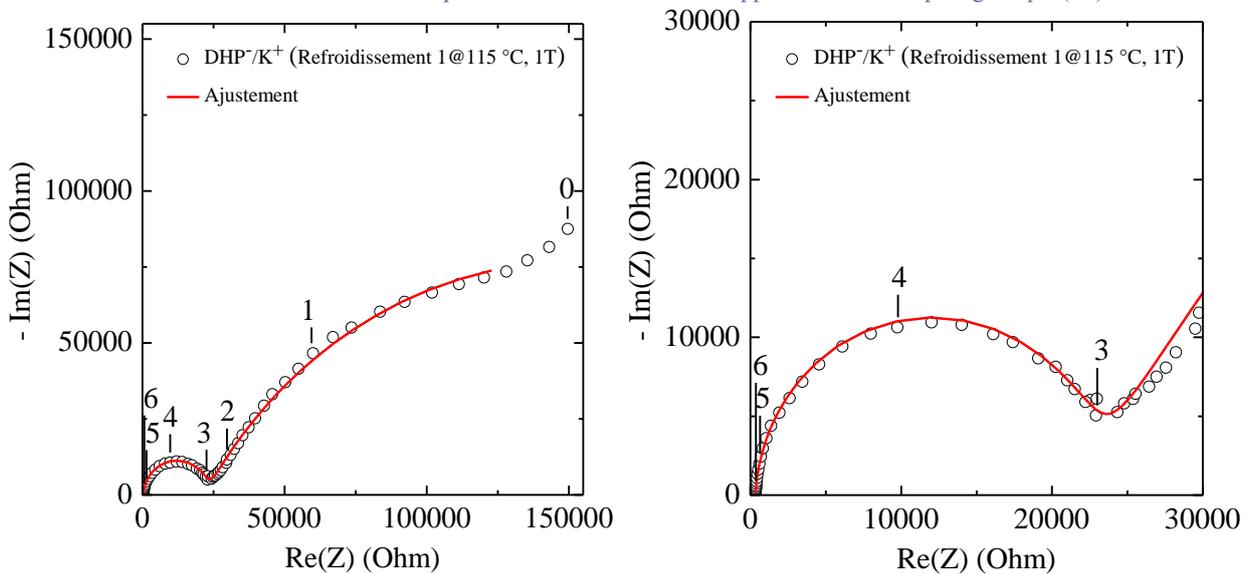


Figure 244 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP/K⁺ à 115 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T) (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (lignes en trait plein rouges).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
115 (1T)	213,8	21823	1.01·10 ⁻⁹	0.98	2.69·10 ⁻⁵	262060	8.88·10 ⁻⁷	0.68	2.24·10 ⁻⁶

Tableau 48 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP/K⁺ à 115 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T).

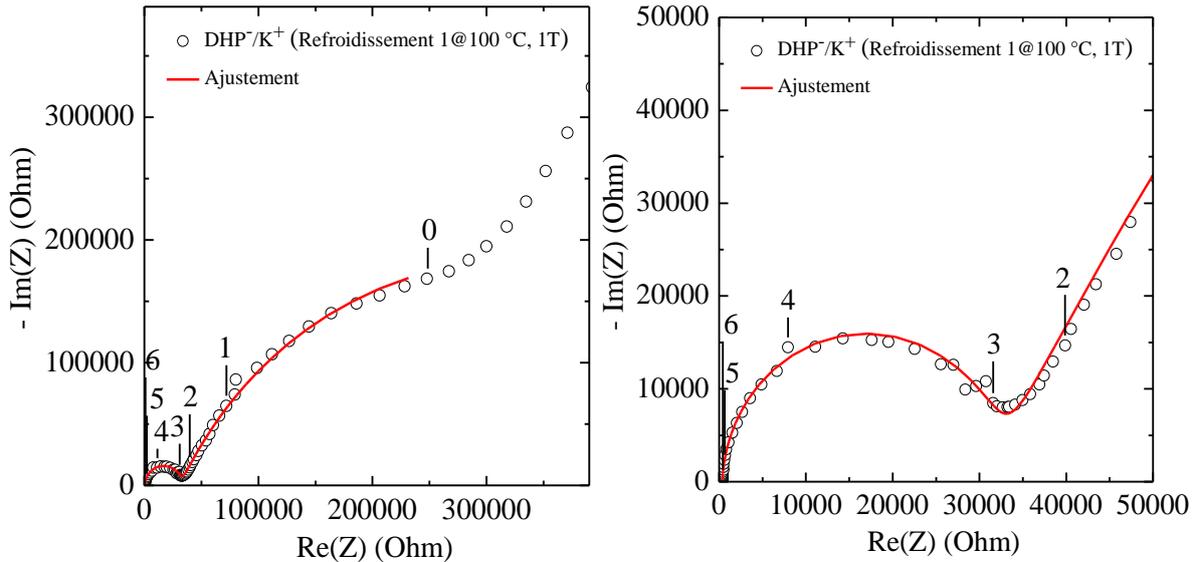


Figure 245 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 100 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T) (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (lignes en trait plein rouges).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
100	202.2	31042	1.04·10 ⁻⁹	0.98	1.89·10 ⁻⁵	586550	6.39·10 ⁻⁷	0.71	1.00·10 ⁻⁶

Tableau 49 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 100 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T).

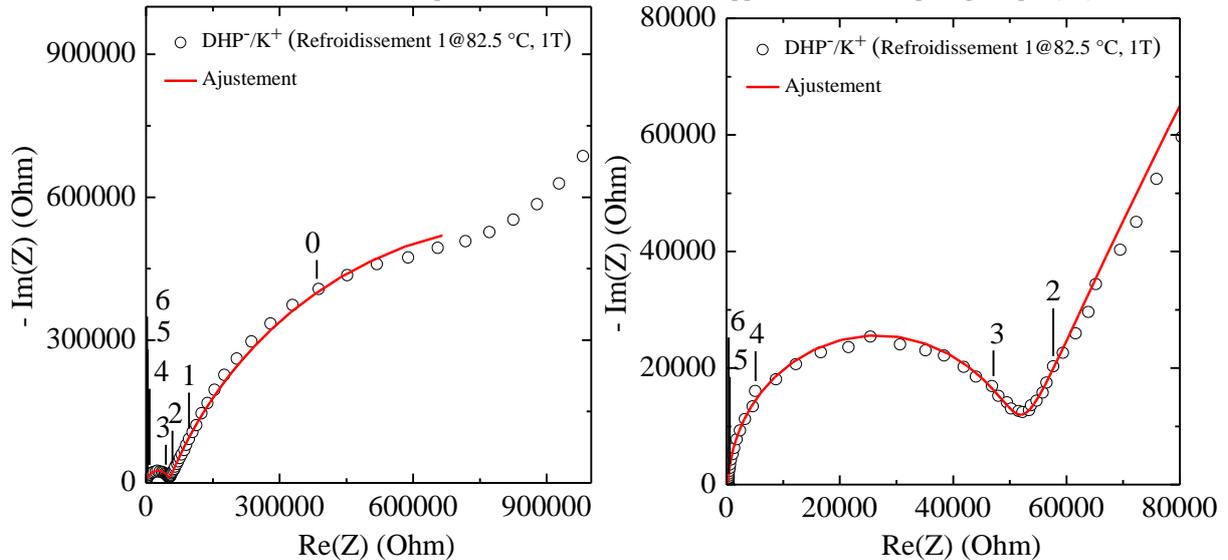


Figure 246 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 82.5 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T) (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (lignes en trait plein rouges).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
82.5	238	49413	9.86·10 ⁻¹⁰	0.99	1.19·10 ⁻⁵	1.63 10 ⁶	4.09·10 ⁻⁷	0.75	3.59·10 ⁻⁷

Tableau 50 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 82.5 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T).

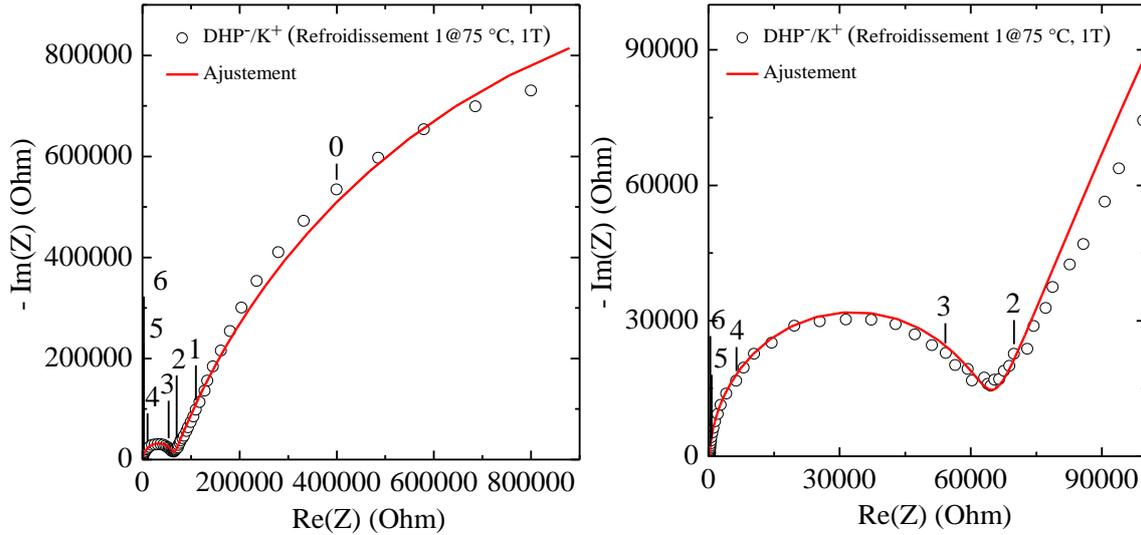


Figure 247 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 75 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T) (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (lignes en trait plein rouges).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
75	243	62155	1.02·10 ⁻⁹	0.99	9.44·10 ⁻⁶	2.64·10 ⁶	3.56·10 ⁻⁷	0.77	2.22·10 ⁻⁷

Tableau 51 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 75 °C lors du premier refroidissement avec application de champ magnétique (1T).

Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ (Chauffage 2, 1T). Les Figures présentent les diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ avec application de champ magnétique (1T) lors du second chauffage sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) ainsi que le circuit électrique équivalent ayant servi à l'ajustement des données. Les Tableaux regroupent les données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent.

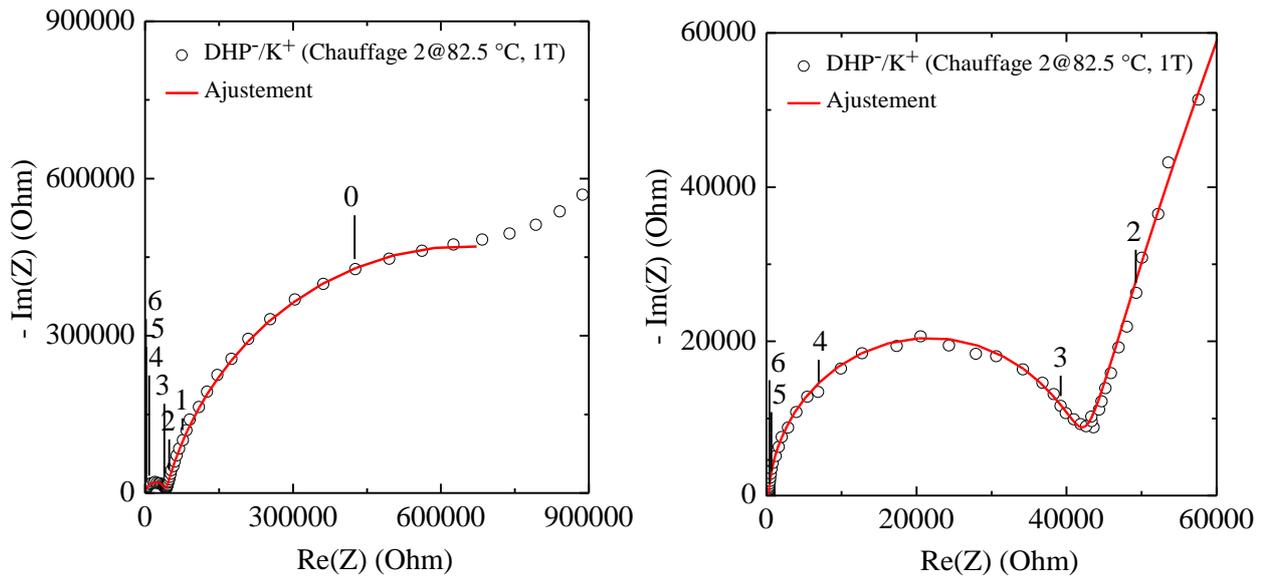


Figure 248 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 82.5 °C lors du second chauffage avec application de champ magnétique (1T) (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (lignes en trait plein rouges).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
82.5	265.3	4.11·10 ⁴	1.16·10 ⁻⁹	0.97	1.43·10 ⁻⁵	1.22·10 ⁶	2.84·10 ⁻⁷	0.84	4.80·10 ⁻⁷

Tableau 52 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 82.5 °C lors du second chauffage avec application de champ magnétique (1T).

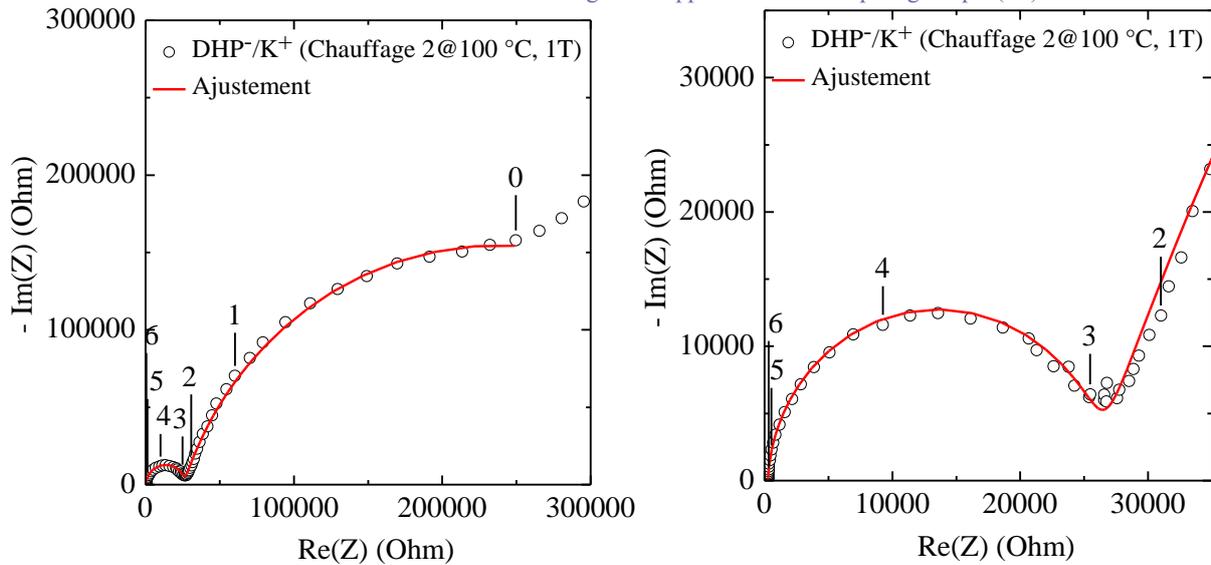


Figure 249 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 100 °C lors du second chauffage avec application de champ magnétique (1T) (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (lignes en trait plein rouges).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
100	246	25557	1.12·10 ⁻⁹	0.98	2.29·10 ⁻⁵	423760	4.23·10 ⁻⁷	0.80	1.38·10 ⁻⁶

Tableau 53 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 100 °C lors du second chauffage avec application de champ magnétique (1T).

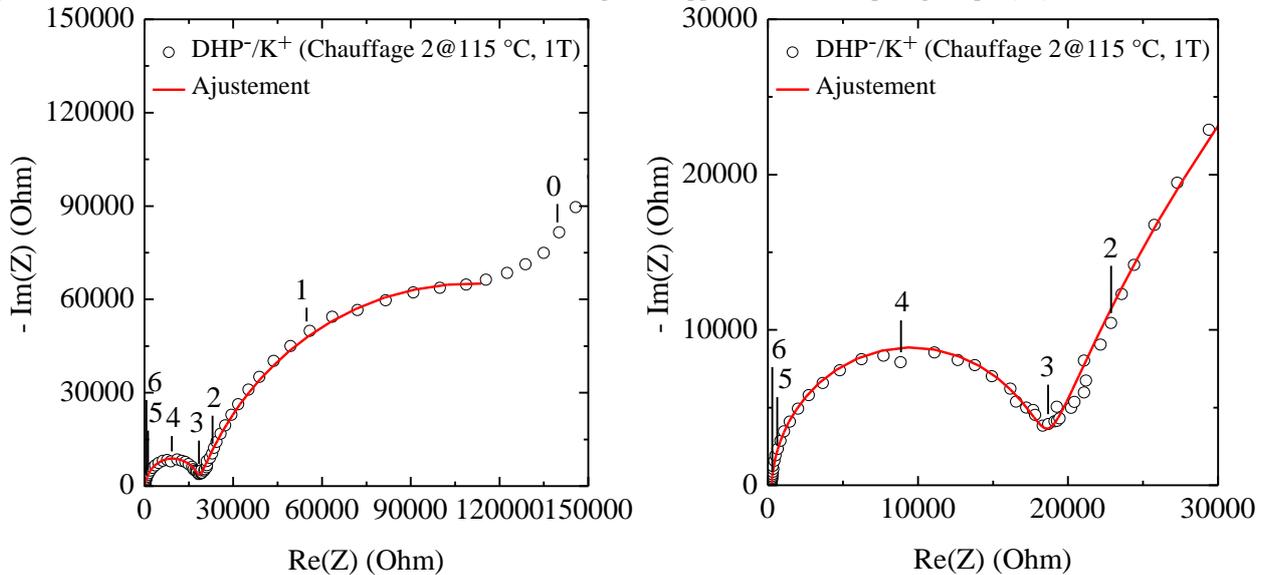


Figure 250 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 115 °C lors du second chauffage avec application de champ magnétique (1T) (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (lignes en trait plein rouges).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
115	242	17819	1.12·10 ⁻⁹	0.97	3.29·10 ⁻⁵	185080	5.38·10 ⁻⁷	0.78	3.17·10 ⁻⁶

Tableau 54 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 115 °C lors du second chauffage avec application de champ magnétique (1T).

