



**HAL**  
open science

# Dynamique des ions dans les cristaux liquides ioniques thermotropes

Ousmane Karé

► **To cite this version:**

Ousmane Karé. Dynamique des ions dans les cristaux liquides ioniques thermotropes. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT: 2023SORUS507. tel-04850253

**HAL Id: tel-04850253**

**<https://theses.hal.science/tel-04850253v1>**

Submitted on 20 Dec 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.

ÉCOLE DOCTORALE 388  
CHIMIE PHYSIQUE ET CHIMIE ANALYTIQUE DE PARIS CENTRE

# THÈSE DE DOCTORAT

pour l'obtention du titre de

Docteur en Sciences de Sorbonne Université  
Mention : CHIMIE PHYSIQUE

---

## Dynamique des ions dans les cristaux liquides ioniques thermotropes

---

présentée par  
Ousmane KARÉ

soutenue le 19 décembre 2023 devant un jury composé de :

Mérièm ANOUTI – *Professeure Université de Tours* ..... Rapportrice  
Marie PLAZANET – *Chargée de Recherche CNRS Grenoble* ..... Rapportrice  
Jean-Christophe PERRIN – *Maître de Conférences Université de Lorraine* .... Examineur  
François RIBOT – *Directeur de recherche CNRS Paris* ..... Président  
Sandrine LYONNARD – *Directrice de recherche CEA Grenoble* ..... Co-directrice de thèse  
Guillaume MÉRIGUET – *Professeur Sorbonne Université*..... Co-directeur de thèse  
Quentin BERROD – *Chargé de Recherche CNRS Grenoble* ..... Co-encadrant



# Table des matières

Liste des abréviations et symboles	v
Remerciements	vii
Introduction	1
<b>1 État de l'art sur les électrolytes</b>	<b>3</b>
1.1 Introduction et contexte de l'étude	3
1.2 Accumulateur lithium-ion	4
1.2.1 Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion	4
1.2.2 Quelques technologies de batteries	6
1.2.3 Les électrolytes	7
1.3 Mécanismes de transport des ions dans les électrolytes	10
1.3.1 Diffusion et conductivité	10
1.3.2 Comportement en fonction de la température	11
1.3.3 Transport des ions dans les électrolytes liquides	13
1.3.4 Mécanismes de transport dans les électrolytes solides	15
1.4 Les cristaux liquides ioniques thermotropes comme électrolytes	19
1.4.1 Cristal liquide ionique	20
1.4.2 Les cristaux liquides utilisés comme électrolytes	21
1.4.3 Design moléculaire des TILCs	24
1.4.4 Structures et propriétés des TILCs utilisés dans cette étude	26
1.5 Démarche de l'étude	31
<b>2 Diffusion quasi-élastique des neutrons</b>	<b>33</b>
2.1 Principes et mesures	33
2.1.1 Échelles de mesure de la diffusion quasi-élastique des neutrons	33
2.1.2 Principe de mesure de QENS	33
2.1.3 Facteur de structure dynamique incohérent	39
2.1.4 Mesures QENS en température	41
2.2 Facteur de structure dynamique de quelques modes dynamiques	43
2.2.1 Diffusion translationnelle et par saut	43
2.2.2 Diffusion confinée	48
2.3 Réduction des données expérimentales	52
2.3.1 Corrections instrumentales et normalisation	52
2.3.2 Analyses des données	52
2.4 Quelques exemples d'études QENS	54
2.4.1 L'eau <i>bulk</i>	54
2.4.2 Liquides ioniques	55
2.4.3 Cristaux liquides	56
<b>3 Utilisation de la résonance magnétique nucléaire pour l'étude de la dynamique</b>	<b>59</b>
3.1 Magnétisme nucléaire	59
3.1.1 Influence d'un champ magnétique – Effet Zeeman	60
3.1.2 Influence d'une impulsion radiofréquence	60
3.1.3 Signal de précession libre – <i>Free Induction Decay</i>	61
3.2 Approche phénoménologique de la relaxation	62
3.2.1 Origine de la relaxation nucléaire	62

3.2.2	Nature des interactions à l'origine de la relaxation . . . . .	65
3.3	Déterminations expérimentales des vitesses de relaxation . . . . .	68
3.3.1	Relaxation transversale . . . . .	68
3.3.2	Relaxation longitudinale . . . . .	69
3.3.3	Mesure de la relaxation dans le repère tournant . . . . .	71
3.3.4	Relaxométrie à champ cyclé . . . . .	72
3.3.5	Courbe de dispersion . . . . .	76
3.4	Mesure de la diffusion par l'utilisation de gradients de champ pulsés (PFG-NMR) . . . . .	76
3.5	Méthodes RMN et électrolytes . . . . .	79
3.5.1	Étude de la forme des raies . . . . .	80
3.5.2	Évolution de relaxation avec la température et mécanisme de transport . . . . .	81
<b>4</b>	<b>Dynamique dans les cristaux liquides ioniques thermotropes</b>	<b>85</b>
4.1	Dynamique rapide des TILCs par QENS . . . . .	85
4.1.1	Préparation des échantillons . . . . .	85
4.1.2	Données brutes . . . . .	88
4.1.3	Analyse en température des TILCs (EFWS, IFWS et MSD) . . . . .	92
4.1.4	Susceptibilité Dynamique . . . . .	98
4.1.5	Ajustement des spectres QENS . . . . .	104
4.1.6	Modélisation et Interprétation . . . . .	117
4.2	Étude par RMN de la dynamique au sein des TILCs . . . . .	120
4.2.1	Conditionnement des échantillons et paramètres de mesure . . . . .	120
4.2.2	Étude de BS12-TFSI-H et BS12-TFSI-Li . . . . .	120
4.2.3	Étude de BS12-SO <sub>3</sub> -H et BS12-SO <sub>3</sub> -Li . . . . .	133
4.2.4	Tentatives de mesures par relaxométrie RMN à champ cyclé . . . . .	139
4.3	Conclusions . . . . .	141
<b>5</b>	<b>Dynamique dans les TILCs réticulés</b>	<b>143</b>
5.1	Propriétés des polymères TILCs réticulés . . . . .	143
5.1.1	Synthèse du polymère réticulé BSV-12-SO <sub>3</sub> -H . . . . .	143
5.1.2	Propriété et structure des polymères sulfoniques . . . . .	144
5.2	Dynamique rapide de TILCs polymérisés par QENS . . . . .	149
5.2.1	Données brutes . . . . .	149
5.2.2	Analyse en température : EFWS, IFWS et MSD . . . . .	150
5.2.3	Comparaison des polymères et monomères sulfonés . . . . .	153
5.2.4	Modélisation et interprétation . . . . .	162
5.2.5	Comparaison polymères-monomères . . . . .	163
5.3	Étude par RMN de la dynamique au sein des TILCs polymérisés . . . . .	166
5.3.1	Conditionnement des échantillons et paramètres de mesures . . . . .	166
5.3.2	Évolution des spectres avec la température . . . . .	166
5.3.3	Ajustement des des spectres et évolution avec la température . . . . .	169
5.3.4	Relaxation longitudinale $R_1$ . . . . .	175
5.4	Conclusions . . . . .	178
<b>6</b>	<b>Étude de l'impact du lithium sur la dynamique des ions dans une solution de liquide ionique</b>	<b>179</b>
6.1	Protocoles expérimentaux . . . . .	179
6.1.1	Synthèse du liquide ionique . . . . .	179
6.1.2	Préparation des échantillons . . . . .	180
6.1.3	Mesures RMN . . . . .	180
6.2	Modèle de la relaxation RMN pour les liquides ioniques . . . . .	181
6.3	Résultats et discussion . . . . .	183
6.3.1	Diffusion à longue distance . . . . .	183
6.3.2	Relaxation RMN à haut champ . . . . .	188
6.3.3	Dispersion de la relaxation RMN . . . . .	191
6.4	Conclusions . . . . .	194
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>195</b>

*TABLE DES MATIÈRES*

iii

**Bibliographie**

**214**



# Liste des abréviations et symboles

## État de l'art

Li-ion : lithium-ion

PLi-ion : Polymère lithium-ion

DSC : *Differential Scanning Calorimetry*

SAXS : *Small-angle X-ray scattering*

EMC : *EthylMéthylCarbonate*

EC : Carbonate de Propylène

PC : Carbonate de Propylène

EIS : *Electrochemical Impedance Spectroscopy*

BS12-TFSI-Li : Bi-Substitué – 12 carbones – Dérivé TFSI - lithium

BS12-TFSI-H : Bi-Substitué – 12 carbones – Dérivé TFSI - Proton

BS12-SO<sub>3</sub>-Li : Bi-Substitué – 12 carbones – Dérivé SO<sub>3</sub> - lithium

BS12-SO<sub>3</sub>-H : Bi-Substitué – 12 carbones – Dérivé SO<sub>3</sub> - Proton

LI : liquide ionique

LiTFSI : Bis-(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium

PEC : *Poly(Ethylene Carbonate)*

PEO : Poly(Oxyde d'Éthylène)

PVDF : Poly(Fluorure de Vinylidène)

$Q$  : vecteur de diffusion

SANS : *Small Angle neutron Scattering*

SAXS : *Small Angle X-Ray Scattering*

TILCs : *Thermotropic Ionic Liquid Crystals*

VTF : Vogel-Tammann-Fulcher

WAXS : *Wide Angle X-ray Scattering*

## QENS

EFWS : *Elastic Fixed Window Scan*

IFWS : *Inelastic Fixed Window Scan*

QENS : *Quasi-Elastic Neutron Scattering*

ILL : *Institut Laue Langevin*

PSI : *Paul Scherrer Institut*

ToF : *Time of Flight*

MSD : *Mean Square Displacement*

HWHM : *Half Width at Half Maximum*

EISF : *Elastic Incoherent Structure Factor*

DW : *Debye Waller Factor*

MSD : *Mean Square Displacement*

DT : *diffusion translationnelle*

$D$  : coefficient d'autodiffusion

CE : *Chudley and Elliott*

HR : *Hall and Ross*

SS : *Singwi and Sjölander*

$S(Q, \omega)$  : facteur de structure dynamique

$\chi''(Q, \omega)$  : susceptibilité dynamique

## RMN

$b$  : distance de moindre approche entre deux spins

$B_0$  : champ magnétique statique

$B_1$  : champ magnétique radio-fréquence (à  $\omega_0$ )

CSA : *Chemical Shift Anisotropy*, Anisotropie de déplacement chimique

DD : *Dipole-Dipole*

$\delta$  : déplacement chimique ou durée d'application des gradients dans l'expérience PFG

$\Delta$  : durée de diffusion dans l'expérience PFG

FFC : *Fast Field Cycling*, Cyclage de champ rapide

$G$  : intensité des gradients de champ magnétique dans l'expérience PFG

$M$  : aimantation

$N$  : nombre de spins par unité de volume

NP : séquence non-polarisée

$\nu_0$  : fréquence de résonance en Hz

$\omega_0$  : fréquence angulaire exprimée en  $\text{rad s}^{-1}$

PFG : *Pulsed Field Gradient*, gradient de champ pulsé

PP : séquence pré-polarisée

$R_1$  : vitesse de relaxation longitudinale

$R_{1\rho}$  : vitesse de relaxation dans le repère tournant

$R_{1,\text{intra}}$  : contribution intramoléculaire ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) à la vitesse de relaxation longitudinale

$R_{1,\text{inter}}$  : la contribution intermoléculaires ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) à la vitesse de relaxation longitudinale

$R_{1,\text{inter}}^{HF}$  : contribution anion-cation ( $^{19}\text{F}-^1\text{H}$ ) à la vitesse de relaxation longitudinale

$R_2$  : vitesse de relaxation transversale

RF : radiofréquence

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

$\tau$  : délai de relaxation

$\tau_D$  : temps de corrélation translationnelle

$\tau_r$  : temps de corrélation rotationnelle

# Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de thèse Guillaume MERIGUET et ma co-directrice de thèse Sandrine LYONNARD pour m'avoir permis d'intégrer au sein du laboratoire PHENIX de Sorbonne Université. Je témoigne à mon directeur Guillaume MERIGUET toute ma gratitude, pour la confiance tout au long de ces trois années, mais aussi pour ses conseils et nos discussions (scientifiques ou non). Merci, pour ta patience, ton expérience et ta gentillesse. Je remercie vivement Quentin BERROD, mon encadrant coté CEA GRENOBLE qui a été extrêmement présent du début à la fin de ma thèse bien que j'aie passé la plupart de mon temps à PHENIX. Merci à lui pour son accueil lors de mes visites à ILL, pour et pour son aide précieuse sur les logiciels et les traitements qui n'étaient pas du tout facile à distance. Un grand merci à mon encadrante Anne-Laure ROLLET (PHENIX) et Sandrine Lyonnard (CEA Grenoble) pour leur confiance et pour leur temps lors des réunions régulières qui m'ont permis de faciliter l'organisation de mon travail. Leur implication dans ce projet est réelle et leurs connaissances ont été d'une grande importance pour l'avancement de mes travaux. Merci d'avoir été plus que des tuteurs, d'avoir été de smeenors bienveillants qui ont nourri ma curiosité et m'ont encouragé à repousser mes limites. Ce travail est le résultat de notre collaboration, et je partage avec vous une profonde gratitude. Avec respect et reconnaissance.

Merci à Mesdames Marie PLAZANET et Mériem ANOUTI d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse ainsi qu'aux autres membres du jury, Messieurs Jean Christophe PERRIN et FRANÇOIS RIBOT en tant qu'examinateur et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et leurs remarques très intéressantes. Je souhaite exprimer mes remerciements à Natalie MALIKOVA pour les nombreux échanges très enrichissants autour de la QENS. Je remercie également Pierre LEVITZ qui a souvent participé aux réunions mais pas seulement. Tu as notamment été d'une grande aide pour comprendre la science derrière les appareils pour les expériences de relaxométrie en général. Je suis également très reconnaissant envers Juliette Sirieix PLÉNET et Antonio de Souza Neto BRAGA, avec qui j'ai eu l'honneur et le plaisir de collaborer dans le cadre de l'étude par RMN à multi-échelle de la Choline de TFSI mélangée avec du sel de lithium LiTFSI.

Dans le cadre du financement ANR Move your ion, j'ai eu l'opportunité de collaborer avec Agathe BELIME, Caroline KELLER et Lionel PICARD que je souhaite remercier. Je remercie particulièrement Laurent BERNARD pour les mesures et les analyses de DSC, SAXS et de conductivité sur nos composés.

Je tiens à remercier M. Laurent MICHOT en sa qualité de directeur du laboratoire de PHENIX et pour son soutien au cours de ma thèse.

Je remercie tous les autres membres du laboratoire PHENIX que j'ai eu la chance de côtoyer et plus spécifiquement Jacques FRIES, Félicien Pauly, Florian, Camille BACON, Jeanne DECAYEUX, Sivagen, Alice, Sarah MEZDARI, Mathieu, Anna Alice, Benjamin ROTENBERG, Marie et à tous les permanents et non-permanents du laboratoire PHENIX.

Merci à José Gomes, Sandrine Leclerc et Amandine Anfry pour leur disponibilité, l'aide apportée concernant l'utilisation de la boîte à gants ou encore pour les commandes passées. Je veux aussi remercier le service administratif du laboratoire PHENIX, Gérard Guillard, Stéphanie Grison pour leur réactivité et leur disponibilité, notamment pour l'organisation des missions.

Je remercie tous mes amis à l'extérieur du laboratoire : Pape El hadj THIAM, Yan-khoba GAYE, Boukhary COULIBALY, Baba CISSOKHO, Abdoul SY, Birame DIENG, Bahore DRAME, Nogoye SECK, Marame NDIAYE et ma famille qui m'ont soutenue jusqu'à la fin : ma mère ; mes sœurs : Aby KARE, Ndeye Khady KARE, ; mon père, mes frères : Amadou, Fodé, Mame Alé, Gawsou, Pape Mamadou ; mon cousin Bakary DIOUF et mes oncles qui ont beaucoup contribué à mes études financièrement et moralement : Magueye DIOUF, Tonton Babacar DIOUF, Ousmane DIOUF, les jumeaux Abdou khadre et Fallou DIOUF et également une soeur en France très gentille Sira DIOUF.

Finalement, je remercie beaucoup des grand frères comme Matar DIOP et idrissa NDIAYE de m'avoir bien encadré et soutenir depuis le collège.

# Introduction

La thèse s’inscrit dans le cadre du projet ANR *Move Your Ion* qui vise à comprendre la dynamique ionique dans des cristaux liquides ioniques thermotropes ou TILCs. Ce projet repose sur une approche systématique multi-échelle et une approche multidisciplinaire combinant l’électrochimie et la physique de la matière molle. Il se concentre sur une classe de composés modèles polyvalents et leurs analogues polymérisés, allant de la conception et la synthèse des matériaux à la caractérisation de leur structure et de leur propriétés de transport. Les matériaux étudiés sont des candidats potentiels pour être utilisés en tant qu’électrolytes solides pour batteries.

Le concept de structures supra-moléculaires ajustables par conception a ouvert des perspectives passionnantes pour le développement de matériaux fonctionnels synthétiques innovants utilisés dans les domaines des sciences de l’énergie [1].

La mise au point de ces nouveaux matériaux pour leur intégration dans des dispositifs requiert une amélioration de l’interconnexion entre leur structure et leur capacité de transport, adaptée à l’objectif visé. Les avancées technologiques reposent sur une connaissance avancée des mécanismes clés pilotés par les ions et de leur efficacité dépendante de l’échelle, afin de définir ou optimiser les contraintes imposées par la structure sur les espèces ioniques sélectionnées.

La sélectivité des ions et leur transport sont étroitement liés à la morphologie des systèmes ioniques auto-organisés sur une échelle spatiale étendue, allant typiquement de l’échelle moléculaire à l’échelle nano-, méso- et macroscopique [2]. En effet, l’auto-assemblage des structures ioniques résulte d’interactions intermoléculaires complexes qui se manifestent à l’échelle nanométrique par une ségrégation de phase en domaines ionophiles et ionophobes [3–5].

Le confinement des ions au sein de structures en une, deux ou trois dimensions, la présence de canaux ioniques, le degré de tortuosité et de connectivité du réseau ionique, ainsi que la présence d’interfaces chargées, peuvent induire un comportement de dynamique spécifique à multi-échelle, qui diffère considérablement des propriétés en volume (*bulk*) [6, 7].

Le projet *Move Your Ion* propose d’établir les caractéristiques fondamentales des mécanismes de déplacement des ions en examinant en détail des matériaux typiques aux échelles de longueur pertinentes. Pour atteindre cet objectif, une stratégie en deux volets est proposée :

- synthétiser une nouvelle classe de matériaux cristaux liquides ioniques thermotropes (TILCs) fournissant quatre caractéristiques clés : un groupe promésogène avec un potentiel d’interaction intermoléculaire prononcé, un espaceur flexible à longue chaîne permettant l’auto-assemblage de nanostructures conduisant à des chemins de transport ionique bien définis, une fonction anionique liée de manière covalente (assurant la conductivité par un seul ion), et un porteur de charge cationique (facilement sélectionné par échange ionique,  $H^+$  et  $Li^+$ ).

- Effectuer une analyse dynamique multi-échelle allant de l'échelle moléculaire à l'échelle micrométrique. La dynamique des ions est explorée sur dix ordres de grandeur en termes de longueur et de temps caractéristiques, en combinant des techniques spectroscopiques et d'électrochimie.

Dans cette thèse, l'objectif est de comprendre comment le transport des ions s'effectue au sein d'une nouvelles familles de cristaux liquides ioniques, en le corrélant avec la conductivité ionique à l'échelle macroscopique et l'organisation structurale. Nous nous focalisons sur l'étude de deux familles d'électrolytes. La première famille est constituée de monomères possédant des propriétés de cristaux liquides, appelée TILCs. Leur synthèse et caractérisation ont en partie été décrites dans le cadre du projet *Move Your Ion* avant mon arrivée. Dans cette étude, nous avons mené une analyse fondamentale des mécanismes de transport des ions au sein de ces structures, à l'échelle moléculaire et à l'échelle micrométrique. La deuxième famille est composée de polymères obtenus à partir des monomères de TILCs par réticulation photo-amorcée.

Ce manuscrit est divisé en six chapitres :

Le chapitre 1 situe le contexte de l'étude et aborde notamment l'organisation structurale des TILCs et les mécanismes de conduction des ions de différentes classes d'électrolytes utilisées dans les batteries lithium-ion. Ensuite, nous décrivons les propriétés essentielles des nouveaux types d'électrolytes à base de TILCs. Enfin, nous exposons le concept des TILCs synthétisés, leurs propriétés physico-chimiques et leur conductivité ionique.

Les chapitres 2 et 3 présentent les méthodes expérimentales employées pour sonder la dynamique aux échelles moléculaires nano-, méso- et macroscopique dans les cristaux liquides ioniques thermotropes : la diffusion quasi-élastique des neutrons et la résonance magnétique nucléaire.

Dans le chapitre 4, nous présentons les résultats des caractérisations dynamiques des ions au sein de quatre monomères de TILCs (anion  $\text{SO}_3^-$  et TFSI<sup>-</sup>, cation  $\text{H}^+$  et  $\text{Li}^+$ ) en utilisant la diffusion quasi élastique des neutrons et la relaxométrie RMN.

Le chapitre 5 porte sur l'étude des polymères réticulés de TILCs caractérisés d'une manière analogue aux monomères. Nous nous sommes intéressé aux polymères sulfoniques sous forme lithiée et protonée sur une large plage de température. Un traitement original des spectres nous a permis d'isoler la dynamique propre du proton à l'échelle moléculaire.

Le chapitre 6 s'intéresse à la modification de la dynamique de l'ensemble des ions présents dans un liquide ionique ( $([\text{Chol}][\text{TFSI}])$ ) suite à l'ajout d'un sel contenant par exemple du  $\text{Li}^+$ . Cette étude menée en parallèle du projet initial sur un électrolyte liquide permet d'une part d'avoir un point de comparaison par rapport aux matériaux TILCs et d'autre part une approche complémentaire de la compréhension des mécanismes de transport ionique et de leur évolution par des méthodes RMN d'étude de la dynamique.

# Chapitre 1

## État de l'art sur les électrolytes

Dans ce premier chapitre, nous introduisons les concepts utiles pour notre étude ainsi que notre démarche. Tout d'abord, nous présentons un rapide état de l'art de la technologie des batteries lithium-ion, avec un focus sur les différents électrolytes utilisés et les mécanismes de transport associés. Nous nous intéressons ensuite à de nouveaux électrolytes organiques auto assemblés à base de cristaux liquides ioniques thermotropes, qui sont l'objet de notre étude. L'intérêt d'une caractérisation multi-échelles de la dynamique au sein des cristaux liquides ioniques thermotropes émerge de la nécessité de comprendre les mécanismes de transport ionique dans ces structures complexes, où le transport des ions est fortement lié à la structure des matériaux (monomères et polymères) et à la nature des groupements anioniques et des contre-ions.

### 1.1 Introduction et contexte de l'étude

Au cours des dernières années, les chercheurs du monde entier se sont activement penchés sur la recherche de nouvelles technologies de batteries pour le stockage de l'énergie. Aujourd'hui, cette thématique est en plein essor en raison des besoins croissants de l'humanité en matière d'énergie et de la prise de conscience de l'importance de protéger notre planète. De nombreux projets ont été lancés pour répondre à ces besoins énergétiques. Parmi eux, on peut citer les projet gigantesques de *gigafactories*, usines géantes de batteries pour véhicules électriques. L'objectif est de contribuer à l'élimination progressive des véhicules thermiques en Europe.

L'invention par Alessandro Volta de la pile électrique, capable de stocker l'énergie sous forme électrochimique, a ouvert la voie à un nouveau domaine de recherche et à une nouvelle discipline scientifique appelée le stockage électrochimique de l'énergie. Le désir d'améliorer les performances et de miniaturiser les dispositifs des premières piles a conduit les chercheurs à se pencher sur la substitution des matériaux utilisés dans leur conception. Il existe aujourd'hui plusieurs technologies de stockage de l'énergie, qui ont évolué depuis la première invention.

Parmi les technologies actuelles, les batteries à ions lithium sont les plus performantes. Le concept date des années 1980 et la commercialisation de 1991, avec notamment la mise sur le marché de la première batterie Li-ion par Sony Corp.

Au cours des deux dernières décennies, l'utilisation des batteries au lithium s'est largement répandue, touchant de nombreux secteurs, en particulier les appareils électroniques portables tels que les téléphones mobiles, et les véhicules électriques. Le choix du lithium s'explique par ses propriétés intéressantes, notamment sa légèreté, son potentiel chimique

minimal et sa capacité élevée en tant que matériau de stockage d’énergie. Parmi les technologies basées sur l’utilisation du lithium, on distingue plusieurs catégories, notamment le lithium-ion et le polymère lithium-ion (PLiON), qui impliquent l’insertion du lithium dans une structure hôte comme le graphite ou les couches d’un oxyde de métal de transition, et le lithium métal qui par définition est l’anode la plus dense en énergie possible.

Les technologies Li-ion et PLi-ion contribuent à réduire les risques de court-circuit et d’explosion des batteries. Le développement de nouveaux types d’électrolytes est important pour améliorer la sécurité dans les batteries actuelles, qui sont presque toutes à base d’électrolyte liquide inflammable, mais également pour augmenter la densité d’énergie et pour intégrer de nouveaux matériaux d’électrodes de haute performance.

Il existe également d’autres technologies commercialisées ou en développement, par exemple les batteries au sodium-ion, ou bien lithium-soufre, lithium-air, batteries aqueuses, etc. Dans notre étude, nous allons nous concentrer sur la batterie Li-ion.

## 1.2 Accumulateur lithium-ion

### 1.2.1 Principe de fonctionnement d’une batterie lithium-ion

Un accumulateur électrochimique est un système de stockage d’énergie permettant de convertir l’énergie stockée en énergie électrique. Le système est principalement composé de trois composantes : les électrodes (positive et négative), l’électrolyte liquide constitué de sel de lithium dissout dans un solvant organique, qui assure le transport des ions  $\text{Li}^+$  entre ces deux électrodes, et le séparateur.

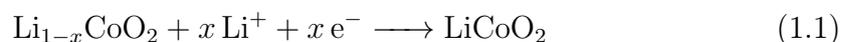
Les électrodes sont des matériaux utilisés pour permettre l’insertion du lithium et le stockage d’énergie. Elles sont le siège des réactions d’oxydo-réduction. Dans une batterie, le terme *cathode* désigne l’électrode positive, tandis que le terme *anode* désigne l’électrode négative. Les matériaux utilisés dans ces électrodes sont appelés *matériaux actifs*. Leurs potentiels chimiques guident le choix des électrodes. Le courant électrique est généré à partir des réactions d’oxydo-réduction aux deux électrodes, engendrées par la différence de potentiel entre les deux électrodes.

L’électrode négative est le plus souvent un matériau actif composé de graphène qui permet l’insertion du lithium par intercalation entre les plans de graphène. Il existe des électrodes composites constituées de graphite et de silicium ou autres matériaux du groupe IV, qui possèdent des capacités théoriques extrêmement élevées. Ces composites de type  $\text{SiO}_x$  ou  $\text{SiC}$  sont actuellement les matériaux fournissant les densités d’énergie les plus élevées.

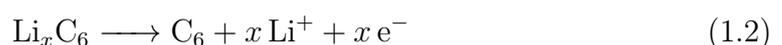
L’électrode positive est un matériau actif à base d’oxydes mixtes de métaux de transitions présentant des structures cristallines dans lesquels les ions lithium sont insérés ou incorporés. Les plus utilisés et étudiés sont des structures lamellaires (comme le  $\text{LiCoO}_2$  ou les NMC) et spinelles (comme le  $\text{LiMn}_2\text{O}_3$  et olivines).

Si l’on considère l’exemple historique graphite/ $\text{LiCoO}_2$  (figure 1.1), le fonctionnement est régi par les réactions suivantes :

— l’électrode positive s’oxyde selon la réaction suivante :



— l’électrode négative de matériau par exemple de formule  $\text{LiC}_6$  se réduit par la réaction suivante :



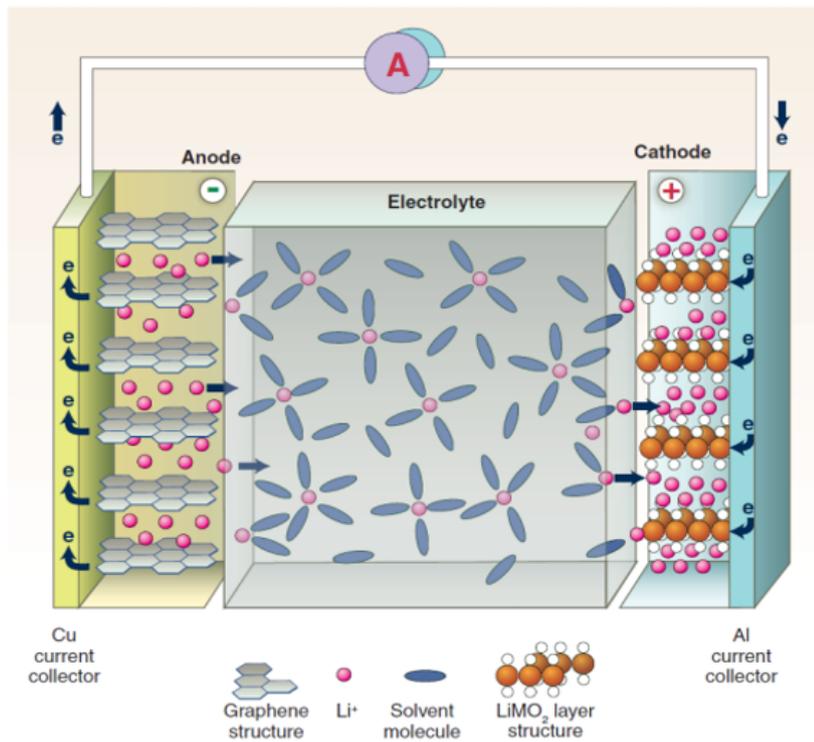
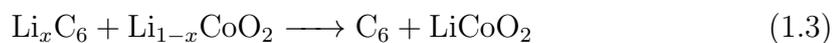


Figure 1.1 – Schéma d'une batterie Li-ion lors de la décharge [8]

— L'équation bilan est donc la suivante :



Le polymère séparateur est une membrane isolante qui permet d'éviter tout contact direct entre les deux électrodes. C'est en général un matériau microporeux imbibé d'électrolyte liquide.

Les batteries Li-ion actuelles connaissent des limitations. Tout d'abord, elles présentent des problèmes de sécurité liés à l'électrolyte liquide inflammable tout au long de leur cycle de vie, depuis la fabrication, l'utilisation et la fin du cycle. Dans le cas où l'électrolyte liquide est composé d'un mélange de solvants organiques et un sel de lithium  $\text{LiPF}_6$ , la nature et la composition de cet électrolyte est la source de l'inflammabilité des batteries. En cas d'ouverture ou de dysfonctionnement de la batterie, elle peut s'échauffer et prendre feu spontanément, libérant ainsi de nombreux produits toxiques (gaz HF).

Par ailleurs, les batteries actuelles atteignent les limites théoriques en terme de densité d'énergie. Pour augmenter la densité d'énergie et maintenir la sécurité, une solution envisageable est d'utiliser du lithium métallique comme matériau d'électrode. Son utilisation permet de réduire la masse, du matériau d'électrode et du *packaging* d'un facteur d'environ 10. Cependant, cela pose de nombreux problèmes du fait, notamment, de l'extrême réactivité du lithium métal et de la formation des dendrites qui peut provoquer de courts-circuits.

Enfin, la durée de vie et les performances des batteries Lithium sont encore insuffisantes pour nombre d'applications, notamment dans la mobilité électrique. De plus, des critères supplémentaires comme le recyclage, l'éco-conception, ou bien l'attention aux ressources toxiques ou rares, deviennent très importants et requièrent l'innovation dans des technologies à faible impact environnemental. Par conséquent, il existe plusieurs voies

explorées actuellement pour inventer de nouvelles batteries plus efficaces, plus durables, plus sûres et plus écologiques.

### 1.2.2 Quelques technologies de batteries

Il existe une très grande variété de matériaux pouvant insérer des ions dans leurs structures, et une grande variété de systèmes électrochimiques possibles qui peuvent répondre à des applications très variées, pour lesquelles les critères sont différents. Par exemple, dans un véhicule électrique on aura besoin d’une densité d’énergie massique et volumique élevée, ce qui n’est pas le cas pour des applications stationnaires par exemple.

**Technologie sodium-ion** Il s’agit d’une technologie alternative au Li-ion qui a été étudiée depuis les années 1970. Elle repose sur l’échange réversible de cations sodium  $\text{Na}^+$ . Bien qu’elle ait été quelque peu délaissée en raison du développement important des batteries au lithium-ion, elle suscite actuellement un regain d’intérêt en raison de la disponibilité du Sodium sur terre et dans les océans. Le sodium est en effet un élément abondant et son coût est sept fois moins élevé que celui du lithium, ce qui génère une forte concurrence sur le marché.

**Technologie lithium-air** Il s’agit d’une technologie alternative aux batteries Li-ion, basée sur l’échange réversible de lithium avec l’oxygène de l’air. Cette technologie permet de stocker bien plus d’énergie que les technologies actuelles, avec une densité d’énergie extrêmement élevée et une capacité deux fois supérieure (500 Wh/kg) à celle des batteries Li-ion. De plus, elle est légère et offre une autonomie nettement supérieure, ce qui pourrait mieux répondre aux besoins futurs des véhicules électriques.

**Technologie tout solide** L’un des enjeux actuels dans le Li-ion consiste à remplacer l’électrolyte liquide par un électrolyte tout solide, ce qui devrait réduire la croissance de dendrites et améliorer la sécurité, tout en permettant en principe d’utiliser le Li-métal à l’anode, si les problèmes de stabilité peuvent être contrôlés. C’est la raison pour laquelle, au cours de ces dernières années, la communauté de recherche s’efforce activement d’améliorer et d’optimiser de nouveaux types d’électrolytes solides pour les intégrer dans les dispositifs de stockage d’énergie. La technologie est essentiellement la même que celle utilisée dans les batteries Li-ion à électrolyte liquide. Un électrolyte solide doit remplir un cahier des charges très contraignant et posséder des propriétés clés, parmi lesquelles on peut citer :

- Conductivité ionique : similaire aux électrolytes liquides ( $> 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ),
- Conductivité électronique : la plus faible possible pour empêcher le phénomène d’auto-décharge,
- Stabilité thermique et électrochimique : pour pouvoir bien transporter les ions entre les deux électrodes du système, il faut impérativement avoir un électrolyte thermodynamiquement stable sur une large fenêtre en température adaptée à son utilisation,
- Le coût, qui est important pour la reproductibilité de l’électrolyte solide à plus grande échelle.

Dans la suite, nous allons nous focaliser sur ce type de batteries, et présenter plus en détail les différentes options pour le choix d’un électrolyte solide, ainsi que les propriétés structurales et fonctionnelles des matériaux les plus utilisés ou étudiés actuellement.

La batterie dite "tout solide" est une technologie basée sur le transport des ions lithium dans un électrolyte solide. Les premières batteries tout solides ont été développées par Bates et al [9] et reposent sur le mélange du composé de  $\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.2}$ . A l'heure actuelle, Toyota vient de créer la toute première batterie solide de son histoire, et annonce une production prévue en 2025. Les batteries sont sous forme de micro batterie avec quelques micromètres d'épaisseur [10]. Elles sont obtenues par couches minces à partir de la technique de dépôt par voie physique (PVD). Ces batteries solides présentent des limites comme une faible conductivité ionique, ou des limites intrinsèques comme la formation des dendrites de lithium métallique [11, 12] et la décomposition de produits sur les interfaces de la partie cathodique [13].