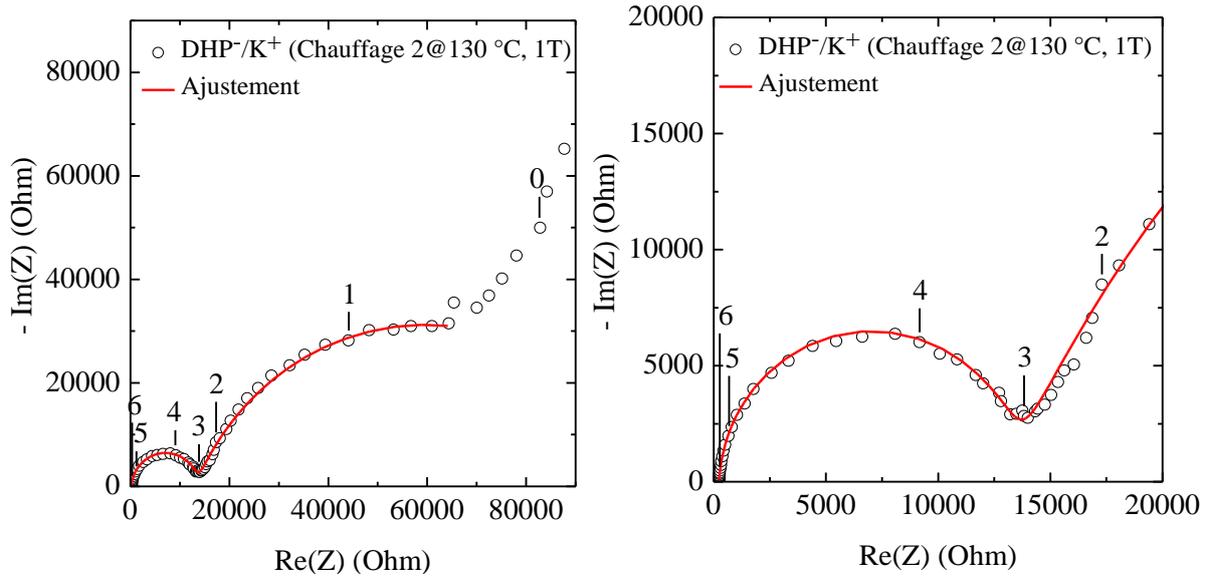


Figure 251 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 130 °C lors du second chauffage avec application de champ magnétique (1T) (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (lignes en trait plein rouges).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
130	240.7	1.30·10 ⁴	1.11·10 ⁻⁹	0.97	4.51·10 ⁻⁵	92567	6.87·10 ⁻⁷	0.75	6.34·10 ⁻⁶

Tableau 55 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 130 °C lors du second chauffage avec application de champ magnétique (1T).

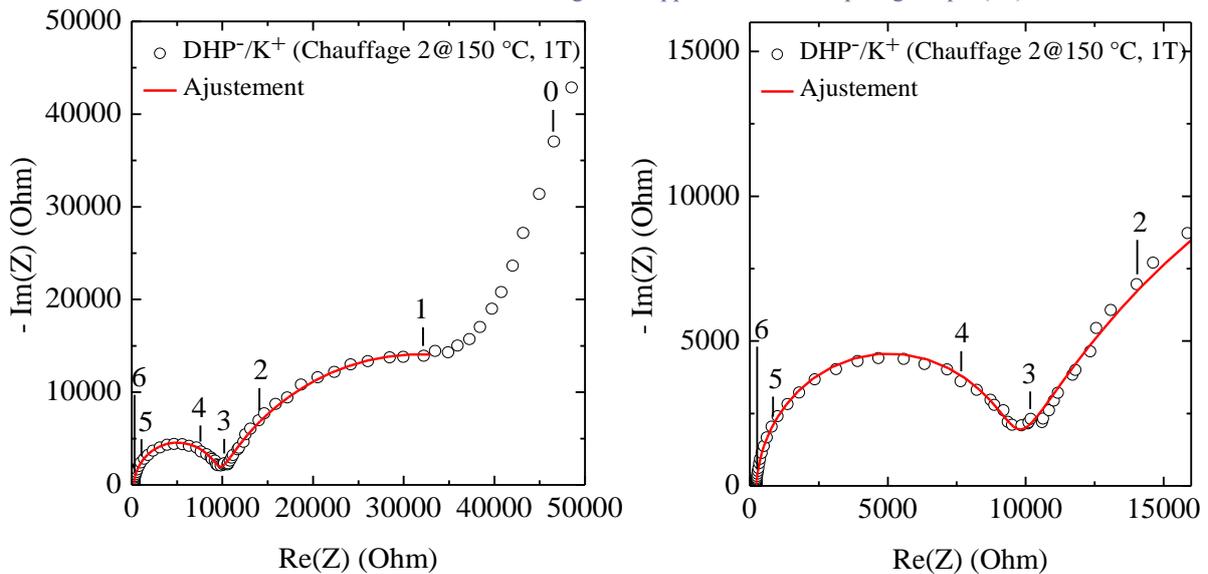


Figure 252 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 150 °C lors du second chauffage avec application de champ magnétique (1T) (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (lignes en trait plein rouges).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
150	234.2	9105	1.07·10 ⁻⁹	0.97	6.44·10 ⁻⁵	44872	9.55·10 ⁻⁷	0.71	1.31·10 ⁻⁵

Tableau 56 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 150 °C lors du second chauffage avec application de champ magnétique (1T).

Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ (Refroidissement 2, 0T). Les Figures présentent les diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ sans application de champ magnétique lors du second refroidissement sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) ainsi que le circuit électrique

équivalent ayant servi à l’ajustement des données. Les Tableaux regroupent les données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent.

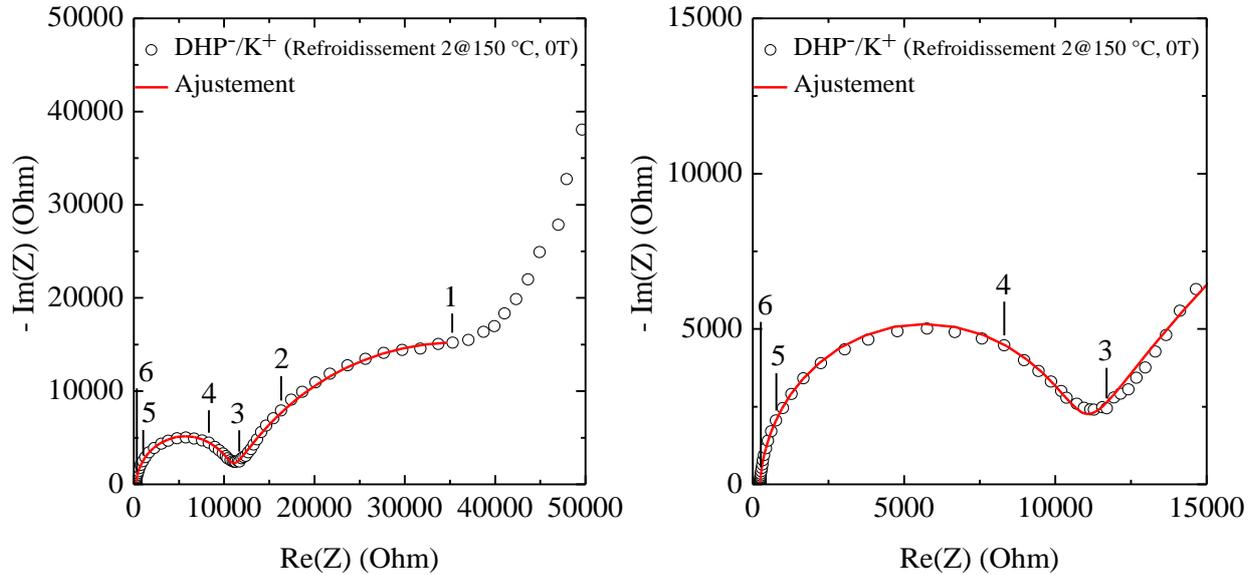


Figure 253 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 150 °C lors du second refroidissement sans champ magnétique (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (lignes en trait plein rouges).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
150	237.8	1.02·10 ⁴	1.04·10 ⁻⁹	0.97	5.74·10 ⁻⁵	50402	1.04·10 ⁻⁶	0.69	1.16·10 ⁻⁵

Tableau 57 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 150 °C lors du second refroidissement sans application de champ magnétique.

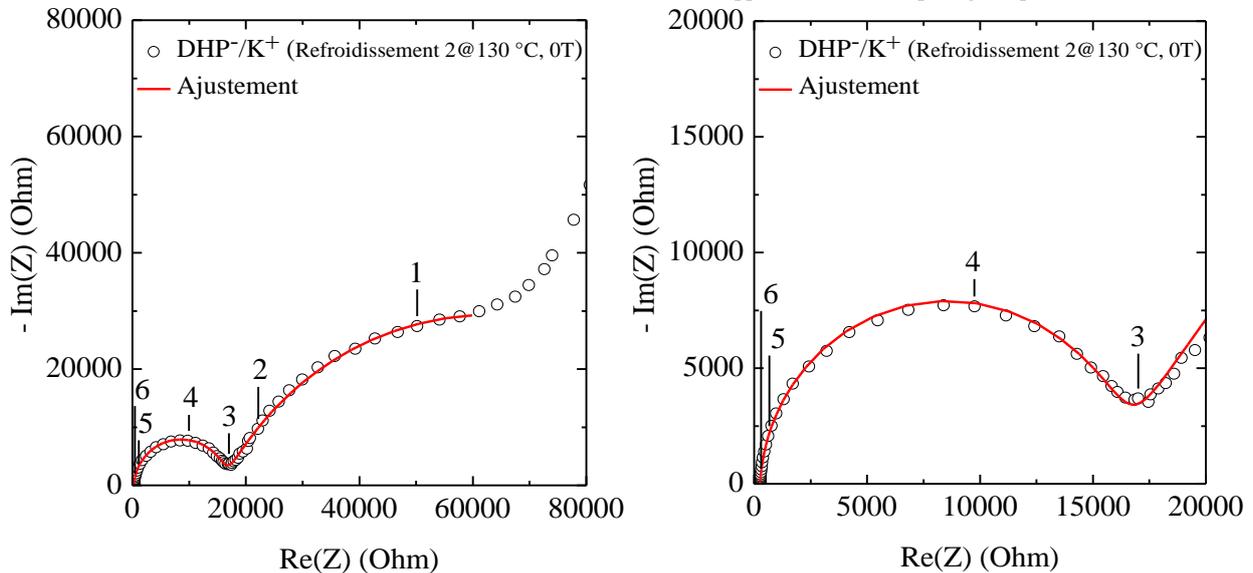


Figure 254 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 130 °C lors du second refroidissement sans champ magnétique (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (lignes en trait plein rouges).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
130	255.2	1.57·10 ⁴	1.05·10 ⁻⁹	0.97	3.74·10 ⁻⁵	94280	8.34·10 ⁻⁷	0.71	6.22·10 ⁻⁶

Tableau 58 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 130 °C lors du second refroidissement sans application de champ magnétique.