### 1.2.3 Les électrolytes

Les électrolytes jouent un rôle essentiel dans le système électrochimique et dans le fonctionnement de la batterie. L'électrolyte est en effet le milieu dans lequel a lieu le transport des ions d'une électrode à l'autre. Il en existe plusieurs types, principalement : les électrolytes liquides, les liquides ioniques et les électrolytes solides (polymères, gels, céramiques ou hybrides).

#### 1.2.3.1 Les électrolytes liquides

Les électrolytes liquides sont les électrolytes les plus employés dans les systèmes de stockage d'énergie qui existent actuellement dans le monde, notamment les batteries lithium-ion. Un électrolyte liquide est un mélange de sel dissout dans un solvant. Les propriétés de ces électrolytes sont une conductivité ionique élevée et une faible conductivité électronique. Cependant, les électrolytes liquides ont des inconvénients : ils peuvent endommager les composants électroniques tels que les circuits imprimés, les connexions, les contacts et les câbles. Les électrolytes liquides sont souvent utilisés dans les batteries rechargeables, et si les batteries sont mal manipulées ou stockées, elles peuvent fuir et endommager l'appareil.

**Solvants** On n'utilise pas n'importe quel solvant, il doit respecter certaines normes : avoir une bonne solubilité de sels de lithium, pas de réactions avec les électrodes, une stabilité chimique et une fenêtre électrochimique la plus large possible. Les mélanges de solvants utilisés dans les batteries aux électrolytes liquides commercialisés sont les carbonates cycliques et les carbonates linéaires. Les carbonates cycliques sont principalement le carbonate d'éthylène (EC) et le carbonate de propylène (PC), dont les propriétés suivantes jouent un rôle important dans le fonctionnement de la batterie : une faible pression de vapeur saturante, une constante diélectrique pour bien pouvoir solubiliser le sel de lithium et une fenêtre étendue de stabilité électrochimique. Parmi les carbonates linéaires, il existe le carbonate de méthyle et d'éthyle (EMC), le carbonate diéthyle (DEC), le carbonate diéthyle (DEC) et le carbonate de diméthyle (DMC). Ces derniers améliorent la mobilité ionique en diminuant la viscosité.

**Sels de lithium** Le sel de lithium permet d'obtenir la conduction de l'ion lithium au sein de l'électrolyte lorsque celui est dissout dans un solvant. Les sels utilisés dans les batteries jouent un rôle important sur les propriétés des électrolytes notamment pour les batteries lithium-ion. La structure et la stabilité électrochimique de l'électrolyte dépend du sel utilisé et de son anion correspondant [14, 15]. Le sel le plus utilisé dans la technologie

lithium-ion commercialisée est le  $\text{LiPF}_6$  [16] mais plusieurs autres sels ont étudiés et testés en remplacement de celui ci. On peut citer comme exemple les  $\text{LiClO}_4$  [17],  $\text{LiAsF}_6$  [18],  $\text{LiBF}_4$  [19, 20] et  $\text{LiTFSI}$  [21, 22].

Ces différents sels ont des propriétés différentes de  $\text{LiPF}_6$  et peuvent être utilisés aussi dans d’autres technologies de batterie.

**Liquides ioniques** Les liquides ioniques sont des sels fondus dont la température de fusion est inférieure à  $100^\circ\text{C}$ . Ils sont composés d’un cation organique et d’un anion organique ou inorganique. Les liquides ioniques présentent plusieurs caractéristiques distincts :

- Une faible volatilité
- Une température d’ébullition modérée
- Une pression de vapeur saturante élevée
- une stabilité à haute température.

Ils sont également non inflammables, ce qui les distingue des électrolytes standards à base de carbonates utilisés communément dans les batteries lithium-ion.

La solubilité des liquides ioniques dépend de la nature des cations et des anions qui les composent. Dans la plupart des liquides ioniques couramment utilisés, les ions sont généralement de grande taille. Cette diversité de paires ioniques permet d’ajuster les propriétés des liquides ioniques en fonction des besoins spécifiques. En raison de la variété des combinaisons possibles entre les cations et les anions que l’on peut synthétiser, il existe une vaste diversité de liquides ioniques. Il est possible de créer un liquide ionique avec des propriétés spécifiques en ajustant le choix du cation ou de l’anion. Si vous souhaitez obtenir plus d’informations sur les comparaisons entre les différents liquides ioniques étudiés et leurs propriétés fonctionnelles, je vous invite à consulter cette review [23].

Les liquides ioniques trouvent leur utilisation dans la technologie des batteries au lithium-ion. Parmi la grande variété des anions perfluorés dans les liquides ioniques, le TFSI est le plus utilisé du fait de ses bonnes propriétés physico-chimiques comme une conductivité ionique élevée, une grande stabilité électrochimique et thermique [24, 25]. En ce qui concerne le cation, beaucoup de travaux se sont basés sur les dérivés de sels d’ammonium quaternaire comme les pyridinium, imidazolium, pyrrolidinium ou encore piperidinium.

Malgré toutes les recherches menées sur les liquides ioniques comme électrolytes pour batteries lithium-ion, il reste des défis à relever car à température ambiante, la conductivité ionique est moins bonne que celle dans les électrolytes liquides classiques et il n’y a pas une bonne mobilité du cation du fait de la viscosité élevée.

### 1.2.3.2 Électrolytes solides

Comme nous l’avons évoqué précédemment, les électrolytes solides représentent une avancée significative dans la technologie des batteries au lithium-ion, répondant en particulier aux exigences croissantes du secteur des véhicules électriques, où la sécurité est une préoccupation majeure.

Au cours des dernières années, un grand nombre d’électrolytes solides conducteurs ioniques ont été développés. Ils sont principalement classés en deux catégories : les électrolytes solides inorganiques et organiques.

**Les électrolytes inorganiques** : Les électrolytes solides inorganiques prometteurs pour les batteries tout solide sont généralement classés en deux catégories : les oxydes

et les sulfures. Parmi les oxydes, on trouve divers types tels que les perovskites, les NASICON, les grenats, etc. Les oxydes et les sulfures présentent tous deux des avantages en termes de conductivité ionique et de sélectivité, mais ces propriétés sont particulièrement remarquables dans le cas des sulfures. Les oxydes, en revanche, se distinguent par leur stabilité sur une large gamme de températures et leur résistance chimique notable, tandis que les sulfures présentent certains inconvénients tels qu'une stabilité chimique et électrochimique moins satisfaisante, ce qui demeure un défi à surmonter [26, 27]. D'une manière générale, les électrolytes solides sont des composés qui doivent être synthétisés à haute température, sont difficiles à mettre en oeuvre, et posent des problèmes de compatibilité avec les électrodes.

**Les électrolytes organiques et polymères** En 1970, P.V. Wright [28] et ses collègues ont apporté des contributions significatives à la compréhension de l'utilisation des polymères en tant qu'électrolytes et quelques années plus tard Armand et al [29] prétendaient que c'était envisageable d'utiliser les électrolytes à base de PEO (poly oxyde d'éthylène) dans les applications des dispositifs électrochimiques à l'état solide. Les matériaux organiques ont en général une mauvaise conductivité, sont peu stable thermiquement et électrochimiquement, et ils ont une mauvaise sélectivité [30]. Cependant, ils ont l'avantage d'être beaucoup plus faciles à mettre en oeuvre que les inorganiques, et de présenter de meilleures interfaces avec les électrodes. Le seul exemple commercial à l'heure actuelle est la *BlueSolution*® de Bolloré, une technologie utilisant le PEO comme électrolyte avec du lithium-métal, mais nécessitant de fonctionner à haute température.

Le PEO est de loin le polymère le plus étudié car il présente dans la phase amorphe, une bonne flexibilité mécanique, une faible capacité à dissoudre les ions ( $\epsilon_r = 5$ ) mais compensée par la bonne complexation de l'ion lithium, bonne stabilité électrochimique [31]. Il possède comme inconvénient une faible conductivité ionique ( $10^{-6} - 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ ) à la température ambiante [32, 33]. La bonne conductivité finale dépend fortement du choix du sel, qui est un paramètre essentiel dans l'électrolyte polymérique. Il est donc nécessaire de choisir un sel hautement soluble dans le POE. De plus, l'effet du sel joue également un rôle dans l'organisation de l'architecture d'un électrolyte polymère. Plus la taille de l'anion est grosse, plus les électrons sont délocalisés au sein de la molécule et donc plus la conductivité augmente. C'est la raison pour laquelle les sels LiTf [34], LiTFSI [35], LiBETI [36], LiFSI [37] ont une conductivité élevée, une bonne solubilité et une grande fenêtre de stabilité chimique et thermique. La conductivité est plus élevée lorsque le cation du sel associé se dissocie plus rapidement de l'anion, qui est le plus stable parmi les groupements électroattracteurs tels que le fluorure ( $\text{F}^-$ ) ou le sulfonate  $\text{SO}_3^{2-}$ .

Une autre étude réalisée par Appetecchi et al. [38] montre que le système LiBOB/PEO conduit à une conductivité très élevée.

Hovington et al. ont réussi à mettre en oeuvre une batterie tout solide à base de polymère en préparant des électrodes de  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) mélangé avec du POE-LiTFSI et à du noir de carbone à des proportions différentes dans l'eau [39]. Dans ces batteries, ils ont également préparé une membrane séparatrice à base de PEO mélangé avec du TFSILi dissous dans l'acétonitrile. Ensuite, le mélange a été soumis à une étape de traitement thermique, suivi d'une compression à 0,2 MPa. Ce processus est simple à réaliser et à mettre en oeuvre à l'échelle industrielle. C'est à la température de 70 °C que ces performances remarquables sont obtenues, ce qui demeure relativement élevé. L'étude met en évidence que les performances sont étroitement liées à la nanostructuration du matériau actif employé.

On peut noter aussi que l’électrolyte polymère présente aussi un intérêt majeur, qui est de se mélanger avec un électrolyte inorganique pour donner une classe de polymère appelé les hybrides. Pour améliorer les propriétés de conductivité et mécaniques, plusieurs approches ont été proposées dans la littérature comme la préparation d’électrolytes de polymères composites et lorsque celui ci est aussi ajouté dans les polymères en phase plastique [40].

## 1.3 Mécanismes de transport des ions dans les électrolytes

La propriété la plus importante à étudier concernant les électrolytes est la conductivité ionique. Cette dernière est un facteur crucial qui caractérise l’efficacité du transport des ions entre les deux électrodes dans un dispositif de stockage d’énergie. Le transport des ions au sein de l’électrolyte est régi par les mécanismes de transport ionique qui dépendent de l’état physique choisi du matériau (liquide ou solide), des constituants chimiques de l’électrolyte et de sa structure.

Dans cette partie, nous introduisons les différents mécanismes de transport des ions existant dans les différents états physiques des électrolytes (liquides, solides cristallins, solides amorphes ou vitreux).

### 1.3.1 Diffusion et conductivité

La détermination du mécanisme de transport ionique dans les électrolytes utilisés dans des dispositifs électroniques ou autres est une étape cruciale afin de continuer à améliorer leurs performances. Le transport des ions peut avoir lieu via un grand nombre de processus physiques et chimiques, tels que la diffusion fickienne dans un liquide, ou confinée dans une membrane poreuse, etc. Il existe de nombreuses techniques expérimentales pour caractériser ces processus aux différentes échelles pertinentes, comme la mesure spectroscopique par impédance à l’échelle macroscopique, la RMN à gradient de champ pulsé, la relaxométrie RMN à l’échelle micrométrique et la diffusion quasi élastique des neutrons (QENS) à l’échelle moléculaire. Ces méthodes ont été utilisées en particulier pour étudier le mécanisme de transport des ions dans les électrolytes polymères.

La modélisation moléculaire joue également un rôle important dans la détermination des mécanismes de transport. En vérifiant expérimentalement les théories modélisées, de nombreux mécanismes ont pu être mis à jour. Le mécanisme de transport des ions est influencé en général par plusieurs facteurs tels que la taille des ions, la charge, la viscosité, la concentration, la nature de l’électrolyte, la pression et la température. Le transport des ions implique généralement trois mécanismes que sont la diffusion, la convection et la migration des ions dans les électrolytes. La diffusion est un mouvement des ions d’une région de forte concentration vers une région de faible concentration. C’est un processus lent qui est évalué par un paramètre appelé coefficient de diffusion de l’ion étudié. Il existe de nos jours plusieurs techniques expérimentales et théoriques utilisables pour déterminer le coefficient de diffusion. La loi utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion est appelée la première loi Fickienne de diffusion [41–43] et elle est modélisée mathématiquement par la relation suivante :

$$J(r, t) = -D\nabla c(r, t) \quad (1.4)$$

$c(r, t)$  est la concentration du milieu à la position  $r$ ,  $J$  est le flux de particule,  $D_M$  est le coefficient de diffusion de l'espèce chimique et le signe  $(-)$  dans l'équation signifie le déplacement des ions du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré.

La convection peut être plus rapide que la diffusion et se traduit par un mouvement des ions dans un fluide. Généralement, dans les études sur les batteries, que ce soit expérimentalement ou dans les simulations, la convection est négligée.

La migration des ions, quant à elle, est le mouvement des espèces sous champs électrique, donc typiquement dans notre cas lorsqu'on applique une différence de potentiel entre deux électrodes.

### 1.3.2 Comportement en fonction de la température

La température exerce une influence significative sur le transport ionique, dépendant du matériau étudié et de l'échelle spatiale à laquelle le mouvement des espèces est examiné.

#### 1.3.2.1 Comportement de type Arrhenius

Le modèle d'Arrhenius, développé par le chimiste suédois Svante August Arrhenius en 1889, est très utilisé dans le domaine de la science des matériaux, des mesures de dynamique et de cinétique. Il exprime la constante cinétique d'une réaction spécifique en fonction de son énergie d'activation et peut fournir des informations détaillées sur le comportement thermique d'un matériau ou d'un milieu. Actuellement, il est largement utilisé comme modèle semi-empirique pour évaluer comment une grandeur thermodynamique est activée thermiquement. Cela peut inclure des propriétés telles que le coefficient de diffusion d'une espèce ou la conductivité ionique macroscopique.

Dans les électrolytes solides comme les céramiques, la conductivité est un processus thermiquement activé dont la dépendance en température suit généralement la loi d'Arrhenius[44] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.5)$$

$E_a$  est l'énergie d'activation,  $\sigma_0$  est le facteur pré-exponentiel,  $T$  est la température absolue, et  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

#### 1.3.2.2 Modèle VFT et Comportement Volume libre

Ce modèle a été développé par Vogel [45] pour modéliser la viscosité des électrolytes liquides. Ensuite, les travaux ont été étendus par Fulcher[46] aux verres et par Tammann et Hesse aux liquides surfondus[47]. Le modèle Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) est généralement utilisé pour modéliser la viscosité de toute matrice à base de sel fondu et matériau amorphe[48]. Il est généralement représenté par la relation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{B}{R(T - T_0)}\right) \quad (1.6)$$

Initialement cette loi a été introduite pour modéliser la conductivité des polymères, avec  $\sigma_0$  le préfacteur ou conductivité intrinsèque.  $B$  est la pseudo énergie d'activation du transport ionique et  $T_0$  la température de transition vitreuse idéale, dite de Vogel. C'est la température à laquelle le matériau passe de l'état solide à l'état caoutchouteux et c'est un

paramètre important dans les matériaux amorphes comme les polymères. La loi VTF établie pour modéliser les électrolytes polymères décrit le produit de la conductivité ionique et de la température :

$$\sigma T = \sigma_0(T) \exp\left(-\frac{-B}{R(T - T_0)}\right) \quad (1.7)$$

avec un préfacteur dépendant de la température. Cette dépendance est présente dans les cas des mouvements browniens ou gaz parfait. Pour le gaz parfait, le préfacteur est inversement proportionnel à  $\sqrt{T}$ , ce qui implique dans le cas des gaz parfait :

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

Ce modèle, introduisant un préfacteur inversement proportionnel à  $\sqrt{T}$ , est le plus utilisé car il repose sur une hypothèse physique applicable ou généralisable à d'autres cas que le gaz parfait.

La notion de volume libre est primordiale pour étudier le comportement de la conductivité ionique, et analyser les mesures de diffusion des ions en fonction de la température dans les électrolytes liquides et polymères. Le volume libre fait référence à l'espace disponible dans un système ou un matériau où des molécules, des particules ou des structures peuvent se déplacer ou interagir sans être contraintes par des obstacles. Dans les électrolytes liquides et polymères, la mobilité du matériau fait que le déplacement des atomes, le transport des charges et des chaînes polymériques, se font de manière concertée. Ce comportement, différent des matrices figées que peuvent être les matériaux désordonnés, mène à une modélisation différente de la conductivité ionique. Ainsi, un paramètre supplémentaire est utilisé par rapport au modèle initial VTF et conduit à la loi modifiée [45–47] :

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\frac{-E_A}{R(T - T_0)} \quad (1.9)$$

avec  $A$  le facteur pré exponentiel proportionnel au nombre de porteurs en  $\text{S cm}^{-1} \text{K}^{\frac{1}{2}}$ ,  $E_a$  la pseudo énergie d'activation en  $\text{J mol}^{-1}$ ,  $T_0$  la température idéale de transition vitreuse en K. Ce modèle de comportement a été initialement proposé pour décrire la dépendance en température de la viscosité de silicates fondus.

C'est par la suite que Souquet et al. [49] ont repris le travail et sont arrivés à déterminer les différents paramètres, exprimant  $A$  et  $E_a$  comme suit :

$$A = \frac{ne^2l}{6} \sqrt{\frac{8}{\pi nk_B}} \quad (1.10)$$

avec  $e = 1,6 \times 10^{-19}$  eV,  $n$  la concentration ionique en atome/ $\text{cm}^3$ ,  $l$  le déplacement de l'espèce ionique en cm,  $k_B$  la constante de Boltzman et  $m$  la masse de l'ion.

$$E_a = \frac{RV_f}{\alpha V_0} \quad (1.11)$$

avec  $R$  la constante des gaz parfait,  $V_f$  le volume libre local nécessaire au déplacement de l'espèce ionique,  $V_0$  le volume critique de l'espèce ionique qui se déplace autour de sa position d'équilibre pour  $T = T_0$ , et  $\alpha$  le coefficient d'expansion thermique du volume libre. Un exemple de mécanisme de migration de cations par volume libre est représenté sur la figure 1.2.

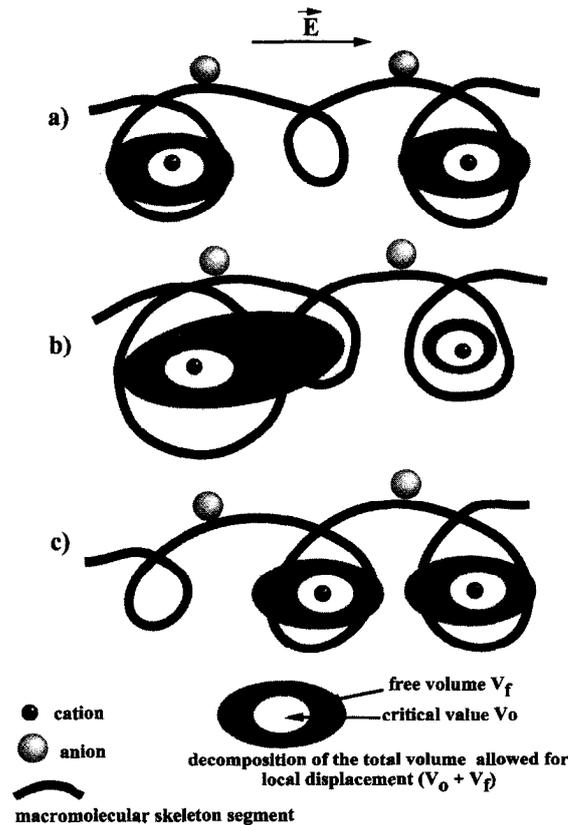


Figure 1.2 – Migration des cations par un mécanisme de volume libre [49]. a) le déplacement local de deux cations solvatés définit deux cellules similaires ; b) le transfert local de volume libre permet un déplacement vers un site solvatant voisin disponible ; c) après un déplacement cationique, il y a redistribution du volume libre.

Ce modèle VFT suit l'évolution de la conductivité ionique avec la dépendance de la température généralement dans les polymères. La différence avec celui de l'arrhenius est le fait que celui du VFT tend vers un plateau à plus basse température.

Dans les sections suivantes, nous allons présenter plus en détail les mécanismes de transport dans les électrolytes liquides, solides et polymères.

### 1.3.3 Transport des ions dans les électrolytes liquides

Comme nous l'avons expliqué précédemment, les électrolytes liquides sont utilisés dans les batteries Li-ion actuelles. Ils sont composés d'un solvant organique, ou d'un mélange de solvant, et d'un sel de lithium. Le solvant a pour rôle de dissocier l'ion lithium de l'anion afin que les cations puissent migrer entre les électrodes, puis s'insérer ou se désinsérer réversiblement dans/depus les structures hôtes des électrodes positive et négative pendant la charge et la décharge de la batterie. La conductivité des ions dépend de plusieurs paramètres clés influençant la mobilité intrinsèque des espèces ioniques (anions et cations) dans le milieu.

D'abord, la capacité de dissociation et de solvation est mesurée par la constante diélectrique  $\epsilon_r$ . La constante diélectrique est le rapport entre la permittivité du vide  $\epsilon_0$  et la permittivité du milieu  $\epsilon$  dans lequel les ions devront migrer.

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (1.12)$$

Dans une solution, la force électrostatique de Coulomb est reliée à la constante diélectrique par la relation suivante :

$$F = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \quad (1.13)$$

La dissociation du sel dépend de la constante diélectrique du solvant. Il met en évidence que plus les solvants utilisés auront des constantes diélectriques  $\epsilon_r$  élevées, plus les ions seront dissociés et pourront participer plus facilement à la conduction ionique [50].

Les carbonates ont généralement des constantes diélectriques très élevées. Comme le montre les exemples des solvants EC ( $\epsilon_r = 95, 3$ ) et PC ( $\epsilon_r = 64, 9$ ).

Cela justifie l’utilisation des carbonates de constante diélectrique élevée en tant que solvants principaux pour dissoudre les sels de lithium utilisés dans les électrolytes des batteries Li-ion [51, 52].

Un autre paramètre important est également la viscosité, qui joue un rôle dans le mouvement ionique. Une faible viscosité entraîne une mobilité ionique accrue [53]. Plusieurs techniques expérimentales complémentaires sont utilisées pour étudier la solvation des ions dans des solvants, telles que la diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS) [54] et la résonance magnétique nucléaire (RMN) [53]. Ces techniques permettent de mesurer avec précision le coefficient de diffusion, qui représente le temps caractéristique du processus de diffusion de l’ion solvaté à l’échelle moléculaire et microscopique.

Il est important de catégoriser les différents mécanismes de transport d’ions dans les électrolytes en fonction de la solvation ionique. Dans les électrolytes classiques, les ions peuvent se déplacer indépendamment ou bien se déplacer ensemble avec les molécules. Dans le cas des mouvements d’ions indépendants, chaque ion échange constamment avec les molécules solvatées environnantes. L’échelle de temps associée à ce changement dans l’environnement de solvation est important à déterminer dans un mécanisme de transport. Le mouvement est ponctuel dans le cas où l’échange est continu. Le mouvement indépendant des ions peut être divisé en deux types de mouvements [55] : les mouvements continus et les mouvements par saut.

Par exemple, dans les électrolytes conducteurs protoniques, Hoarfrost et al. [56] ont montré, en couplant les techniques complémentaires RMN et QENS, que les protons peuvent sauter sur plusieurs sites protonables par le biais d’un réseau de liaisons hydrogène de manière concertée (mécanisme de sauts de Grotthuss), ce qui améliore la conduction des protons. Dokko et al. [55] ont proposé un mécanisme de diffusion par saut pour les ions lithium similaire, de type Grotthuss, dans les électrolytes à forte concentration.

Dans le cas d’un mouvement de co-diffusion, un ion et ses particules de coordination se déplacent ensemble sans séparation de la coquille de solvation. Dans ce cas, la solvation est assurée par les espèces chimiques du solvant, la co-diffusion peut être par les contre-ions ou par les molécules de solvant [57]. D’une manière générale, dans les électrolytes liquides pour batterie, la diffusion du lithium est couplée à celle des anions (du fait de l’électroneutralité) et dépend des solvants utilisés. Dans la littérature, de nombreuses études diversifiées ont été menées pour comprendre comment les ions se déplacent en fonction de divers paramètres tels que la température, la concentration, etc., au sein de l’électrolyte, dans le but de déterminer leur mécanisme de transport. Par exemple, Kruk et al. [58] ont étudié la dynamique des cations protonés, des anions fluorurés comme le TFSI dans les liquides ioniques en utilisant la relaxométrie à champ cyclé (FFC) ainsi que la résonance magnétique nucléaire par gradient de champ pulsé (PFG-NMR). Ils ont déterminé les coefficients de diffusion de chacune de ces espèces chimiques en fonction de la température dans le but de comprendre si l’ion TFSI, ainsi que les ions protonés ou

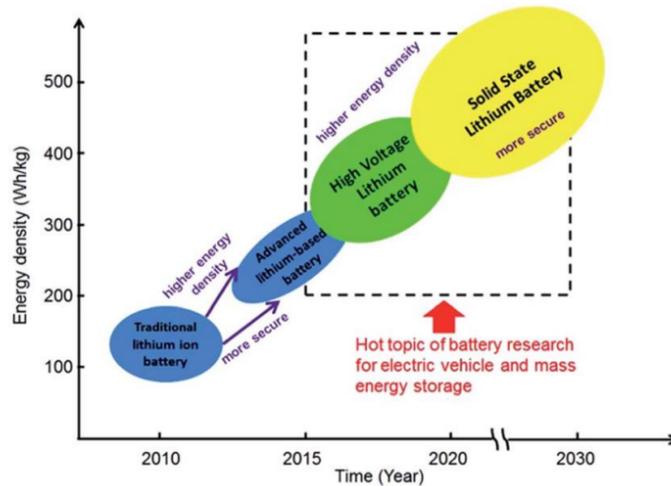


Figure 1.3 – Évolution de la densité d'énergie des batteries lithium depuis les années 2000 [59].

fluorés, étaient capables de diffuser individuellement au sein du liquide ionique en fonction de la température.

Pour conclure, dans un électrolyte liquide, le mécanisme de transport des ions dépend principalement de la viscosité, de la concentration ionique et de la constante diélectrique du milieu. À noter qu'un exemple particulier est formé par les liquides ioniques, qui sont caractérisés par une viscosité très élevée. Dans ce type de milieu, les chemins de diffusion des cations sont très différents par rapport aux liquides moléculaires simples. Le mécanisme de transport des ions diffère considérablement de celui observé dans les solvants organiques, puisque les anions sont en permanence associés aux cations, ce qui peut influencer leur localisation et avoir un impact sur la dissociation ionique.

### 1.3.4 Mécanismes de transport dans les électrolytes solides

Les électrolytes solides ont fait l'objet d'études depuis de nombreuses années, mais ces dernières décennies ont vu un intérêt croissant pour leur utilisation dans le stockage d'énergie, ainsi que dans les capteurs et d'autres dispositifs électroniques, en particulier les batteries tout solide. Ce regain d'intérêt est largement motivé par le désir de répondre aux exigences élevées en matière de sécurité. Les électrolytes tout-solide sont également considérés comme des candidats très prometteurs pour les nouvelles générations de batteries lithium-ion plus énergétiques, comme indiqué sur la figure 1.3, qui représente la densité d'énergie atteignable avec cette technologie par rapport aux systèmes historiques et actuels utilisant un électrolyte liquide dans un séparateur.

Les électrolytes solides sont des matériaux qui peuvent conduire les ions à l'état solide, et leurs processus varient en fonction de l'organisation structurale, de la phase, de l'environnement local, de la coordination des ions et de la force de liaison. Le transport des ions dans les électrolytes solides se fait grâce à des chemins de diffusion, définis par l'organisation du matériau, dans laquelle deux sites séparés par une barrière d'énergie définissent deux minima locaux. D'autres facteurs peuvent également influencer la conductivité ionique dans les électrolytes solides, tels que la concentration des ions porteurs de charge, la température et la présence de défauts dans les structures.

Les électrolytes solides peuvent être classés en différentes familles :

- les matériaux inorganiques cristallisés,

- les matériaux organiques (les polymères),
- et les matériaux hybrides.

Les électrolytes inorganiques présentent de meilleures propriétés de conductivité que les électrolytes organiques, avec typiquement des conductivités de l’ordre de  $10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup> à température ambiante, ce qui permet leur usage en batterie à l’ambiante. En effet, les matériaux inorganiques sont généralement de bons conducteurs ioniques du fait de leur réseau cristallin. Seul le cation est mobile au cours du cyclage, ce qui fait de ces matériaux des électrolytes de type *single-ion*. Les matériaux inorganiques, en revanche, possèdent en général des conductivités ioniques beaucoup plus faibles à l’ambiante, typiquement plusieurs ordres de grandeurs inférieures, ce qui limite considérablement leurs applications et nécessite de chauffer les batteries, ce qui pose des difficultés technologiques importantes. Dans la suite, nous détaillons les principes du transport ionique dans ces grandes familles de matériaux pour discuter de leurs avantages et inconvénients plus en détail.

#### 1.3.4.1 Mécanismes de transport ionique dans les solides cristallins

Dans les solides cristallins, il existe principalement deux types de mécanismes pour décrire la migration des ions à travers la structure : le mécanisme de saut direct et le mécanisme de saut corrélé.

On parle de mécanisme de saut direct dans le cas d’un réseau où tous les sites cristallographiques sont occupés, avec la présence d’une faible concentration en défauts. C’est par exemple le cas de NaCl. Dans ces réseaux cristallins, les ions négatifs sont toujours placés aux noeuds du réseau du fait de leur grande taille. Les ions positifs sont placés dans les sites octaédriques ou tétrédriques dans lesquels ils pourront diffuser. Dans le mécanisme de diffusion par saut direct, le transport des ions peut se produire soit par diffusion des lacunes ou soit par diffusion des sites interstitiels.

Par la diffusion des lacunes, un cation migre d’un site cristallographique (jaune) vers une lacune voisine (jaune clair) Figure 1.4. Par la diffusion des interstitiels, un cation migre d’un site interstitiel (vert) vers un site voisin vacant (vert clair). Ici le terme « saut direct » est utilisé pour parler du déplacement d’un seul ion, à la différence du mécanisme de transport de plusieurs ions. Ce mécanisme s’accompagne d’une énergie de migration relativement élevée du fait que sa libération nécessite une grande libération d’énergie pour passer dans l’état successif (et franchir la barrière de potentiel entre deux sites consécutifs) (Figure 1.4 b).

On parle de mécanisme de saut corrélé lorsqu’une concentration significative de défauts ponctuels est présente dans une structure de matériau. Dans ce mécanisme, le transport se produit par la migration d’un ion d’un site interstitiel vers un site voisin, ce qui contraint l’ion du site voisin à se déplacer vers une lacune. La présence de défauts conduit à la formation de sites métastables correspondant à des états d’énergie plus élevée dans ce processus. Cela permet de réduire la barrière d’énergie pour la migration, comme illustré sur la Figure 1.4.

Les électrolytes solides inorganiques de type oxyde possèdent des structures cristallines de type grenat, pérovskite, anti-pérovskite, LISICON, NASICON, etc. Les matériaux LISICON (*Li SuperIonic CONductor* de formule chimique générale  $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ , avec M un métal de transition, présentent généralement une structure rhomboédrique. Il est possible de substituer les ions lithium par des ions sodium pour conserver la structure et former des conducteurs ioniques du sodium (NASICON).

La mobilité cationique dans ces matériaux inorganiques est fortement influencée par les défauts structuraux, ce qui joue un rôle crucial dans leur conductivité [61]. La présence de

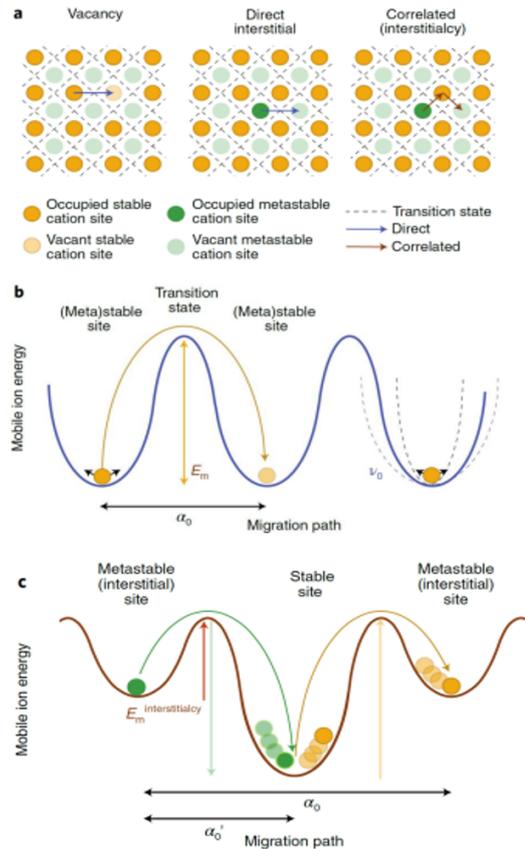


Figure 1.4 – Représentation schématique du transport ionique via un mécanisme de saut direct, pour lequel une lacune ou un interstitiel diffuse vers un site voisin ou via un mécanisme de saut corrélé. courbes d'énergie associées à la migration des cations via (b) un mécanisme de saut direct et (c) de saut corrélé [60].

défauts successifs dans la structure cristalline génère en effet un réseau interconnecté qui facilite la conduction ionique à une échelle macroscopique pour de petits atomes tels que le lithium. Dans la Figure 1.5 présentée en exemple, on peut noter la présence d'espaces vides dans la structure du grenat  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  qui facilitent la conduction du lithium.

### 1.3.4.2 Mécanisme de transport dans les électrolytes polymères

Dans un électrolyte polymère, le transport des ions peut se décomposer en principe en trois types de mécanismes, suivant les couplages potentiels entre le mouvement des ions et les mouvements de chaînes [57] :

- Le mouvement de l'ion le long de la chaîne polymère. C'est un mouvement continu, généralement dû à l'échange de l'un des coordinations des monomères avec un autre monomère adjacent.
- la co-diffusion ion-polymère. Ce processus peut se séparer en deux : le transport de l'ion se produit simultanément avec l'ensemble de la chaîne polymère, ou bien avec la chaîne segmentaire des sites de solvation ion-polymère locaux.
- le saut d'ions inter-segmentaire entre les sites d'ions solvatés. Ce type de processus peut se produire soit au sein d'une même chaîne polymère, soit entre différentes chaînes de polymères. Il implique généralement de changer simultanément plusieurs unités monomères qui coordonnent le même ion.