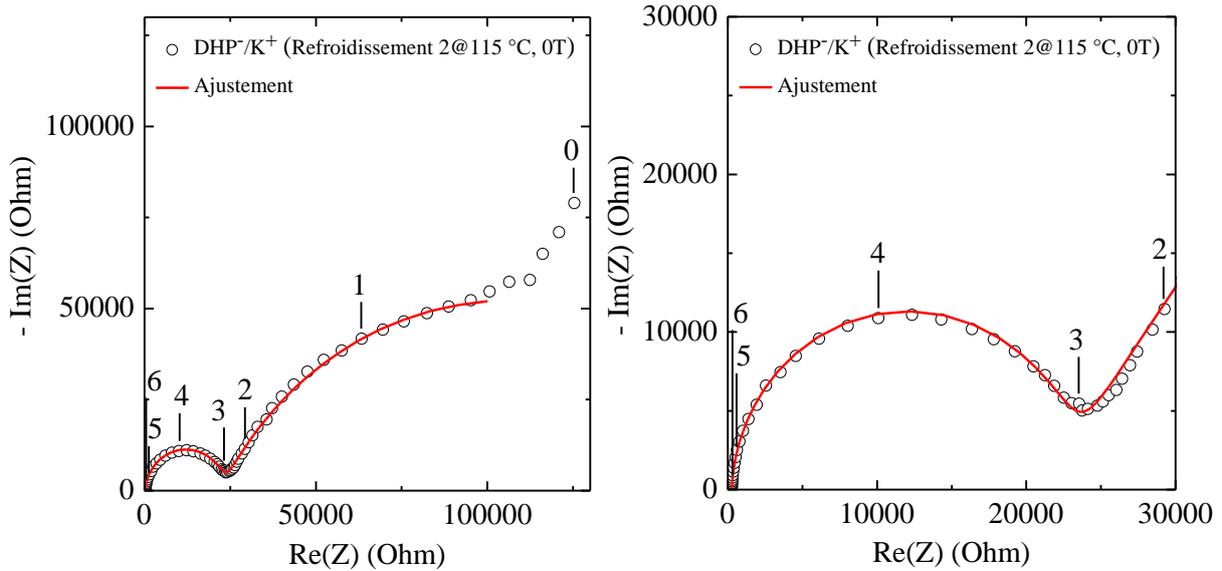


Figure 255 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 115 °C lors du second refroidissement sans champ magnétique (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (lignes en trait plein rouges).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
115	252.7	22208	9.89·10 ⁻¹⁰	0.98	2.64·10 ⁻⁵	168610	7.46·10 ⁻⁷	0.71	3.48·10 ⁻⁶

Tableau 59 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 115 °C lors du second refroidissement sans application de champ magnétique.

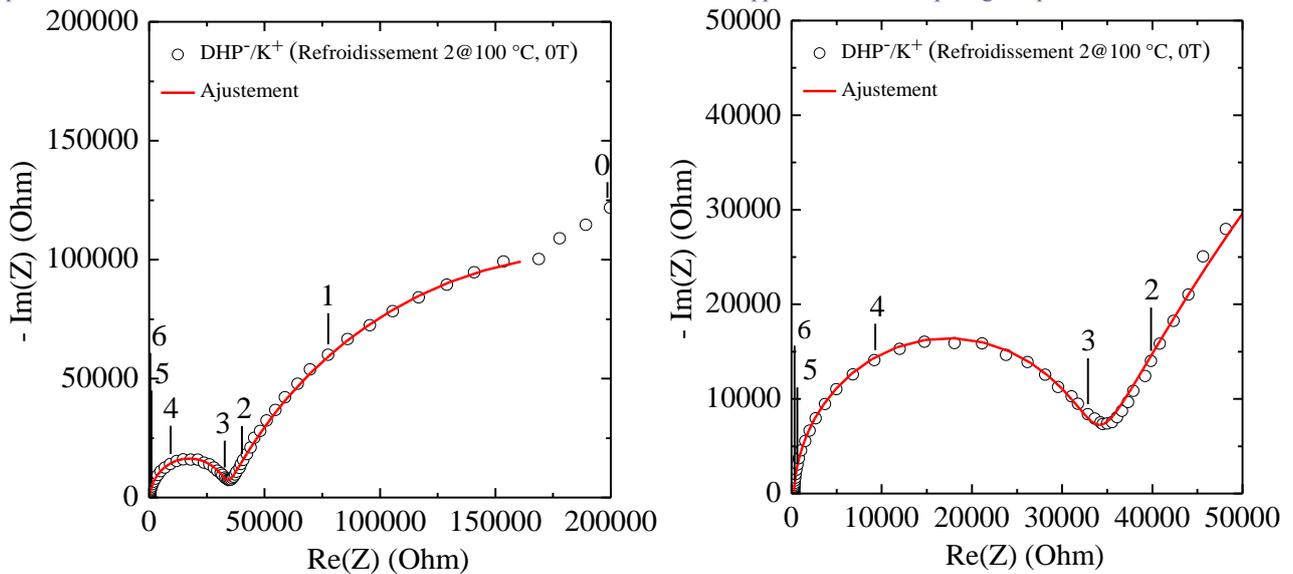


Figure 256 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 100 °C lors du second refroidissement sans champ magnétique (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (lignes en trait plein rouges).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
100	263	3.23·10 ⁴	1.00·10 ⁻⁹	0.98	1.82·10 ⁻⁵	322370	6.06·10 ⁻⁷	0.72	1.82·10 ⁻⁶

Tableau 60 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 100 °C lors du second refroidissement sans application de champ magnétique.

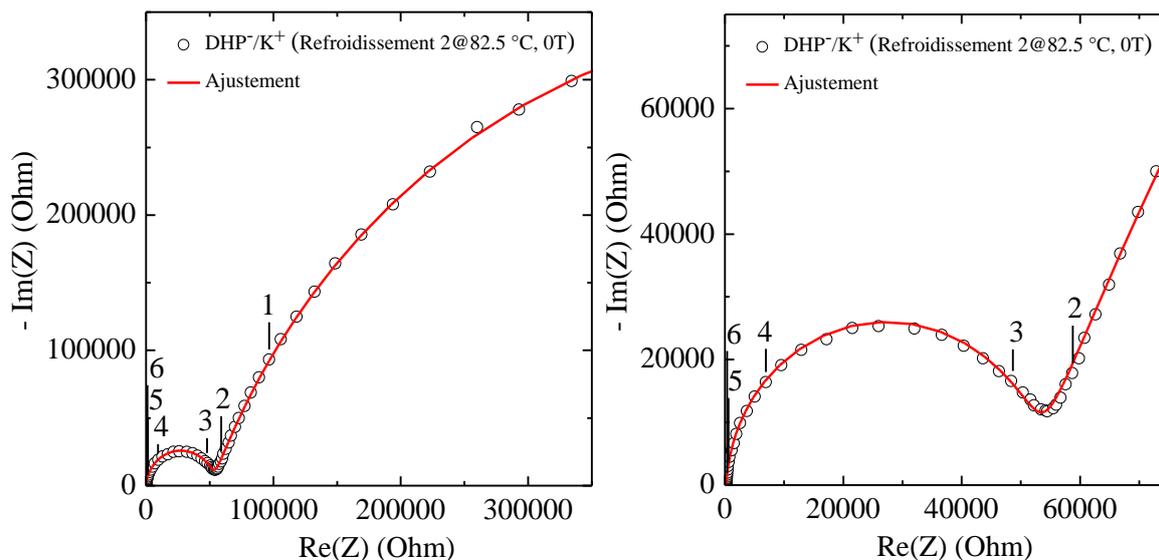


Figure 257 : Diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 82.5 °C lors du second refroidissement sans champ magnétique (cercles noirs) sur différentes plages de valeurs du couple (Re(Z) ; -Im(Z)) et ajustement des données (lignes en trait plein rouges).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
82.5	262	51491	1.05·10 ⁻⁹	0.98	1.14·10 ⁻⁵	994780	3.78·10 ⁻⁷	0.77	5.90·10 ⁻⁷

Tableau 61 : Tableau récapitulatif des données obtenues par modélisation du comportement électrochimique par un circuit électrique équivalent du C-CLIT DHP⁻/K⁺ à 82.5 °C lors du second refroidissement sans application de champ magnétique.

Tableaux des paramètres extraits des diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁺/K⁺ regroupés par cycle de température. Les Tableaux 62, 63, 64 et 65 regroupent l'ensemble des valeurs extraites des diagrammes de Nyquist du C-CLIT DHP⁺/K⁺ lors du premier chauffage, le premier refroidissement, le second chauffage et le second refroidissement, respectivement.

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₂ (Ohm)	Capacité (F)	n ₂	Conductivité σ ₂ (mS.cm ⁻¹)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
82.5	181.6	164.2	6.36·10 ⁻¹¹	1.00	3.57·10 ⁻³	5765	4.64·10 ⁻⁹	0.91	1.02·10 ⁻⁴	35682	2.97·10 ⁻⁶	0.60	1.64·10 ⁻⁵
90.0	243.8	102.4	2.02·10 ⁻¹⁰	1.00	5.73·10 ⁻³	4938	5.97·10 ⁻⁹	0.89	1.19·10 ⁻⁴	28275	2.49·10 ⁻⁶	0.63	2.07·10 ⁻⁵
100.0	159.2	459.4	1.03·10 ⁻⁹	0.86	1.28·10 ⁻³	3645	1.05·10 ⁻⁸	0.86	1.61·10 ⁻⁴	25591	3.01·10 ⁻⁶	0.57	2.29·10 ⁻⁵
115.0	180.6	178.5	1.23·10 ⁻¹⁰	1.00	3.29·10 ⁻³	2331	1.84·10 ⁻⁸	0.79	2.52·10 ⁻⁴	20811	3.54·10 ⁻⁶	0.55	2.82·10 ⁻⁵
130.0	226.8					4501	1.60·10 ⁻⁹	0.94	1.30·10 ⁻⁴	15621	6.42·10 ⁻⁷	0.76	3.75·10 ⁻⁵
140.0	230.5					6169	1.10·10 ⁻⁹	0.96	9.51·10 ⁻⁵	27813	6.97·10 ⁻⁷	0.72	2.11·10 ⁻⁵
150.0	220.2					10199	8.85·10 ⁻¹⁰	0.98	5.75·10 ⁻⁵	56866	1.55·10 ⁻⁶	0.58	1.03·10 ⁻⁵

Tableau 62 : Tableau récapitulatif des données extraites des diagrammes de Nyquist des C-CLIT DHP⁺/K⁺ lors du premier cycle de chauffage (sans application de champ magnétique).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
150.0	192.9	11282	8.59·10 ⁻¹⁰	0.99	5.20·10 ⁻⁵	64133	1.85·10 ⁻⁶	0.56	9.15·10 ⁻⁶
130.0	211.2	15879	9.90·10 ⁻¹⁰	0.98	3.69·10 ⁻⁵	148580	1.41·10 ⁻⁶	0.60	3.95·10 ⁻⁶
115.0	213.8	21823	1.01·10 ⁻⁹	0.98	2.69·10 ⁻⁵	262060	8.88·10 ⁻⁷	0.68	2.24·10 ⁻⁶
100.0	202.2	31042	1.04·10 ⁻⁹	0.98	1.89·10 ⁻⁵	586550	6.39·10 ⁻⁷	0.71	1.00·10 ⁻⁶
82.5	238.0	49413	9.86·10 ⁻¹⁰	0.99	1.19·10 ⁻⁵	1.63·10 ⁶	4.09·10 ⁻⁷	0.75	3.59·10 ⁻⁷
75.0	243.0	62155	1.02·10 ⁻⁹	0.99	9.44·10 ⁻⁶	2.64·10 ⁶	3.56·10 ⁻⁷	0.77	2.22·10 ⁻⁷

Tableau 63 : Tableau récapitulatif des données extraites des diagrammes de Nyquist des C-CLIT DHP⁺/K⁺ lors du premier cycle de refroidissement (avec application de champ magnétique à 1T).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
60.0	248.6	82701	1.31·10 ⁻⁹	0.97	7.09·10 ⁻⁶	2877400	2.44·10 ⁻⁷	0.87	2.04·10 ⁻⁷
75.0	255.5	50522	1.12·10 ⁻⁹	0.98	1.16·10 ⁻⁵	1844800	2.72·10 ⁻⁷	0.84	3.18·10 ⁻⁷
82.5	265.3	41135	1.16·10 ⁻⁹	0.97	1.43·10 ⁻⁵	1221500	2.84·10 ⁻⁷	0.84	4.80·10 ⁻⁷
100.0	246.0	25557	1.12·10 ⁻⁹	0.98	2.29·10 ⁻⁵	423760	4.23·10 ⁻⁷	0.80	1.38·10 ⁻⁶
115.0	242.0	17819	1.12·10 ⁻⁹	0.97	3.29·10 ⁻⁵	185080	5.38·10 ⁻⁷	0.78	3.17·10 ⁻⁶
130.0	240.7	12998	1.11·10 ⁻⁹	0.97	4.51·10 ⁻⁵	92567	6.87·10 ⁻⁷	0.75	6.34·10 ⁻⁶
150.0	234.2	9105	1.07·10 ⁻⁹	0.97	6.44·10 ⁻⁵	44872	9.55·10 ⁻⁷	0.71	1.31·10 ⁻⁵

Tableau 64 : Tableau récapitulatif des données extraites des diagrammes de Nyquist des C-CLIT DHP⁺/K⁺ lors du second cycle de chauffage (avec application de champ magnétique à 1T).

Température (°C)	R ₁ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Capacité (F)	n ₃	Conductivité σ ₃ (mS.cm ⁻¹)	R ₄ (Ohm)	Capacité (F)	n ₄	Conductivité σ ₄ (mS.cm ⁻¹)
150.0	237.8	10218	1.04·10 ⁻⁹	0.97	5.74·10 ⁻⁵	5.04·10 ⁴	1.04·10 ⁻⁶	0.69	1.16·10 ⁻⁵
130.0	255.2	15695	1.05·10 ⁻⁹	0.97	3.74·10 ⁻⁵	9.43·10 ⁴	8.34·10 ⁻⁷	0.71	6.22·10 ⁻⁶
115.0	252.7	22208	9.89·10 ⁻¹⁰	0.98	2.64·10 ⁻⁵	1.69·10 ⁵	7.46·10 ⁻⁷	0.71	3.48·10 ⁻⁶
100.0	263.2	32250	1.00·10 ⁻⁹	0.98	1.82·10 ⁻⁵	3.22·10 ⁵	6.06·10 ⁻⁷	0.72	1.82·10 ⁻⁶
82.5	262.0	51491	1.05·10 ⁻⁹	0.98	1.14·10 ⁻⁵	9.95·10 ⁵	3.78·10 ⁻⁷	0.77	5.90·10 ⁻⁷
75.0	299.7	64532	1.12·10 ⁻⁹	0.97	9.09·10 ⁻⁶	1.96·10 ⁶	2.97·10 ⁻⁷	0.81	3.00·10 ⁻⁷
60.0	311.7	102400	1.22·10 ⁻⁹	0.97	5.73·10 ⁻⁶	8.06·10 ⁶	2.52·10 ⁻⁷	0.85	7.27·10 ⁻⁸
50.0	282.3	324390	1.45·10 ⁻⁹	0.96	1.81·10 ⁻⁶	2.86·10 ⁶	2.07·10 ⁻⁷	0.77	2.05·10 ⁻⁷

Tableau 65 : Tableau récapitulatif des données extraites des diagrammes de Nyquist des C-CLIT DHP⁺/K⁺ lors du second cycle de refroidissement (sans application de champ magnétique).

IV. 13 Annexes sur les études du transport ionique au sein des cellules minces cristal-liquide sur la ligne de lumière ID31

Calcul d'incertitudes sur les valeurs de conductivités obtenues avec les cellules cristal-liquide (cf. Chapitre III). Les incertitudes sur les paramètres géométriques telles que la distance inter-électrodes ($4 \pm 0.4 \mu\text{m}$) sont données par la société Instec. Inc (Boulder, Colorado, USA). En supposant que les incertitudes soient indépendantes, il est possible de déduire l'incertitude relative sur les valeurs de conductivités (Eq10).

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta e}{e} + \frac{\Delta S}{S} \quad (\text{Eq20})$$

Sachant que la cellule cristal-liquide a été calibrée avec un liquide ionique (IL) dont les valeurs de conductivité/viscosité sont dans les mêmes ordres de grandeurs que les CLITs de l'étude dans la même gamme de température, il est possible d'en déduire l'incertitude sur la surface, ΔS (Eq21).

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta R_{IL}}{R_{IL}} + \frac{\Delta e}{e} + \frac{\Delta\sigma_{IL}}{\sigma_{IL}} \sim \frac{\Delta R_{IL}}{R_{IL}} + \frac{\Delta e}{e} \quad (\text{Eq21})$$

On obtient ainsi l'Eq22.

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta R_{IL}}{R_{IL}} + \frac{\Delta R}{R} + \frac{2\Delta e}{e} \sim \frac{\Delta R}{R} + \frac{2\Delta e}{e} \quad (\text{Eq22})$$

Sachant que lors de ces expériences, seulement certaines températures ont été mesurées plusieurs fois, une incertitude globale a toutefois été calculée $\sim 25.7\%$ (en prenant la moyenne des incertitudes sur 7 points expérimentaux) et a été appliquée aux autres valeurs de conductivités dont les mesures n'ont été effectuées qu'une seule fois.

V. Conclusion générale & Perspectives

V.1 Conclusion générale

La question scientifique centrale de ma thèse porte sur les corrélations existantes entre structure et propriétés de transport ionique d'une famille particulière de la matière molle fonctionnelle. La combinaison synergique d'un processus d'autoassemblage hiérarchique dynamique, de facultés d'autoréparation et de transport ionique efficace font des Cristaux Liquides Ioniques Thermotropes (CLITs) des candidats singuliers pour jouer le rôle de matériaux électrolytiques 2.0 dans le stockage et la conversion électrochimique de l'énergie. Ce travail (de recherche) exploratoire (*ingénierie moléculaire, synthèse et études physico-chimiques*) a permis notamment d'éprouver la versatilité de ces conducteurs (an/cat)ioniques (A/C)-CLITs à encoder à façon un transport ionique de dimensionnalité quasi-1D/2D & 3D contrôlée.

L'étude du rôle de la dimensionnalité sur le transport ionique montre que celle-ci est fortement influencée par l'architecture moléculaire du "sous-bloc" ionophile. En effet, les mésophases colonnaires Col_{hex} (*transport quasi-1D le long des colonnes, très sensible aux défauts*) et les mésophases SmA (*transport ionique 2D dans le plan des sous-couches (polaires) ionophiles*) nécessitent le contrôle de l'ancrage/alignement des colonnes de manière à orienter l'axe long des colonnes et les lamelles dans la direction colinéaire au champ magnétique, tandis que l'un des réseaux ionophiles de la mésophase cubique bicontinue (*transport 3D*) présente une faible densité de défauts/d'interfaces homophasiques et ne nécessite pas de stratégie de gestion spécifique de son ancrage, les domaines polaires/ionophiles pouvant percoler efficacement de manière intrinsèque selon un transport 3D entre les électrodes (**Figure 258**).