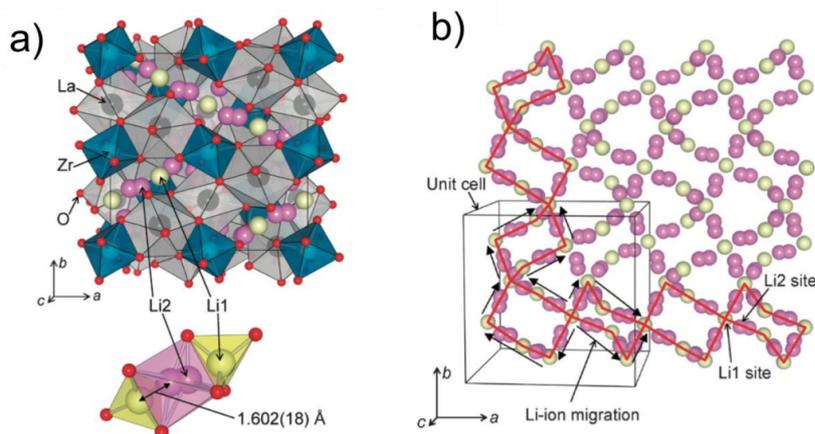


Figure 1.5 – a) Structure cubique du  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . b) Réseau percolant de conduction du lithium dans  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  [62]

**Le PEO et la conduction en phase amorphe.** Le PEO reste toujours le polymère le plus étudié du fait de ses propriétés exceptionnelles [63, 64] : faible température de transition vitreuse, bonne stabilité électrochimique (mais peu étudiée jusqu’à présent), faible coût et précurseurs disponibles commercialement. De plus il possède une forte capacité à se complexer avec l’ion lithium. Initialement, il a été postulé que les domaines cristallins étaient à l’origine du transport des ions, avec les ions se déplaçant principalement le long des hélices de POE. Cependant, il est rapidement devenu évident que le transport ionique était principalement assuré par la phase amorphe seule [65], contrairement aux électrolytes inorganiques.

Le transport des ions s’effectue grâce à la mobilité locale des chaînes et à la coordination du cation  $\text{Li}^+$  avec de 5 à 8 atomes d’oxygène présents sur la chaîne, comme représenté sur la figure issue d’une étude par simulations de dynamique moléculaire [66]. Le PEO agit ainsi comme un solvant organique en transportant les ions par effet de solvation et de solubilisation. Le cation change de position à chaque instant tout en formant une coquille de solvation autour de lui. Ce mécanisme induit des conductivités 2 à 3 ordres de grandeur plus élevées que dans les polymères cristallins [65].

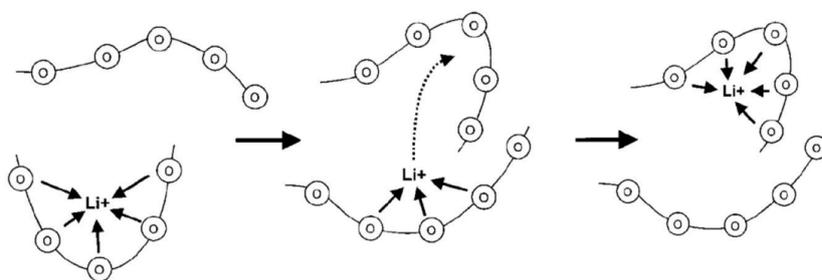


Figure 1.6 – Transport des ions  $\text{Li}^+$  dans les chaînes d’une matrice de PEO. Les cercles représentent les atomes d’oxygène. PEO [66]

Ainsi, les chaînes de polymère jouent un rôle important pour le transport des ions et ceci dépend fortement de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du polymère, qui est comprise entre  $-50\text{ °C}$  et  $-57\text{ °C}$  suivant la longueur de la chaîne principale du polymère. Les phases cristallines du PEO conduisent faiblement le transport d’ions et diminuent

fortement la mobilité des chaînes adjacentes dans le polymère. La température de fusion de la phase cristalline du PEO est de 60°C. Pour les applications concrètes, le PEO est utilisé à 80°C (dans le système de batteries *BlueSolutions*<sup>©</sup> qui, notamment, équipent des bus).

**Au-delà du PEO ?** La compréhension du mécanisme de conduction a influencé la création de nouveaux matériaux à base de PEO. Plusieurs approches ont été étudiées pour réduire le degré de cristallinité ou empêcher entièrement la formation du réseau cristallin [67, 68]. Les progrès de la recherche sur ces matériaux indiquent qu'il existe 3 voies pour augmenter la conductivité d'un polymère :

- Augmentation de la flexibilité de la chaîne,
- supprimer la cristallisation des chaînes du polymère,
- augmenter le nombre de porteurs de charges.

On peut supprimer la cristallisation des structures du matériau de différentes manières :

- Réticulation : faire des réseaux tridimensionnels dans le polymère et en même temps obtenir des propriétés mécaniques plus intéressantes.
- Copolymérisation : en combinant le copolymère avec un autre polymère, il est possible de réduire efficacement la cristallinité et d'améliorer la zone amorphe (qui est considérée comme la principale zone conductrice de  $\text{Li}^+$ ), entraînant ainsi une augmentation de la conductivité ionique des électrolytes polymères solides à température ambiante [69, 70].

D'autres approches ont également été explorées pour, d'une part, découpler la mobilité ionique de celle des chaînes polymères, et, d'autre part, s'affranchir de la présence des anions mobiles pour obtenir des conducteurs dans lesquels la seule espèce mobile est le cation, ce qui pourrait favoriser des modes de conduction par sauts plus efficaces. Par exemple, des polymères à blocs de type *single-ion* ont été testés, dans lesquels les anions sont fixés de manière covalente sur les chaînes. Si ce type d'architectures permet en effet un nombre de transport proche de un, et des conductivités de type Arrhenius, les conductivités obtenues à l'ambiante restent souvent bien trop faibles (inférieures à  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ), et l'utilisation de molécules plastifiantes comme EC ou PC est souvent nécessaire pour pouvoir faire fonctionner une batterie. C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à des systèmes modèles auto-assemblés de type *single-ion*.

## 1.4 Les cristaux liquides ioniques thermotropes comme électrolytes

La communauté scientifique a consacré peu d'études aux cristaux liquides ioniques en tant qu'électrolytes. La complexité des compétences requises pour leur étude peut être un obstacle, mais malgré cela, ils montrent des propriétés prometteuses.

Les matériaux organiques à base de cristaux liquides ioniques thermotropes (*Thermotropic Ionic Liquid Crystals* - TILCs) combinent en effet les propriétés de deux grandes classes d'électrolytes (solides et liquides). On pourrait donc imaginer obtenir de meilleures propriétés mécaniques, de conduction et d'organisation que les polymères. Leur grande polyvalence ouvre également la voie à de nombreuses structures aux propriétés de transport variées. La possibilité de créer des électrolytes de type *single-ion* est un avantage considérable. Les cristaux liquides ioniques, ainsi que les polymères qui en dérivent, permettent une conduction au sein d'un assemblage cristallin, analogue aux céramiques. Des

réseaux de conduction 1D, 2D ou 3D peuvent être obtenus grâce à une organisation structurale liée à une gamme de température. Toutes les propriétés structurales, mécaniques, électrochimiques, thermiques, de transport - de ces matériaux organiques peuvent être modulées en adaptant la structure chimique des parties ionophiles ou ionophobes de la molécule [71].

Les cristaux liquides ioniques thermotropes (TILCs en anglais) combinent en un seul matériau complexe les caractéristiques des liquides ioniques et des cristaux liquides, combinant le meilleur de ces deux matériaux. Parmi une série de contributions pionnières, on peut citer le premier rapport sur les TILCs à base de pyridinium en 1938 par Knight et Shaw [72] ainsi que les contributions historiques de A. Skoulios et de ses collègues [73–77] sur les sels métalliques. Les TILCs ont fait l’objet d’importantes recherches au cours de ces dernières années, en tant que matériaux primaires auto-assemblés fonctionnels réactifs pour membranes sélectives d’ions, et matériaux électrolytiques organiques mous. Au cours des 15 dernières années, Kato et al. ont notamment développé une gamme complète de TILCs qui spécifient des mésophases conduisant à des structures quasi-1D, 2D ou 3D permettant les premières études approfondies de l’interaction transfert d’ions ou structure [2].

Nous nous intéressons dans cet état de l’art aux recherches effectuées sur les propriétés structurales et les mécanismes de transport des TILCs. L’intérêt d’une caractérisation multi-échelles de la dynamique émerge de la nécessité de comprendre les mécanismes de transport des contre ions dans ces structures complexes, où le transport des ions est fortement lié à la structure des matériaux (monomères et polymères) et la nature des groupements anioniques qui est liée directement aux contre-ions. La démarche expérimentale que nous avons mise en place concerne l’étude comparative de TILCs sous forme sulfonés et fluorés, pour

- (1) déduire de leur comparaison le mécanisme de transport en combinant l’usage de techniques expérimentales complémentaires permettant de sonder les processus diffusifs de l’échelle moléculaire à l’échelle macroscopique,
- (2) comprendre le mécanisme de transport des différents contre-ions liés aux polymères réticulés de cristaux liquides ioniques thermotropes en combinant aussi ces techniques complémentaires de caractérisation,
- (3) comparer le mécanisme de transport entre les monomères et polymères.

Pour mieux comprendre nos résultats, nous introduisons donc ici les notions importantes concernant ce qu’est un cristal liquide ionique, quels sont les matériaux développés dans le domaine des batteries, et nous décrivons enfin les systèmes étudiés.

### 1.4.1 Cristal liquide ionique

Un cristal liquide est considéré comme un état de la matière intermédiaire entre l’état solide cristallin et l’état liquide d’un matériau . Les cristaux liquides sont classés en deux grands familles : les cristaux liquides *lyotropes*, caractérisés par des états intermédiaires contrôlés par un mélange avec du solvant, et les cristaux liquides *thermotropes*, caractérisés par des transitions de phase lors de la montée ou de la redescende en température. Nous nous intéressons à cette deuxième catégorie, pour laquelle les cristaux liquides s’auto-organisent en fonction de la température pour donner un ou plusieurs états appelés mésophases qui peuvent être différentes selon les propriétés du matériau. Le changement de phase avec la variation de la température est toujours réversible. Chaque phase est ca-

ractérisé par une transition de phase qui va changer la configuration du système (atomes, ions, molécules) soit en refroidissant soit en chauffant un matériau.

Les cristaux liquides ioniques thermotropes sont constitués de molécules organiques dont les structures mésomorphes sont fortement influencées par la géométrie. Ils sont biréfringents et possèdent des propriétés d'anisotropie tensorielle telles que : diélectrique, optique, magnétique, etc. Ces matériaux sont généralement utilisés dans des dispositifs électro-optiques et pour des écrans d'affichage.

Les molécules possédant des cycles aromatiques rigides et des chaînes latérales souples donnent pour la plupart des mésogènes calamitiques (molécules sous forme de bâtonnets). Ces molécules calamitiques favorisent la formation des mésophases nématiques et smectiques. La formation des mésophases est due aux interactions intermoléculaires mises en jeu :

- *Les liaisons hydrogène* Cette interaction favorise la formation de dimères ou de systèmes autoassemblés multi-composants [78].
- *Les interactions dipôle-dipôle* Ce sont des interactions provenant des espèces chargées partiellement au sein d'une molécule du fait de la distribution inégale des électrons. Elles tendent à s'attirer et à s'aligner les unes avec les autres [79].
- *Les interactions attractives* Pour les molécules comportant des liaisons  $\pi$ , elles vont avoir une interaction significative avec un atome ou une molécule présentant un déficit électronique [80].
- *Les interactions répulsives et/ou hydrophobes* Les interactions hydrophobes dues aux chaînes alkyles et des liaisons hydrogène sont des facteurs importants pour induire la stabilité d'une mésophase [81].

## 1.4.2 Les cristaux liquides utilisés comme électrolytes

### 1.4.2.1 Un exemple d'application

Depuis la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, date à laquelle les cristaux liquides ont été découverts, de nombreuses familles de cristaux liquides ont été identifiées, et les applications de ces matériaux se sont multipliées. Une attention particulière a été portée à l'étude des propriétés de conduction de ces matériaux, en particulier dans le domaine des cellules photovoltaïques et des membranes conductrices de protons [82]. Par exemple, Högberg et al. ont développé des cellules solaires à colorant qui utilisent des électrolytes cristallins liquides non volatils, lesquels forment des nanostructures permettant un transport efficace des ions, comme dans l'exemple de structure présenté sur la Figure 1.7 [83].

Dans cet exemple, ce groupe de chercheurs a pour objectif d'améliorer les performances photovoltaïques des DSSC contenant un électrolyte de cristal liquide formé à base de composé 1 et de liquide ionique 2 (Figure 1.7) en réglant la photoélectrode. L'électrolyte cristal-liquide est composé de (40 % en moles) de 1 et de (60 % en moles) de 2. Le liquide ionique 2 a été préparé par addition de 20 % en moles de I<sub>2</sub> et l'iodure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium.

Des couches lamellaires de conduction ionique sont générées grâce à la structure chimique du mélange de cristal liquide avec le liquide ionique. Dans ce composé, le cycle benzénique greffé à 1 est le groupe mésogène de la molécule. La chaîne alkyle greffée à une extrémité de la molécule permet d'introduire du désordre pour donner la flexibilité au matériau. Dans leur étude, les auteurs ont introduit le concept d'auto-assemblage d'un cristal liquide à deux composantes entre les molécules dirigeant la structure et les liquides ioniques. Cette démarche leur a permis d'obtenir des phases d'un cristal liquide ther-

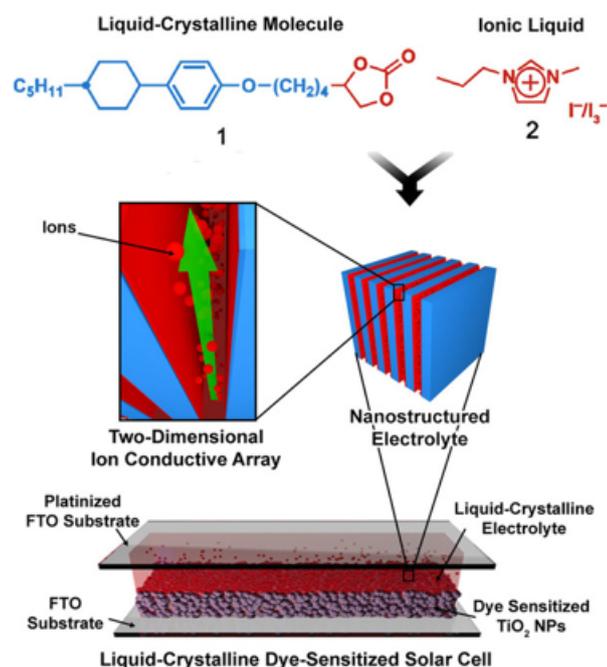


Figure 1.7 – Schéma d'illustration de l'électrolyte à cristaux liquides (LC) nanostructuré obtenu par auto-assemblage des cristaux liquides 1 et 2 et du LC-DSSC (Dye-sensitized solar cells) [84].

miquement stables sur une grande plage de température de 0 à 100 °C, présentant des mobilités ioniques plus élevées. Le liquide ionique 2 se concentre dans les couches polaires, avec la formation de voies ioniques bien définies, comme le montre la figure 1.8. Cette idée de combiner dans une molécule un agent structurant et un agent ionique est à la base de la synthèse des TILCs que nous avons étudiés dans ce travail, comme on le verra plus loin.

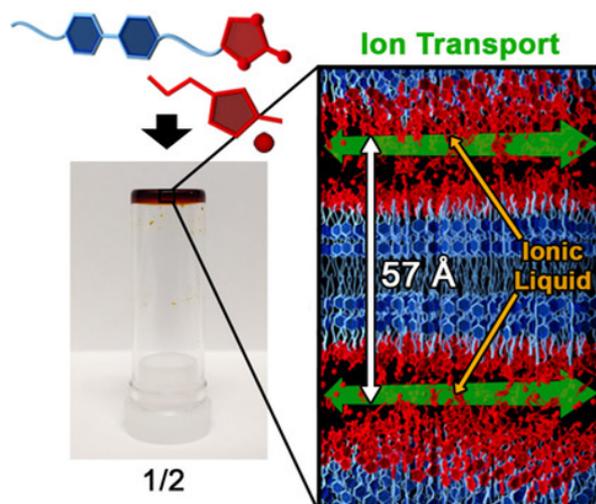


Figure 1.8 – Une image de l'électrolyte du mélange de composé (1 et 2 décrit au dessus) et une illustration de la nanostructure auto-assemblée incorporant (2) dans les couches de (1) [83].

#### 1.4.2.2 Modification du transport ionique et dimensionnalité des structures

La notion de dimensionnalité dans les cristaux liquides ioniques thermotropes peut dépendre de plusieurs facteurs tels que la température, la géométrie des molécules, les

différentes interactions et la taille des molécules greffées dans le cas d'auto-assemblage.

Dans l'exemple précédent, une structure en phase lamellaire stable sur une large gamme de température est formée, dans laquelle les ions peuvent se déplacer dans un espace à 2 dimensions (les plans entre les lamelles). On parle alors d'un transport 2D. Il existe également des structures 1D avec des canaux unidirectionnels. Par exemple, les composés ayant des cycle naphthaléniques, de par leur interaction de type  $\pi - \pi$ , s'auto-assemblent dans la grande majorité des cas en s'empilant les uns sur les autres. Ces types de composés forment une structure 1D grâce aux cycles naphthalènes [85]. Il existe également des familles de molécules formant des structures 3D de type gyroïdes, qui ressemblent à des éponges connectées.

Des composés chimiques intéressants sont les molécules amphiphiles, qui possèdent à la fois une partie hydrophile (qui aime l'eau) et une partie hydrophobe (qui a une aversion pour l'eau). Cette dualité de caractères leur permet de s'organiser spontanément dans des structures supramoléculaires sous des formes variées, comme présenté sur la figure 1.9, qui montre les différentes dimensionalités possibles (0D, 1D, 2D, 3D).