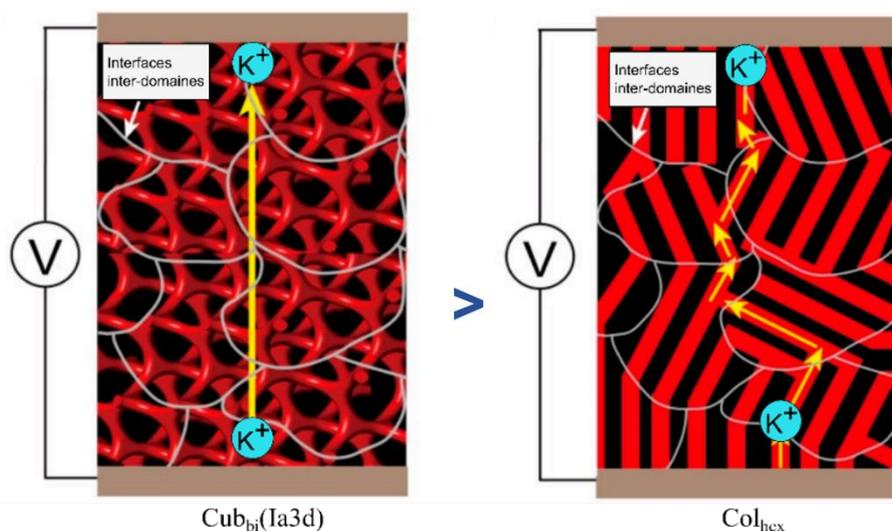


Figure 258 : Illustration schématique du processus de transport du cation K^+ entre deux électrodes au sein de la mésophase $Cub_{bi}(1a3d)$ siège de transport ionique 3D (percolation intrinsèque) (à gauche) et au sein de la mésophase Col_{hex} siège de transport ionique quasi-1D (pénalisée par la présence de défauts/interfaces homophasiques). La Figure a été adaptée de ¹⁷⁶.

La modélisation couplée aux études structurales d'une première famille de conductrices anioniques A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ avec $X^- = Br^-, I^-, N(CN)_2^-$ formant des mésophases **Smectiques A** interdigitées (SmA_d sièges d'un transport ionique quasi-2D) montre un *régime fort de nanoconfinement des porteurs de charge au sein de la sous-couche (polaire) ionophile* pouvant accommoder de l'ordre de grandeur de trois et deux anions au maximum dans le cas respectivement des CLITs à base d'anions halogénures sphériques et à base d'anions dicyanamide de forme ovoïde (**Figure 259**). Ces résultats mettent en lumière non seulement le rôle du diamètre ionique et mais surtout de la forme du contre-cation sur le nano-confinement des porteurs de charge et leur transport. De fait, la forme ovoïde (*configuration en V*) impose des contraintes importantes sur les degrés de liberté de mouvement de l'anion dicyanamide qui lui permet paradoxalement (*en premier niveau d'analyse*) de diffuser plus rapidement que l'anion Br^- (un ordre de grandeur) et l'anion I^- (deux ordres de grandeurs). Cette

description peut se rationaliser via un mouvement plus dirigé (anisotropie de conductivité ionique σ_{TP}/σ_{IP} mesurée plus importante) des anions dicyanamide présentant ainsi un libre parcours moyen mésoscopique plus faible entre deux électrodes (*bloquantes (pour les ions) dans les configurations de mesure par SIE*).

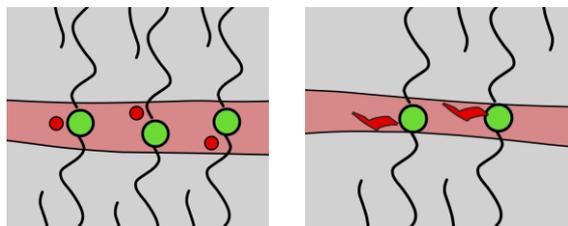


Figure 259 : Illustration synoptique du régime fort de nano-confinement des porteurs de charges au sein de la sous-couche (polaire) ionique SmA des anions halogénures (Br^- , I^-) (à gauche) et $\text{N}(\text{CN})_2^-$ (à droite). Les formes circulaires en vert et en rouge représentent le groupement polaire phosphate du cation Im^+ et les anions halogénures Br^- et I^- , respectivement. Les formes ovoïdes (en rouge) représentent les anions $\text{N}(\text{CN})_2^-$.

L'étude de l'organisation supramoléculaire d'une seconde famille modèle conductrice cationique (C-CLITs), DHP^-/K^+ et DHP^-/Na^+ , présentant **i)** une mésophase **Cubique bicontinue** à symétrie **Ia3d Cub_{bi}(Ia3d)** monotrope (*c'est-à-dire qui se développe seulement lors de la première montée en température*) et **ii)** une mésophase colonnaire hexagonale (Col_{hex}), sièges respectifs de processus de transport 3D et quasi-1D. Au sein des mésophases formées par le C-CLIT DHP^-/K^+ , la mésophase $\text{Cub}_{\text{bi}}(\text{Ia3d})$ présente des valeurs de conductivité de presque deux ordres de grandeur plus importants que celles liées à la mésophase Col_{hex} . Nos résultats se trouvent ainsi en accord avec la littérature.

Les résultats montrent que le DHP^-/Na^+ présente un nombre de paires d'ions par tronçon hypothétique (*de colonne*) inférieur à 4 alors qu'un tronçon du DHP^-/K^+ est constitué d'environ 4 à 5 paires d'ions (**Figure 260**) (*en considérant que les colonnes Col_{hex} sont composées de tronçons hypothétiques*). Des mécanismes de diffusion intra-colonnaire et inter-colonnaire des cations différents selon leur taille (même **Figure 260**) ont été mis en évidence. Le cation Na^+ , en raison de sa taille plus petite, diffuse plus facilement au sein des colonnes, avec des sauts inter-colonnaires moins fréquents. Contrairement au cation K^+ , dont la diffusion intra-colonnaire est plus compliquée en raison de sa taille plus importante. Celui-ci est contraint de sauter de colonne en colonne plus fréquemment, induisant une faible dépendance de la conductivité ionique en fonction de la température. De plus, la taille du cation est un paramètre fondamentalement important en raison de la localisation des cations au centre des colonnes, contrairement à la série des A-CLITs, pour laquelle il a été démontré que la forme des anions constituait un paramètre plus important par rapport à leur taille. L'étude de ces CLITs a permis d'aborder l'impact fonctionnel de la mosaïcité (*coexistence de domaines mésomorphes présentant des orientations et tailles différentes*) ; le C-CLIT DHP^-/Na^+ forme des domaines mésomorphes de taille importante, mais avec des petites colonnes et un grand désordre intra-colonnaire tandis que son analogue DHP^-/K^+ forme des domaines mésomorphes de taille moyenne, également avec des petites colonnes et un très grand désordre intra-colonnaire.

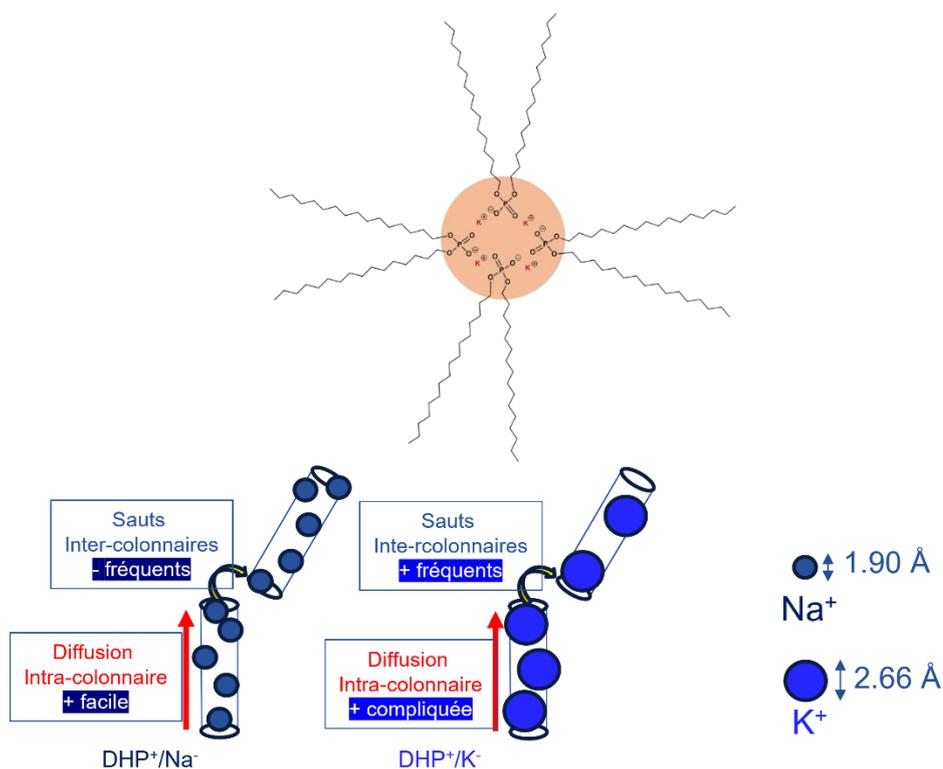


Figure 260 : Illustration de la disposition des (an/cat)-ions du C-CLIT DHP⁺/K⁺ au sein d'un tronçon de colonne (en haut). Le cercle plein en orange représente le sous-domaine ionophile situé au cœur des colonnes composé des cations K⁺ et des groupements polaires phosphate de l'anion. Illustration synoptique des mécanismes de diffusion intra-colonnaire et inter-colonnaire des cations Na⁺ et K⁺ dans la mésophase Col_{hex} (en bas).