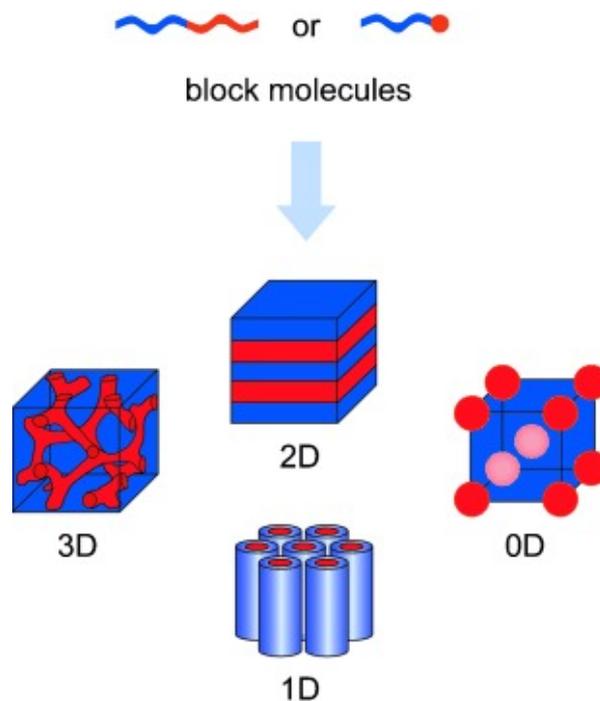


Figure 1.9 – Variétés de structures formées par des molécules amphiphiles ayant des propriétés de cristaux liquides [82].

Grâce aux architectures supramoléculaires formées par les cristaux liquides ioniques, proches de celles observées dans les copolymères à blocs, il a été suggéré l'utilisation de ces structures au tant qu'électrolytes pour les batteries lithium-ion [86]

Dans ces composés, on peut contrôler d'une part la teneur de solvant introduite dans l'électrolyte, et d'autre part la possibilité de structurer l'électrolyte, au moins son orientation. On peut ainsi créer des chemins de conduction préférentiels pour les ions lithium en jouant sur les morphologies mésoscopiques [87]. C'est dans cette optique que des équipes ont proposé d'utiliser des cristaux liquides ioniques et thermotropes comme potentiels électrolytes pour les batteries lithium-ion [86].

Ces matériaux sont intéressants à étudier pour le transport des ions, car les molécules peuvent s'auto-assembler en faisant des empilements sous forme de phases lamellaires ou de phases colonnaires conduisant le transport des ions dans les colonnes [88].

Il est ainsi possible de modifier la conductivité ionique en utilisant la structure des cristaux liquides pour ajuster la dimensionalité du transport de charge [89–92]. Par exemple, Germer et al. ont montré une augmentation d’un facteur deux de la conductivité dans la phase cristal liquide par rapport à la phase désorganisée dans un cristal liquide smectique du fait d’une conductivité protonique plus efficace [89]. Yoshio et al. [91] se sont intéressés à des liquides ioniques constitués d’une partie ionique à base d’imidazolium (conductrice ionique) et d’une parties tris(alkyloxy)phényle (isolante) qui s’auto-assemblent sous la forme d’états cristallins liquides hexagonaux thermotropes à température ambiante. La conductivité obtenue est alors fortement anisotrope et favorisée dans l’axe 1D des colonnes de la nanostructure. Ramón-Gimenez et al. [92] ont proposé des premiers élastomères cristallins liquides (LCE) contenant du lithium. La structure smectique A est fixée par la réticulation et une orientation macroscopique permanente est obtenue. Les mesures de diffusion et de conductivité du monomère montrent une anisotropie d’un facteur 100 de la mobilité des ions et cette anisotropie est conservé après obtention de l’élastomère.

### 1.4.3 Design moléculaire des TILCs

Dans cette section, nous présentons l’architecture générale des cristaux liquides ioniques que nous avons étudiés, en expliquant le rôle que joue chaque groupement au sein de la structure moléculaire pour favoriser l’auto-assemblage et la création de canaux ioniques favorables à une conductivité macroscopique élevée.

La structure générique que nous avons étudiée est présentée sur la Figure 1.10.

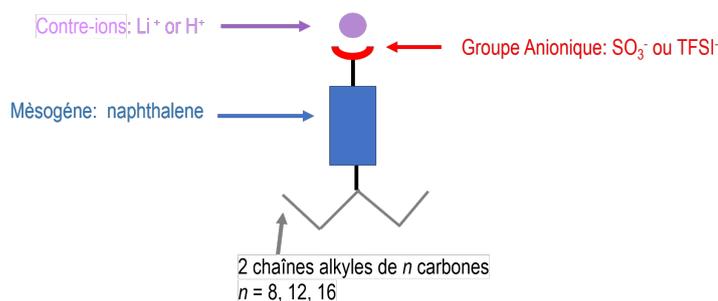


Figure 1.10 – Structure moléculaire de nos cristaux liquides ioniques thermotropes

La molécule comporte :

- Un groupement mésogène qui confère au système les propriétés solides et induit l’auto-assemblage des molécules grâce à des interactions intermoléculaires telles que les interactions dipôle-dipôle, les forces de van der Waals, les interactions hydrophobes et l’empilement  $\pi$ - $\pi$ .
- Une partie flexible, qui permet de conférer aux matériaux les propriétés d’un cristal liquide (mésophases). Il sera nécessaire de rendre ces groupements potentiellement fonctionnels afin de permettre ultérieurement leur réticulation ou polymérisation, dans le but d’obtenir un matériau pouvant être utilisé comme électrolyte solide.
- Un groupement anionique stable électrochimiquement et thermiquement sur la plage 20 – 150 °C, attaché au groupement mésogène.
- Un cation monovalent, seule espèce mobile, qui peut diffuser au sein des mésophases formées.

Pour comprendre les spécificités de conduction, nous avons travaillé avec  $H^+$  et  $Li^+$ , deux ions intéressants pour les applications dans le domaine de la conversion et du

stockage de l'énergie. Dans cette architecture, le lithium forme une liaison ionique avec la molécule, présentant un coefficient de dissociation élevé, ce qui favorise une conductivité ionique efficace.

Cette architecture générique est potentiellement déclinable en un grand nombre de composés, suivant le choix de chacun des éléments constitutifs. On peut s'attendre à des variations intéressantes de structures et de propriétés (transport, stabilité électrochimique, etc.) en explorant cette nouvelle famille de TILCs. Notre approche dans ce travail n'est cependant pas de faire une étude systématique, mais plutôt de sélectionner quelques composés intéressants pour étudier les caractéristiques du couplage structure-transport multi-échelle en détail, et comprendre finement ce qui contrôle la mobilité et le transfert de charges dans ces systèmes. Nous avons ainsi choisi quatre molécules, selon les critères que nous exposons maintenant.

**Le choix des chaînes flexibles** Pour obtenir les mésophases d'un cristal liquide, il est essentiel d'incorporer des éléments flexibles dans la structure moléculaire. Cela permet d'introduire de la souplesse, du désordre et de la mobilité, favorisant ainsi la formation des mésophases. Généralement, le désordre dans la structure moléculaire est obtenu en ajoutant des chaînes alkyles linéaires de différentes longueurs, allant de 4 à 20 atomes de carbone [93]. Ce désordre créé par les chaînes alkyles permet de remplir les espaces entre les parties plus structurées et favorise l'auto-organisation en régions ionophobes et ionophiles.

Dans notre projet, il a donc été décidé d'utiliser des chaînes alkyles greffées sur le groupement mésogène. Des molécules contenant 8, 12 et 16 carbones ont été synthétisées par L. Bernard et L. Picard au CEA-LITEN dans un projet précédent [71], dans lequel ils ont étudié l'impact de la longueur des chaînes sur les propriétés structurales et fonctionnelles du matériau final. Les résultats sur la longueur des chaînes ont montré que les TILCs avec 8 carbones et 16 carbones présentent des conductivités inférieures à celles du produit avec 12 carbones dans le cas où l'anion est le sulfonate [71]. Nous avons donc sélectionné ici des chaînes avec 12 carbones. Les chaînes ont pu également être fonctionnalisées au CEA en plaçant des liaisons vinyles dans les chaînes alkyles, réticulables sous illumination des rayons ultraviolet. Nous avons ainsi pu caractériser également un produit polymérisé.

**Choix du groupement mésogène** Il est nécessaire d'incorporer un groupement mésogène dans la molécule qui oriente l'architecture et la rigidifie. Des interactions fortes à courte portée sont issues de la partie rigide incorporée et favorisent des interactions intermoléculaires. Ces interactions entraîneront la superposition des molécules, formant une structure plus étendue avec des distances constantes entre les anions. Par conséquent, cela déterminera la géométrie des canaux ioniques où les contre-ions pourront diffuser [94]. Généralement les cycles benzéniques sont les plus utilisés dans les cristaux liquides. Dans nos cristaux liquides ioniques, le naphthalène a été sélectionné comme centre mésogène. Les naphthalènes ont en effet la capacité de former spontanément des empilements en raison des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre eux. Ces interactions sont très fortes et les distances entre deux cycles aromatiques une fois empilés sont à l'échelle nanométrique (entre 3 à 4,5 Å) [95].

**Choix de l'anion** La conductivité finale du matériau dépend en grande partie de l'énergie de la liaison ionique entre l'anion et le cation. On peut estimer qualitativement la stabilité de la liaison ionique en évaluant la stabilité de l'anion une fois qu'il est ionisé. Lorsque la charge anionique est délocalisée et peut être répartie entre plusieurs atomes

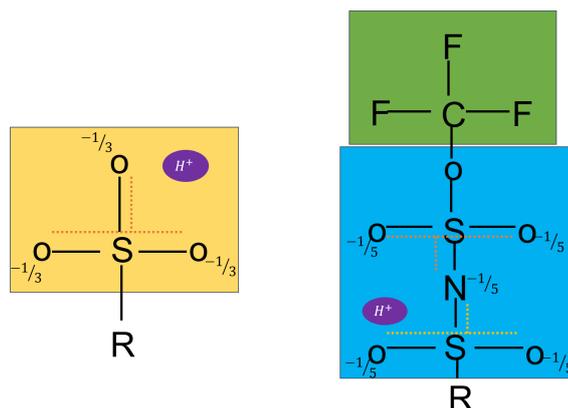


Figure 1.11 – Structures chimiques des deux groupements ioniques étudiés : le sulfonate de lithium (gauche) et le trifluorosulfonimide de lithium (droite). L’encadré en jaune et l’encadré en bleu représentent la délocalisation de la charge négative sur les hétéroatomes, et en vert un encadré des groupements électroattracteurs.

présentant une électronégativité élevée au sein de la molécule, cela conduit à la stabilisation de l’anion. Cela a permis de faire les choix des fonctions acide sulfonique et acide sulfonimide, représentées sur la Figure 1.11.

Le choix de l’anion joue un rôle important sur l’organisation structurale, puisqu’avec un sulfonate une phase colonnaire est plus favorable, tandis qu’avec le TFSI on forme la morphologie la plus courante dans les TILCs, une phase lamellaire [71].

**Choix du contre-ion** Nous avons choisi d’étudier les matériaux sous forme protonée et lithiée.  $H^+$  et  $Li^+$  sont des contre-ions de petite masse, ils ont des volumes petits et possèdent des potentiels faibles. Ces qualités ont fait du lithium l’élément privilégié pour le développement des systèmes de stockage électrochimiques au cours de ces deux dernières décennies. Quant au proton, il est extrêmement intéressant pour les applications de conversion dans les piles à combustible par exemple.

#### 1.4.4 Structures et propriétés des TILCs utilisés dans cette étude

Dans cette section, nous présentons les matériaux organiques à base de cristaux liquides ioniques thermotropes étudiés, ainsi que l’étude de leurs propriétés physico-chimiques, structurales et fonctionnelles.

Les synthèses ont été réalisées par les collègues CEA du projet ANR *Move your Ion* pendant ma thèse [5, 96]. Nous avons étudié quatre molécules TILCs possédant toutes des chaînes alkyles bi-sustituées avec 12 carbones (composés notés BS12) :

- deux molécules avec un groupement sulfonates, sous la forme H et Li, notées BS12-SO3-H et BS12-SO3-Li.
- deux molécules avec un groupement sulfonimide, sous la forme H et Li, notées BS12-TFSI-H et BS-12-TFSI-Li. Le composé BS12-TFSI-Li est obtenu par lithiation de BS12-TFSI-H selon la réaction décrite dans la figure 1.12. Les spectres RMN proton de masse de BS12-TFSI-Li sont identiques à ceux de BS12-TFSI-H.

Les équipes du CEA ont caractérisé ces produits en termes de pureté après les synthèses, et également mesuré leurs propriétés clés. Notamment, la caractérisation du caractère cristal liquide et l’identification des mésophases formées sur la plage de température de stabilité des molécules a été réalisée en combinant trois techniques expérimentales : la

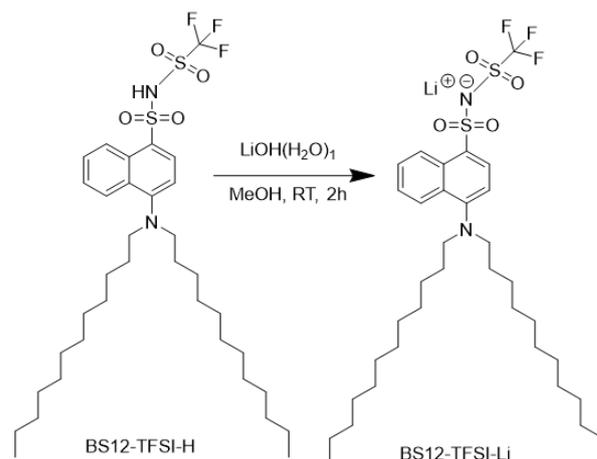


Figure 1.12 – Structure moléculaire des composés BS12-TFSI-Li et BS12-TFSI-H, et la réaction permettant l'obtention de BS12-TFSI-Li [5, 96]

calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la microscopie optique en lumière polarisée (POM) et enfin les techniques de diffusion de rayonnement aux petits angles (Rayons X et neutrons). Ces trois techniques complémentaires fournissent des informations cruciales sur les températures de transition des mésophases, l'organisation supramoléculaire et les distances caractéristiques de la structure des matériaux. Dans les résultats présentés, nous mettrons en évidence les données obtenues par DSC et par SAXS pour les molécules BS12-SO<sub>3</sub>-Li et H.

De plus, des différences significatives de conductivité ont été obtenues entre les quatre molécules. Dans sa thèse, L. Bernard a ainsi comparé les premières générations de BS12-SO<sub>3</sub>-Li et BS12-SO<sub>3</sub>-H qu'il avait synthétisés, des produits qui partageaient la même structure avec des canaux de conduction ionique identiques, comme indiqué par les mesures SAXS et SANS [71]. La seule distinction entre ces deux composés réside dans le contre-ion utilisé, à savoir l'hydrogène (H<sup>+</sup>) et le lithium (Li<sup>+</sup>). Dans cette étude, la conductivité du composé BS12-SO<sub>3</sub>-H a été mesurée dans des conditions identiques à celles du BS12-SO<sub>3</sub>-Li. Les résultats de ces mesures sont présentés dans la Figure 1.13. On observe que la conductivité du BS12-SO<sub>3</sub>-H est inférieure d'un ordre de grandeur à celle du BS12-SO<sub>3</sub>-Li sur une plage de température allant de 40 °C à 140 °C. Cette différence peut s'expliquer par le fait que l'énergie de liaison ionique entre le proton et le sulfonate est plus élevée que l'énergie de liaison ionique entre le lithium et le sulfonate.

Ces résultats montrent que l'énergie d'activation du composé BS12-SO<sub>3</sub>-H est deux fois plus importante que celle de BS12-SO<sub>3</sub>-Li (70 contre 39 kJ mol<sup>-1</sup>).

Les synthèses initiales de L. Bernard ont été reprises et les protocoles adaptés pour vérifier la pureté des produits.

#### 1.4.4.1 Composé BS12-SO<sub>3</sub>-Li

**Calorimétrie différentielle à balayage DSC** La technique de DSC est utilisée pour mettre en évidence l'existence de phases intermédiaires entre l'état liquide et solide des TILCs. Les échantillons sont examinés dans des capsules d'aluminium hermétiquement scellées, contenant quelques mg de quantité de matériau. Les résultats de ces mesures de DSC réalisées sur l'échantillon BS12-SO<sub>3</sub>-Li sont présentés sur la figure 1.14, qui représente le transfert de chaleur en fonction de la température lors du second chauffage et de son

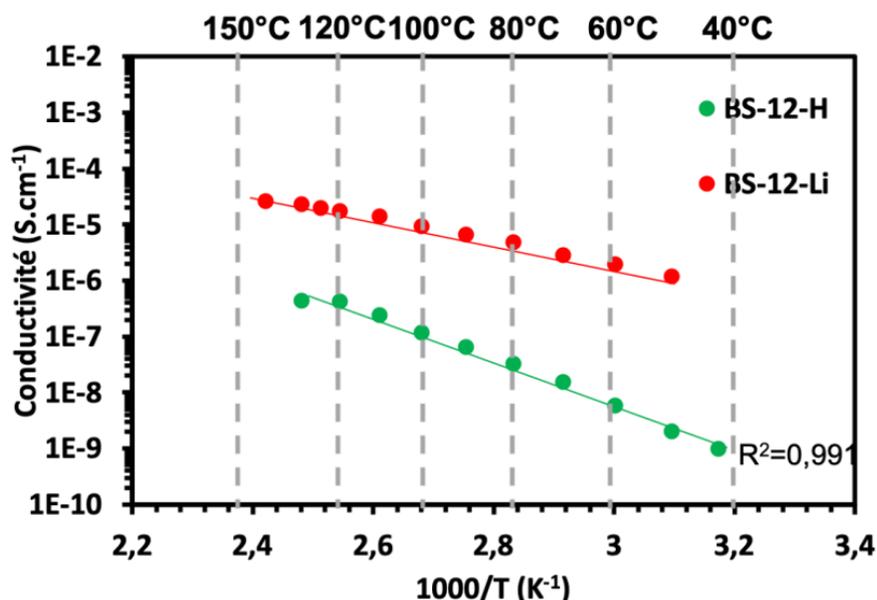


Figure 1.13 – Comparaison des conductivités de BS12-SO<sub>3</sub>-H et BS12-SO<sub>3</sub>-Li en fonction de la température avec des énergies d'activation (70 contre 39 kJ mol<sup>-1</sup>) [71].