Une première démonstration expérimentale directe du rôle de la mosaïcité **i)** sur l'organisation à longue distance de domaines mésomorphes via l'application d'un champ magnétique de 1 T et **ii)** dans le transport ionique à l'échelle méso-/macro-scopique est décrite dans ce travail. La mise en œuvre d'une configuration expérimentale originale (développée sur la ligne [ID31@ESRF](#)) a permis de coupler mesures de diffusion des rayons X aux petits/grands angles (SAXS/WAXS) en température et de spectroscopie d'impédance électrochimique potentiostatique (PEIS) au sein de cellule (mince) cristal-liquide en configuration planaire (TP : Through Plane) en absence ou présence de champ magnétique. Deux CLITs ont été étudiés, l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/N(CN)₂⁻ et le C-CLIT DHP⁺/K⁺.

L'ordre à longue distance des domaines mésomorphes SmA_d de l'A-CLIT C₁₈C₁₈Im⁺/N(CN)₂⁻ à 80 °C a été induit par l'application d'un champ magnétique. Il se manifeste par une augmentation d'environ 150% de la taille moyenne des domaines et du nombre moyen de lamelles par domaine. Du fait de la réduction du désordre et du nombre d'interfaces homophasiques (*pouvant pénaliser le transport des anions*), une augmentation naturelle (*attendue*) des valeurs de conductivités d'environ 300% a été alors observée. La **Figure 261** illustre de manière schématique ce phénomène.

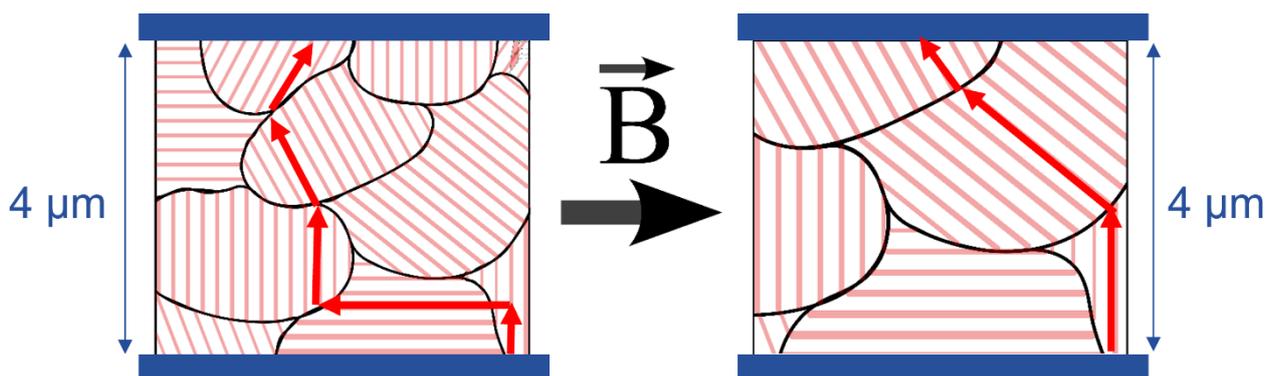


Figure 261 : Illustration schématique de l'effet induit par l'application d'un champ magnétique sur la taille des domaines de l'A-CLIT $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ (augmentation de la taille des domaines, diminution du nombre d'interfaces homophases pénalisant le transport ionique, résultant en une augmentation des valeurs de conductivité ionique).

Ainsi, ces mésophases SmA_d se révèlent facilement orientables à longue distance et présentent une propension à la régulation de leur organisation supramoléculaire. Ces résultats prometteurs pourront mener ultimement à l'obtention de monodomaines mésomorphes (*alter ego dynamique d'un monocristal*) et à leur implémentation en tant qu'électrolytes pour l'énergie de par la simplicité de leurs synthèses, la facilité à orienter leurs domaines mésomorphes et à leurs plages de température mésomorphes étendues et adéquates (**Figure 262**).

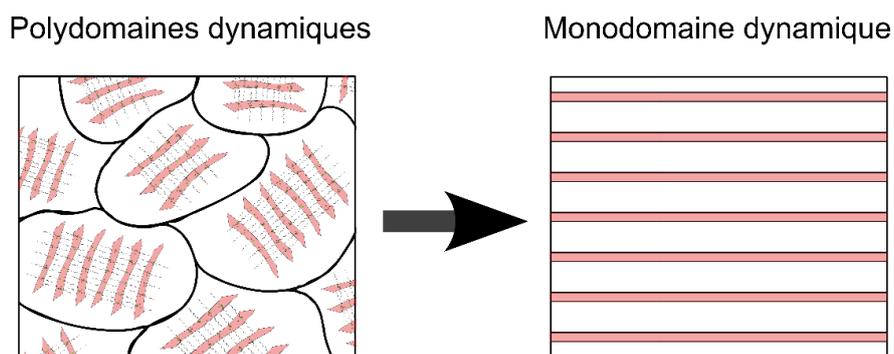


Figure 262 : Illustration synoptique de l'orientation des domaines SmA pouvant ultimement mener à l'obtention de monodomaines mésomorphes et à l'implémentation des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/N(CN)_2^-$ en tant qu'électrolytes pour l'énergie en raison de la simplicité de leurs synthèses, la facilité d'orienter leurs domaines mésomorphes et à leurs plages de température mésomorphes étendues.

V.2 Perspectives

Du point de vue de la chimie des CLITs, développer l'ingénierie d'architectures moléculaires d'A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ permettrait d'obtenir des CLITs présentant d'autres organisations supramoléculaires que la mésophase SmA_d pourrait se révéler extrêmement pertinent. En effet, cela permettrait d'effectuer des comparaisons sur les propriétés de transport ionique de dimensionnalités quasi-1D, 2D et 3D au sein d'une même famille d'électrolyte. Par exemple, remplacer les chaînes *n*-alkyles par des groupements aryles fonctionnalisés par une, deux, voire 3 chaînes (*linéaires ou ramifiées*) ionophobes (*apolaires* : *e. g. n-alkyles vs. perfluoroalkyles*) permettrait d'accéder à des architectures polycaténaires. Ces modifications moléculaires devraient ainsi provoquer une modulation de la courbure interfaciale entre domaines ionophiles et ionophobes (**Figure 263**), orientant la nanostructuration des CLITs vers des mésophases cubiques bicontinues Cub_{bi} , colonnaires hexagonale/rectangulaire/désordonnées $Col_{hex}/Col_{rec}/Col_{dis}$, voire nématique (Nem).

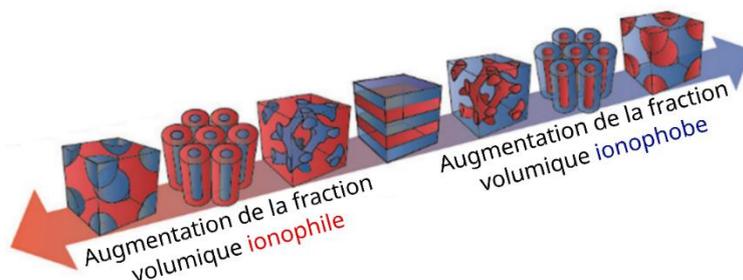


Figure 263 : Illustration synoptique de l'obtention de mésophases de différentes dimensionnalités par la modulation de la courbure interfaciale entre les domaines ionophiles et ionophobes.

Une seconde perspective qui pourrait bénéficier aux développements des CLITs concerne la poursuite des études effectuées sur la ligne ID31@ESRF pour sonder l'influence d'un champ électrique, en lieu et place du champ magnétique, ou combiné (*de manière colinéaire ou orthogonale*), sur la mosaïcité dynamique. Cette étude est d'intérêt fondamental mais aussi applicatif pour des électrolytes (*stimuli-sensibles*) au sein des systèmes pour la conversion et le stockage électrochimique de l'énergie sièges d'un champ électrique dû à la différence de potentiels électrochimiques entre les électrodes positives et négatives. Dans la littérature, les phases formées par les électrolytes pour des applications de batterie ne sont pas étudiées *in operando*. Cependant, en 2024, Balsara et coll.¹⁹⁸ ont montré dans le cas d'électrolytes à base de copolymères à blocs que les phases formées au cours du cyclage d'une batterie sont différentes de celles formées au repos et à l'extérieur de batteries. Il serait alors intéressant de répondre à la question suivante sur les CLITs : *est-ce que les mésophases formées à l'extérieur de batteries sont les mêmes que celles formées au cours d'un cycle de charge/décharge au sein d'une batterie ?*

Une troisième perspective d'intérêt consisterait à orienter à longue portée les mésophases des CLITs, ultimement jusqu'à obtenir des monodomains, analogues dynamiques de domaines monocristallins, puis à figer cet ordre afin d'obtenir des électrolytes hautes performances, siège d'un transport ionique de dimensionnalité fixé (quasi-1D, 2D, et 3D) pour obtenir *in fine* un contrôle optimal des propriétés de transport ionique au sein d'électrolytes organiques. Cela permettrait d'obtenir **i)** des matériaux modèles pour progresser dans la compréhension des corrélations structures/propriétés de transport ionique et **ii)** des électrolytes avancés pour l'énergie. Atteindre cet objectif nécessitera de développer des ingénieries moléculaires particulières pour installer des chimies permettant une (photo/thermo)réticulation chimique des mésogènes de CLITs une fois leur organisation à longue portée en mésophases (*voire monodomains*) régulées. On peut envisager notamment l'insertion de groupement thermo/photo-actifs (*e.g.* alkoxy-2,4-hexadiene) en extrémités des mésogènes CLITs qui permettraient de combiner leur caractère mésomorphe et la chimie ad hoc¹⁹⁹ (Figure 264).

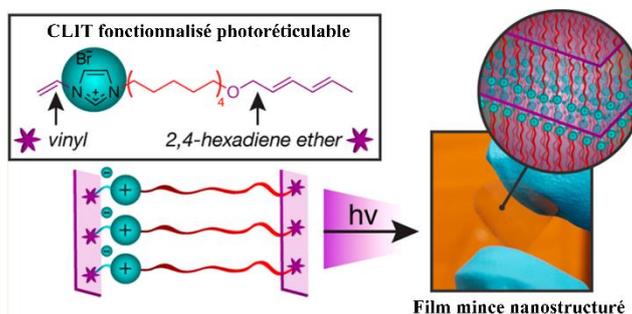


Figure 264 : Illustration synoptique de l'insertion de groupement thermo/photo-actifs (*e.g.* alkoxy-2,4-hexadiene) en extrémités des molécules C-CLITs qui permettraient de combiner caractère mésomorphe et chimie ad hoc. La figure a été adaptée de la référence¹⁹⁹.

¹⁹⁸ Abdo, E. E., & Balsara, N. P., Phase transitions in block copolymer electrolytes induced by ionic current. *European Polymer Journal*, 204, 112699 (2024). <https://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112699>

¹⁹⁹ Robertson, L. A., & Gin, D. L., Effect of an n-Alkoxy-2,4-hexadiene Polymerizable Tail System on the Mesogenic Properties and Cross-Linking of Mono-Imidazolium-Based Ionic Liquid Crystal Monomers. *ACS Macro Letters*, 5(7), 844–848 (2016). <https://dx.doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00315>

L'emploi d'électrolytes organiques CLITs présentant des mésophases $Cub_{bi}(Ia3d)$ couplée à de telles stratégies de photo-réticulation (*par exemple*) pourront aussi *in fine* permettre de s'affranchir de la contrainte d'alignement des mésophases *et autoriser un transfert plus aisé de ces matériaux électrolytiques dans des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie.*

VI. Crédits ECTS & Actions de dissémination des travaux de thèse

VI.1 Crédits ECTS

L'ensemble de mes crédits ECTS (**121 crédits/120**) nécessaires pour être autorisée à soutenir ma thèse a été validé par l'école doctorale CSV (ED218-[EDCSV](#)). Les formations suivies ont été les suivantes :

- Ethique de la recherche (**6 crédits**)
- Formations scientifiques (**52 crédits**) : Formation Caractérisation de matériaux polycristallins par diffraction de Rayons X (12 crédits) & ENGINE2021 Winter School (40 crédits).
- Formations transversales (**17 crédits**) : Formation Risque Chimique (8 crédits), Jupyter Notebook pour documenter vos recherches (3 crédits) et Rapports automatisés avec Rmarkdown (6 crédits).
- Poursuite de carrière (**9 crédits**) : Ecole d'hiver en innovation et transfert (9 crédits).
- Activités extracurriculaires (**37 crédits**) : Summer School de l'entrepreneuriat (37 crédits).

VI.2 Actions de dissémination des travaux de thèse

VI.2.1 Communications

A cours de mes trois années de thèse, j'ai pu effectuer un certain nombre de communications :

i) Lors de ma 1^{ère} année de thèse, j'ai effectué une première flash communication (5 min + questions) par visioconférence lors de la Winter School [ENGINE2021](#) (15 au 19 février 2021). **H. Pung***, M. Maréchal, P. Rannou, "Thermotropic Ionic Liquid Crystals: Towards *Tunable-By-Design* Electrolytes", ENGINE2021 (Grenoble Energy Conversion & Storage Winter School).

ii) Lors de ma 2^{ème} année de thèse, j'ai pu présenter mes travaux de recherche via une communication orale (10 min + questions) lors de la journée annuelle des doctorants de l'EDCSV ([JAD2022](#)) qui s'est déroulé le 23 juin 2022. **H. Pung***, M. Maréchal, P. Rannou, "Ionic Liquids 2.0: Designer functional soft matter for energy", ED218-EDCSV PhD Day, Saint-Martin-d'Hères, FRANCE.

iii) Lors de ma 3^{ème} année de thèse, j'ai présenté mes travaux de recherche à travers **1)** une présentation orale (15 min + 5 min de questions) lors de la conférence internationale [COIL-9](#) (9th edition of the Congress On Ionic Liquids) à Lyon du 24 au 28 avril 2023. **H. Pung***, C. Yassuo Okada-Junior, M. Simoes Santos, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, A. Padua, M. Mirolo, J. Drnec, V. Honkimaki, P. Rannou, M. Maréchal, "Thermotropic Ionic Liquid Crystals: Tunable-by-design self-assembling and stimuli-sensible electrolytic materials platform for energy applications."

2) une seconde présentation orale lors du "74th Meeting of the International Society of Electrochemistry" ([74th Annual ISE Meeting](#)) (10 min + 5 min de questions) à Lyon du 3 au 8 septembre 2023. **H. Pung**, C. Yassuo Okada-Junior, M. Simoes Santos, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, A. Padua, P. Rannou, M. Maréchal*, "Thermotropic Ionic Liquid Crystals: Structure/ion transport correlation within stimuli-responsive electrolytes for energy."

VI.2.1 Publications

A ce jour, trois articles sont **en projet** dans le cadre de la dissémination (en 2024) des résultats de l'ANR-[CITADEL](#) :

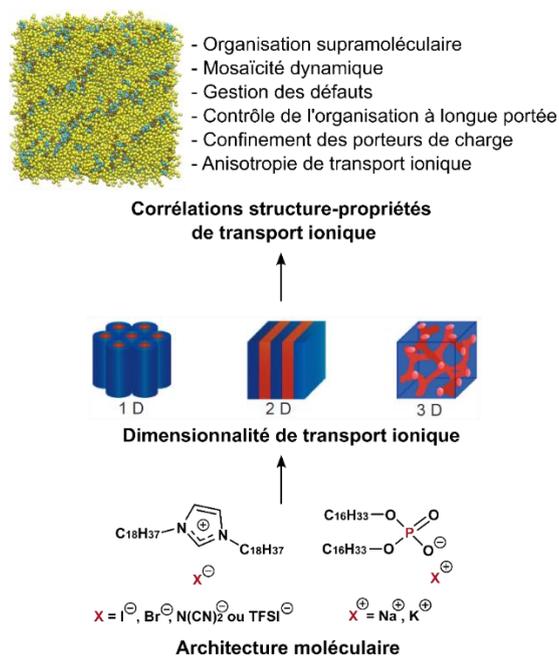
i) Tuneable-by-Design Model Platform of Soft-Matter Electrolytes and the functional role of their mosaicity, **Hélène Pung**, Celso Yassuo Okada-Junior, Sebastien Livi, Jannick Duchet-Rumeau, Patrice Rannou, Manuel Maréchal

ii) *Squaramide-based Ionic Liquids: A promising family of Liquid Crystals*, Celso Yassuo Okada Junior, **Hélène Pung**, Sebastien Livi, Jannick Duchet-Rumeau, Patrice Rannou, Manuel Maréchal

iii) *In-situ SWAXS/PEIS measurements under magnetic field of sodium and potassium-based Thermotropic Ionic Liquid Crystals*, **Hélène Pung**, Patrice Rannou, Manuel Maréchal.

Résumé : Cette thèse est centrée sur la compréhension des corrélations multi-échelles structure/propriétés de transport ionique au sein d'électrolytes organiques : des Cristaux Liquides Ioniques Thermotropes (CLITs) conducteurs anioniques et cationiques (A- et C-CLITs). Ces matériaux stimuli-sensibles combinent les caractéristiques des cristaux liquides thermotropes aux propriétés de transport ionique de dimensionnalité (1D/2D/3D) contrôlées (*encodées par ingénierie moléculaire*) d'électrolytes. Des A-CLITs $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ ($X^- = Br^-, I^-$ & $N(CN)_2^-$) autoorganisés sous forme d'une mésophase smectique A et des C-CLITs DHP^-/Y^+ ($Y^+ = Na^+$ & K^+) s'organisant en des mésophases cubique bicontinue monotrope et colonnaire hexagonale ont été synthétisés et étudiés. Ses électrolytes hiérarchiquement autoassemblés, doués de facultés d'auto-réparation/guérison/cicatrisation dynamiques de défauts, constituent des matériaux électrolytiques bio-inspirés d'intérêt pour un stockage électrochimique 2.0 de l'énergie.

Mots-Clés : Chimie organique, Matière molle fonctionnelle, Cristaux Liquides Ioniques Thermotropes (CLITs), Autoassemblage hiérarchique dynamique, Electrolyte organique bio-inspirés stimuli-sensibles, Corrélations structure/propriétés de transport ionique multi-échelles, Stockage électrochimique de l'énergie.



Abstract: This PhD thesis deals with the detailed understanding and thorough study of the multi-scale correlations between structure and ionic transport properties within advanced organic electrolytes: Anionic and Cationic-conducting Thermotropic Ionic Liquid Crystals (A- & C-TILCs). These stimuli-responsive functional soft materials combine the specific features of thermotropic liquid crystals with ionic transport properties of controlled dimensionality (1D/2D/3D) (*encoded by molecular engineering into the TILC's chemical structure*) highly sought for advanced organic electrolytes. $C_{18}C_{18}Im^+/X^-$ ($X^- = Br^-, I^-$ & $N(CN)_2^-$) A-TILCs dynamically self-assembled into a smectic mesophase A and C-TILCs DHP^-/Y^+ ($Y^+ = Na^+$ & K^+) into monotropic bicontinuous cubic and hexagonal columnar mesophases were synthesized and studied. These hierarchically self-assembled electrolytes, endowed with dynamic self-healing of defects, constitute bio-inspired electrolytic materials for a 2.0 electrochemical energy storage.

Keywords: Organic chemistry, Functional soft matter, Thermotropic Ionic Liquid Crystals (TILCs), Dynamic hierarchical self-assembly, Bioinspired stimuli-responsive organic electrolytes, Multiscale structure/ionic transport properties correlations, Electrochemical energy storage.