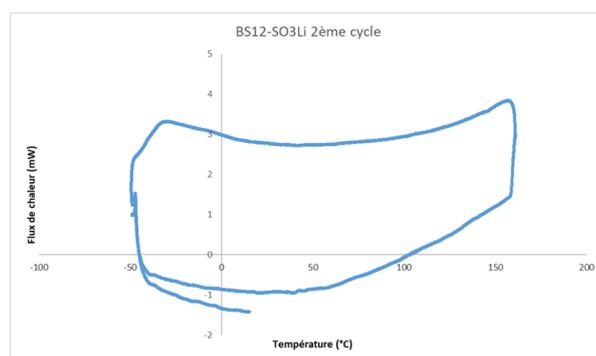


Figure 1.14 – Thermogramme de l'échantillon BS12-SO<sub>3</sub>-Li mesuré de -50 °C à 165 °C avec une rampe de 5 °C/min [5, 96].

refroidissement.

Lors du second chauffage, on n'observe pas de transition thermique visible entre -50 °C à 165 °C (même après plusieurs cycles avec une rampe à 5 °C/min).

**Diffusion de rayonnement aux petits angle (SAXS)** La diffusion de rayonnement aux petits angles est une technique expérimentale qui permet l'étude des propriétés structurales des matériaux à une échelle de l'ordre de 1 à 100 nm. Le spectre de BS12-SO<sub>3</sub>-Li a été mesuré à la température ambiante. Il est reporté sur la Figure 1.15 qui représente l'intensité diffusée en fonction de  $Q$ .

L'échantillon BS12-SO<sub>3</sub>-Li présente un pic de Bragg très intense sur la gamme angulaire explorée, positionné à  $Q = 0.21 \text{ \AA}^{-1}$  et correspondant à une distance caractéristique de 30 Å. La présence de ce pic montre l'existence d'une organisation nanostructurée marquée dans cet échantillon. On note un deuxième pic vers  $0.36 \text{ \AA}^{-1}$  et un troisième, très faible en intensité, vers  $0.55 \text{ \AA}^{-1}$ , pouvant suggérer une structure de type hexagonale (difficile à confirmer toutefois dans ces conditions).

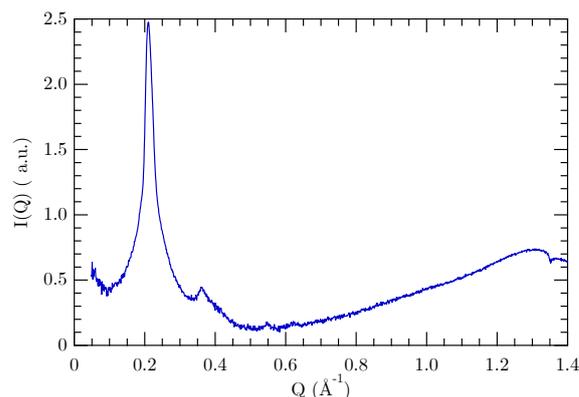


Figure 1.15 – Spectre SAXS à température ambiante de BS12-SO3-Li [5, 96].

#### 1.4.4.2 Composé BS12-SO3-H

Le composé de TILCS BS12-SO3-H est obtenu à partir du composé BS12-SO3-Li par un échange ionique du contre-ion  $\text{Li}^+$ .

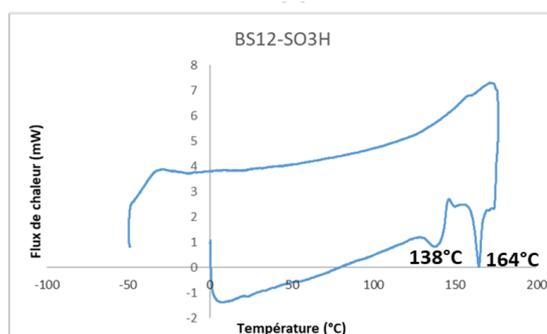


Figure 1.16 – Thermogramme de l'échantillon BS12-SO3-H mesuré de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $165\text{ }^{\circ}\text{C}$  avec une rampe de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  [5, 96].

**Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)** Les résultats des mesures de DSC réalisées sur cet échantillon sont présentés dans la Figure 1.16.

On observe la présence de deux pics qui sont la signature de transitions thermiques dans l'échantillon à  $138\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $164\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ce produit présente un avantage, arriver à chauffer à  $135^{\circ}$  et redescendre, et plusieurs cycles pour stabiliser la phase lamellaire. Les différentes transitions de phase entre l'état solide et l'état liquide isotrope observées au cours de la montée en température sont caractéristiques des propriétés d'un cristal liquide. Donc on peut s'attendre à observer pour cet échantillon une organisation supramoléculaire.

**Diffusion des rayons-X à petits angles sur le BS12-SO3-H** Après avoir étudié les différentes transitions de phase dans le composé BS12-SO3-H, nous présentons les résultats de la diffusion des rayons-X aux petits angles effectuées sur ce composé. Les spectres de BS12-SO3-H mesurés à différentes températures dans la gamme [ $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ] sont présentés sur la Figure 1.17, montrant l'intensité diffusée en fonction de  $Q$ .

Dans la plage de température allant de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ , plusieurs pics de Bragg sont observés, ce qui indique la présence d'une ou plusieurs phases cristallines. Avec l'augmentation de la température, on observe la transition de l'état solide à l'état liquide,

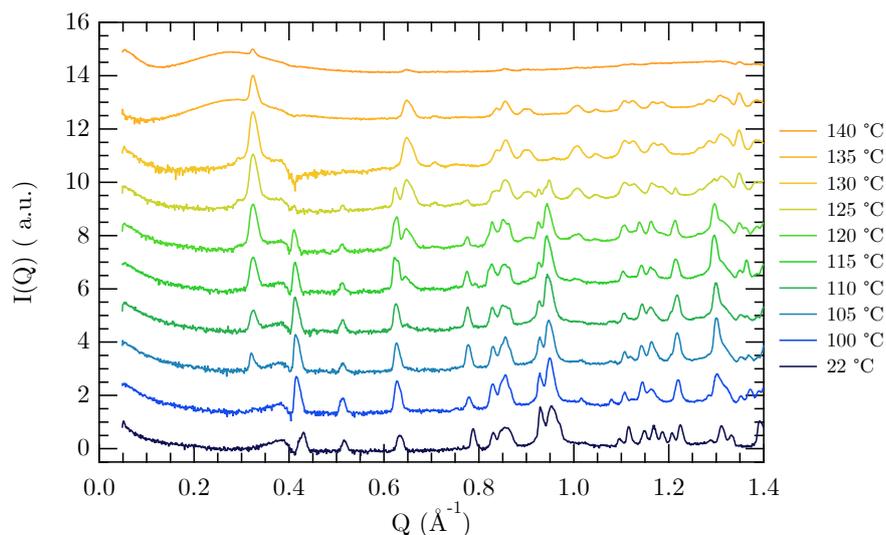


Figure 1.17 – Évolution des profils SAXS de BS12-SO3-H en fonction de la température de [22 °C - 140 °C] [5, 96].

caractérisée par la disparition des pics de Bragg à 140 °C, en accord avec les résultats des mesures de DSC. À partir de 140 °C, le matériau devient isotrope.

Entre 105 °C et 135 °C, le nombre et les positions des pics de Bragg changent. En particulier, on observe que la position du pic de Bragg d'ordre 2 à  $q = 0.68 \text{ \AA}^{-1}$  est le double de la position du pic d'ordre 1 à  $q = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ . Cela suggère que le composé BS12-SO3-H s'auto-organise en phase lamellaire, avec une distance de 19,4 Å entre les empilements de molécules.

#### 1.4.4.3 Composé BS12-TFSI-Li

Contrairement à l'anion sulfonate (BS12-SO3-Li), le TFSI doit permettre d'accroître la dissociation du lithium avec l'anion et d'améliorer la conductivité ionique. Cependant, l'ajout d'un groupement de type TFSI qui est très encombrant peut avoir un impact important sur la nanostructure.

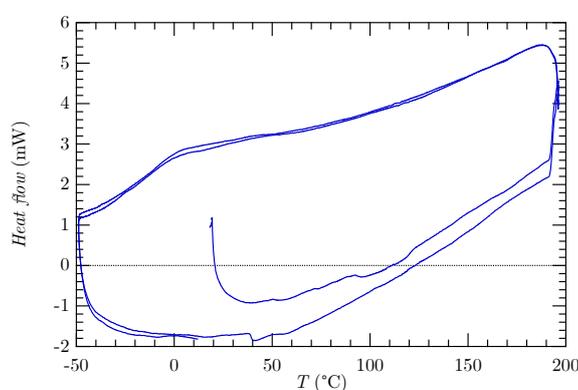


Figure 1.18 – Thermogrammes de BS12-TFSI-Li de -50 °C à 180 °C mesurés sous atmosphère inerte N<sub>2</sub> [5, 96].

**Propriétés thermiques** Une analyse DSC a été effectuée sur l'échantillon BS12-TFSI-Li dans des conditions identiques à celles utilisées pour tous les autres matériaux, c'est-à-dire dans la plage de température de  $-50\text{ °C}$  à  $180\text{ °C}$ . L'analyse du thermogramme a révélé une transition à  $35\text{ °C}$ , observée lors de la deuxième montée en température (et également lors de la troisième et quatrième montée en température) après avoir refroidi l'échantillon à  $-50\text{ °C}$  à un taux de chauffage de  $5\text{ °C/min}$ , ce qui correspond à la fusion du matériau. Aucune autre transition à une température plus élevée n'a été observée. Il convient de noter que les transitions de phase dans un cristal liquide sont parfois si peu énergétiques qu'il est impossible de les détecter.

**Evolution des spectres SAXS** Les spectres de BS12-TFSI-Li mesurés à différentes températures sont présentés sur la Figure 1.19, montrant l'intensité diffusée en fonction de  $Q$ .

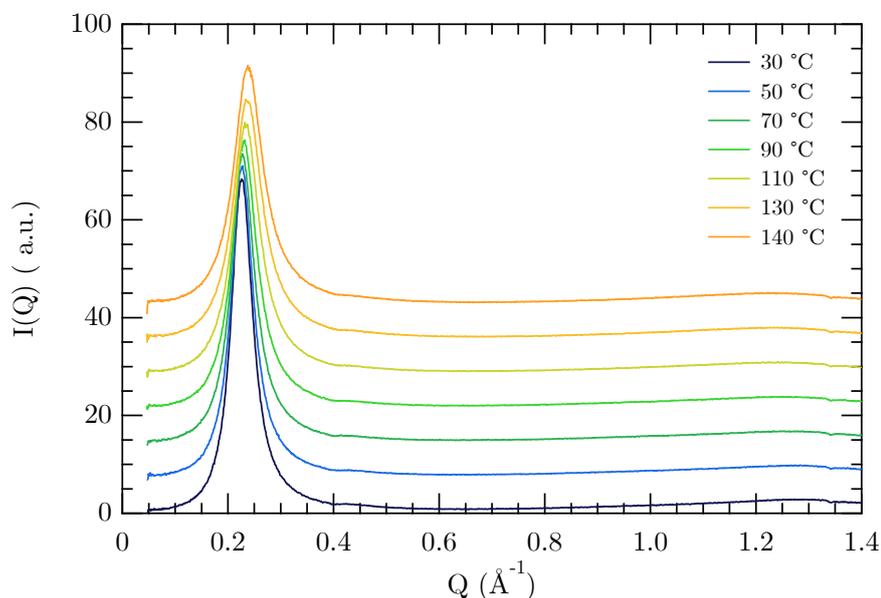


Figure 1.19 – Évolution des spectres de diffusion de BS12-TFSI-Li en fonction de la température de  $[30\text{ °C} - 140\text{ °C}]$ .

On observe la présence d'un pic de corrélation intense à la position  $Q = 0,231\text{ Å}^{-1}$  ( $d_{100} = 28\text{ Å}$ ) à température ambiante et aux plus hautes températures, le pic se décale vers les plus grands  $Q$ . À  $140\text{ °C}$   $Q = 0,245\text{ Å}^{-1}$  ( $d_{100} = 25,6\text{ Å}$ ). La présence de ce pic à toutes les températures indique que le composé est nanostructuré. On observe pas de transition de phases au cours de la montée en température. On observe aussi un deuxième pic ordre (200) à la position du pic  $Q = 0,452\text{ Å}^{-1}$ , ce qui semblerait indiquer une structure lamellaire avec une distance caractéristique de  $28,5\text{ Å}$ . L'empilement des groupement naphthalènes via les interactions  $\pi - \pi$  favorise l'obtention d'une phase lamellaire dans ce matériau.

## 1.5 Démarche de l'étude

Nous avons introduite plusieurs composés de TILCs modèles, formés en utilisant deux fonctions anioniques et deux contre-ions différents. Ces molécules s'auto-assemblent et forment des nanostructures différentes, dans lesquelles des canaux ioniques sont créés par

l’organisation et l’empilement des molécules de cristal liquide ionique. Notre objectif est de sonder la dynamique des ions dans ces nouveaux types d’électrolytes organiques à base de TILCs.

Afin d’accéder à la dynamique du transport ionique dans ces électrolytes sur plusieurs échelles d’espace et de temps, nous nous appuyons sur la combinaison des techniques RMN employées au laboratoire PHENIX et de la diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS). Pour les mesures de RMN, nous envisageons deux techniques complémentaires qui sont la RMN à gradient de champ pulsé et la relaxométrie. La RMN à gradient de champ pulsé permet de sonder la dynamique des contre-ions à l’échelle micrométrique et à une échelle de temps allant de 1 s à 1 ms, et nous permet aussi de mesurer le coefficient d’autodiffusion  $D$ . Quant à la relaxométrie RMN, elle sonde la dynamique à l’échelle intermédiaire entre l’échelle moléculaire et l’échelle micrométrique. Son échelle de temps va de 10  $\mu$ s à 1 ns. La technique de QENS nous permettra de sonder la dynamique à l’échelle moléculaire et à une échelle de temps allant de 1 ps à 1 ns. Ces trois techniques, ensemble, permettent ainsi, potentiellement, de connaître la nature et les caractéristiques des mouvements sur plusieurs ordres de grandeurs de temps, ce qui est souvent intéressant dans le cas de matériaux hiérarchiques formant des nanostructures complexes, dans lesquels on peut s’attendre à avoir des mouvements rapides et lents de types différents.

# Chapitre 2

## Diffusion quasi-élastique des neutrons

### 2.1 Principes et mesures

La diffusion quasi élastique des neutrons (*Quasi-elastic Neutron Scattering*, QENS) est une technique spectroscopique utilisant des neutrons pour sonder la dynamique des atomes, ions ou molécules à l'échelle moléculaire [97–100]. C'est une technique non destructive [101], les échantillons réutilisables après une expérience. Elle est en particulier très sensible au proton du fait du fort pouvoir diffusant de l'atome d'hydrogène.

#### 2.1.1 Échelles de mesure de la diffusion quasi-élastique des neutrons

La figure 2.1 montre les différentes échelles spatiales et temporelles que la diffusion quasi élastique des neutrons permet de sonder, ainsi que celles accessibles par des techniques spectroscopiques complémentaires. Le QENS permet de sonder des temps caractéristique de la picoseconde à la nanosecondes à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire d'ordre de l'ångström à quelques nanomètres.

#### 2.1.2 Principe de mesure de QENS

Le principe de la mesure QENS consiste à illuminer un échantillon par des neutrons incidents d'énergie  $E_i$ , avec un vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  tels que :

$$E_i = \frac{\hbar k_i^2}{2m} \quad (2.1)$$

$$k_i = \frac{2\pi}{\lambda_i} \quad (2.2)$$

Après interaction avec l'échantillon, les neutrons diffusés sont définis par un vecteur  $\vec{k}_f$  et une énergie  $E_f$ . L'angle de diffusion  $2\theta$  est défini comme l'angle entre les vecteurs d'onde  $\vec{k}_f$  et  $\vec{k}_i$ .  $\vec{Q}$  est le vecteur de diffusion entre les ondes incident  $\vec{k}_i$  et onde diffusée  $\vec{k}_f$ .  $\hbar\omega$  est l'énergie gagnée ou perdue par le neutron :

$$\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad (2.3)$$

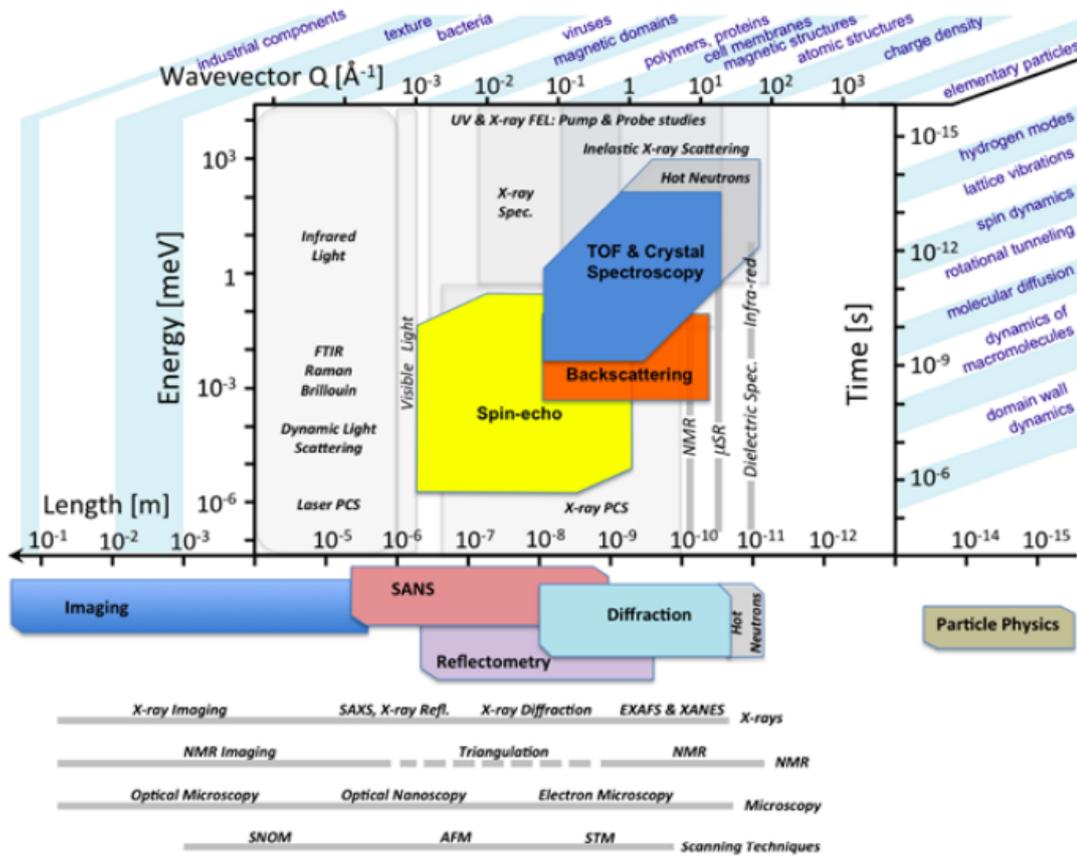


Figure 2.1 – Domaine spatial et temporel accessibles par les techniques de diffusion quasi-élastique des neutrons (temps de vol, rétrodiffusion et écho de spin) des techniques spectroscopiques complémentaires. Issue de la source à spallation Européenne Source Web site <https://europeanspallationsource.se/scienceusing-neutrons>

$$\hbar\omega = \hbar(\omega_i - \omega_f) \quad (2.4)$$

Il existe plusieurs types de spectromètres permettant de mesurer un signal QENS : temps-de-vol (ToF), 3 axes, rétrodiffusion et à écho de spin (NSE). Chaque type de spectromètre possède un principe de fonctionnement spécifique et donne accès à une gamme spatio-temporelle unique. Au cours de cette thèse nous avons principalement utilisé le ToF permettant de caractériser des mouvements rapides ayant des temps caractéristiques de l'ordre de 0.1 ps à 10 ps sur quelques Å.

**Temps de vol (ToF) [102]** Le ToF est une technique très puissante pour étudier le mouvement des particules, atomes, ions ou contre ions, molécules ou groupes de molécules à une échelle moléculaire et à une échelle de temps allant de la picoseconde à la nanoseconde.

Le principe de la mesure du ToF consiste à mesurer le temps,  $t$ , mis par une bouffée monochromatique (*pulse*) de neutrons pour parcourir la distance,  $d$ , échantillon-détecteur. L'énergie finale est déterminée connaissant  $d$  et  $t$  [98].

Concrètement, un faisceau de neutrons polychromatiques est produit depuis un réacteur nucléaire ou par une source à spallation. Des bouffées monochromatiques d'énergie  $E_i$  sont obtenues à l'aide de réflexions de Bragg et de *choppers*. Ces neutrons interagissent ensuite avec l'échantillon et peuvent subir un transfert de moment (mesuré par la position

des détecteur) et d'énergie (mesuré par le temps de vol). Ils sont enfin collectés par des détecteurs placés à une distance  $d$ , de l'ordre de quelques mètres de l'échantillon. Ces détecteurs sont constitués généralement de tubes remplis d'hélium. Ainsi le spectre obtenu dans chaque détecteur est une mesure de l'intensité des neutrons diffusés en fonction du temps de vol en microsecondes. L'échelle en temps de vol est discrétisée en une succession de  $n$  canaux séparés par une largeur temporelle constante  $t = n.\Delta t$  [103] (voir figure 2.2).

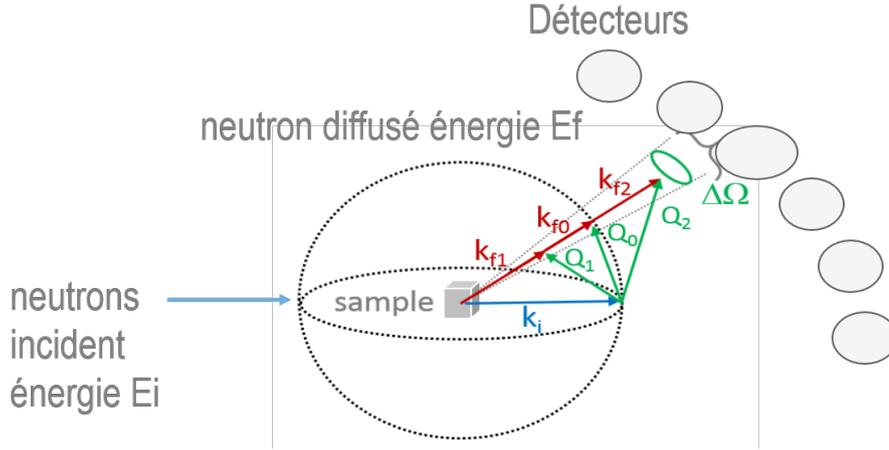


Figure 2.2 – Principe d'une mesure quasi-élastique de neutrons par temps de vol.

Les données  $(2\theta, t_{tof})$  peuvent s'écrire dans le domaine  $(Q, \omega)$ , avec  $Q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$  et  $t_{tof}$ , le temps de vol, lié à l'énergie cinétique des neutrons par la relation suivante :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\frac{d^2}{t_{tof}^2} \quad (2.5)$$

avec  $m$  la masse du neutron,  $d$  la distance qui sépare l'échantillon et détecteurs,  $v$  la vitesse du neutron, et  $t_{tof}$  le temps de vol des neutrons.

Les équations 2.3 et 2.4 du vecteur diffusion  $Q$ , l'angle de diffusion  $2\theta$ , et le transfert d'énergie  $\hbar\omega$  sont liés par la relation suivante :

$$\frac{\hbar^2 Q^2}{2m} = 2E_i - \hbar\omega - 2 \cos(2\theta) \sqrt{(E_i)^2 - E_i \hbar\omega} \quad (2.6)$$

Dans l'interaction entre un neutron et un diffuseur atomique, le neutron diffuse de façon aléatoire. Ce type de processus peut être caractérisé par un seul paramètre appelé longueur de diffusion. La longueur de diffusion varie selon le noyau atomique des éléments du tableau de classification périodique, mais aussi avec son élément isotope et le couplage des états de spin du noyau et le spin du neutron incident. Considérons  $b_i$  la variation de la longueur de diffusion, nous définissons la longueur de diffusion cohérente et incohérente respectivement pour chaque isotope  $i$  :

$$b_{coh} = \langle b_i \rangle \text{ et } b_{inc} = \sqrt{\langle b_i^2 \rangle - \langle b_i \rangle^2} \quad (2.7)$$

le terme  $\langle b_i \rangle$  correspond à la moyenne des  $b_i$ . Ces deux expressions sont des fonctions différentes. La longueur de diffusion cohérente décrit la quantité collective de tout les noyaux diffuseurs d'un système et la longueur de diffusion incohérente décrit celle d'un même type de noyau diffuseur dans le système.

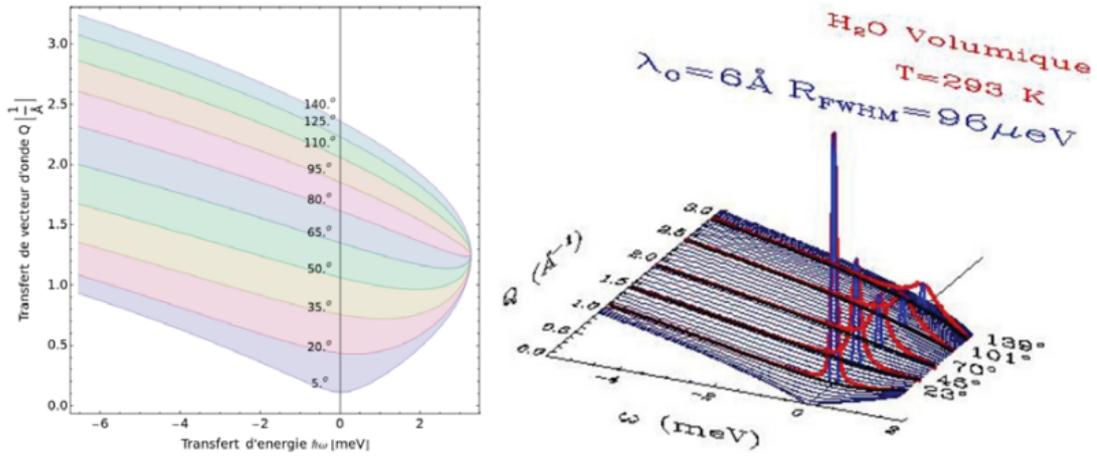


Figure 2.3 – Les figures illustrent respectivement la gamme angulaire ( $Q, \hbar\omega$ ) et le facteur de structure dynamique en fonction de l'énergie sur l'eau à 293 K mesuré sur le spectromètre Mibémol (LLB) [103].

Expérimentalement, c'est la section efficace différentielle de diffusion [104] qui est mesurée dans une expérience de diffusion des neutrons. C'est à dire le nombre de neutrons diffusés par unité d'angle solide ( $d\Omega$ ), et par unité de transfert d'énergie ( $d\omega$ ). Elle dépend de l'évolution des positions  $\vec{R}_i(t)$  relatives des atomes du système au cours du temps :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{1}{2\pi N} \frac{k_f}{k_i} \sum_{i,j} \langle b_i b_j \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i(0)) \cdot \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)) \right\rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (2.8)$$

avec  $k_f$  et  $k_i$  les paramètres déjà définis,  $N$  le nombre de diffuseurs dans l'échantillon,  $\vec{R}_j(t)$ ,  $\vec{R}_i(0)$  les positions relatives des atomes diffuseurs au cours du temps.

La sensibilité de la diffusion des particules diffusantes dans un système dépend de l'interaction neutron-noyau. Par conséquent, elle est influencée par la longueur de diffusion propre à chaque noyau.

### 2.1.2.1 Diffusion cohérente et incohérente

Le développement du terme  $\langle b_i b_j \rangle$  (eq. 2.8) permet de décomposer l'intensité diffusée en terme de diffusion cohérente et incohérente :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} &= \frac{1}{2\pi N} \frac{k_f}{k_i} b_{coh}^2 \sum_{i,j} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i(0)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt \\ &+ \frac{1}{2\pi N} \frac{k_f}{k_i} b_{incoh}^2 \sum_j \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(0)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (2.9)$$

avec  $k_f$  et  $k_i$  les paramètres déjà définis,  $N$  le nombre de diffuseur dans l'échantillon,  $\vec{R}_j(t)$ ,  $\vec{R}_i(0)$  les positions relatives des atomes diffuseurs au cours du temps.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{coh} + \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{inc} \quad (2.10)$$

Les termes de cette équation sont pondérés par les sections efficaces de diffusion cohérentes et incohérentes avec

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{coh} = \frac{k_f}{k_i} N \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} S_{coh}(Q, \omega) \quad (2.11a)$$

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{inc} = \frac{k_f}{k_i} N \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} S_{inc}(Q, \omega) \quad (2.11b)$$

Les facteurs de structures dynamiques cohérent et incohérent,  $S_{coh}(Q, \omega)$  et  $S_{inc}(Q, \omega)$  respectivement, portent l'information sur la physique du système mesuré (structure et dynamique). Les facteurs de structure dynamique cohérent et incohérent suivent les règles suivantes :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} S_{coh}(\vec{Q}, \omega) d\omega = S(\vec{Q}) \quad (2.12a)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} S_{inc}(\vec{Q}, \omega) d\omega = 1 \quad (2.12b)$$

Le facteur de structure cohérent  $S(Q)$  qui se présente comme une fonction structurée en  $Q$  (pics de Bragg dans les structures cristallines) est généralement mesuré dans les techniques de diffraction des rayons X (SAXS, WAXS) et des neutrons (SANS, ND). Quant à l'intensité incohérente intégrée, elle est parfaitement indépendante de  $Q$ . Cette contribution est souvent minimisée dans les techniques de diffraction du fait qu'elle est qualifiée de bruit de fond. Cependant, dans l'étude de la dynamique en QENS, elle est bien plus qu'un de bruit de fond. Sa dépendance en énergie porte des informations dynamiques clés, que l'on cherche à caractériser dans nos systèmes. Ce point est mis en avant par le formalisme de Van Hove [105].

### 2.1.2.2 Le formalisme de Van Hove

Le formalisme de Van Hove [105] établit une connexion directe entre le facteur de structure dynamique et la fonction de corrélation,  $G(r, t)$ . Considérons un système avec plusieurs diffuseurs.  $G(r, t)$  est la fonction de corrélation qui, considérant un diffuseur  $D$  à l'origine de l'espace  $r = 0$  à  $t = 0$  donne la probabilité de trouver un diffuseur  $D'$  à une distance  $r$  au temps  $t$ . La fonction de corrélation  $G(r, t)$  peut se décomposer en deux termes :

- la fonction d'auto-corrélation (*self*),  $G_s(r, t)$
- une fonction de corrélation de paires (*distinct*),  $G_d(r, t)$

Elle devient :

$$G(r, t) = G_s(r, t) + G_d(r, t) \quad (2.13)$$

où  $G_s(r, t)$  est la probabilité que la particule  $D$  se trouve à la position  $r$  au temps  $t$  alors que  $G_d(r, t)$  est la probabilité de trouver une autre particule.

Le formalisme de Van Hove donne directement la relation entre le facteur de structure dynamique et les fonctions de corrélation ci-dessus :

$$S_{coh}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \iint G(r, t) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r} - i\omega t} d\vec{r} dt \quad (2.14a)$$

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \iint G_s(r, t) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r} - i\omega t} d\vec{r} dt \quad (2.14b)$$

**L'intensité cohérente** est en partie reliée à la fonction de corrélation de paire, (terme *distinct*)  $G_d(r, t)$ , qui porte une information collective. Après intégration en énergie (équation 2.12a) l'analyse de l'intensité diffusée d'un système cohérent permet d'accéder à l'information de la structure de ce système. Une contribution *self-coherent* ( $i = j$  equation 2.9), indépendant en  $Q$ , s'ajoute à la diffusion incohérente.  $S(Q)$  est l'intégrale sur l'énergie du facteur de structure dynamique, et la transformée de Fourier en  $Q$  de la fonction de corrélation totale à  $t = 0$  :

$$S(\vec{Q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\vec{Q}, \omega) d\omega = \int G(r, t = 0) \cdot e^{-iQr} dt \quad (2.15)$$

**L'intensité incohérente** est uniquement liée à la contribution individuelle (*self*)  $G_s(r, t)$ . Étant donné que ce signal transporte uniquement une information individuelle, il ne permet pas d'accéder directement à des informations sur la structure (équation 2.12b) du système. Selon l'énergie associée au processus incohérent, on définit :

- La diffusion incohérente élastique (c'est-à-dire  $\hbar\omega = 0$ ) : elle peut être utilisée pour accéder à des informations dynamiques indirectes (déplacements quadratiques moyens, volume de confinement d'une particule).
- La diffusion incohérente quasi-élastique (c'est-à-dire un échange d'énergie dans la gamme 1-500  $\mu\text{eV}$ ) : elle peut être utilisée pour mesurer les coefficients d'auto-diffusion, les temps de résidence dans les processus de diffusion par saut.
- La diffusion incohérente inélastique : elle permet d'extraire la densité d'états vibrationnels, c'est-à-dire la distribution en énergie des modes de vibration du système.

### 2.1.2.3 Effets isotopiques

Le tableau 2.1 regroupe les valeurs des sections efficaces de diffusion cohérente et incohérente d'espèces chimiques qui constituent l'essentiel des atomes d'échantillons organiques.

Table 2.1 – Longueurs de diffusion cohérentes et sections efficaces de diffusion de différents atomes [106]

Noyau ${}^A_Z X$	${}^1_1\text{H}$	${}^7_3\text{Li}$	${}^2_1\text{D}$	${}^{12}_6\text{C}$	${}^{18}_8\text{O}$	${}^{14}_7\text{N}$	${}^{19}_9\text{F}$
$\sigma_{\text{inc}}$ (barns)	80,2	0,78	2,05	0	0	0,5	-0,08
$\sigma_{\text{coh}}$ (barns)	1,76	0,62	5,59	5,55	4,23	11	4,017
$b_{\text{coh}}$ (fm)	-3,74	-2,22	6,671	6,64	5,8	9,36	5,65

L'atome d'hydrogène présente une section efficace de diffusion incohérente 40 fois supérieure à celle de son isotope deutérium. Aussi, en comparant les valeurs de tous les noyaux des éléments, on peut noter que dans les composés hydrogénés, la contribution de la diffusion incohérente de l'hydrogène est largement dominante aux contributions de diffusion cohérente des autres éléments. Le facteur de structure dynamique incohérent de ces composés peut donc être directement lié à la dynamique individuelle des atomes d'hydrogène de l'échantillon.

### 2.1.3 Facteur de structure dynamique incohérent

#### 2.1.3.1 Diffusion élastique et quasi-élastique

Un spectre quasi élastique issu d'une mesure de diffusion quasi élastique est généralement constitué de deux parties : une partie élastique et une partie quasi élastique.

**Diffusion élastique** À transfert d'énergie nul, le pic élastique correspond aux neutrons qui interagissent avec l'échantillon sans échange d'énergie (choc élastique) avec les atomes immobiles (à l'échelle de la mesure).

**Diffusion quasi-élastique** Le signal quasi-élastique correspond à l'élargissement du spectre de part et d'autre du pic élastique. Ce signal provient des neutrons diffusés ayant échangés de l'énergie avec les atomes mobiles de l'échantillon. Les neutrons peuvent gagner (transfert d'énergie  $< 0$ ) ou perdre de l'énergie (environ 2 meV maximum, correspondant à l'énergie incidente pour une longueur d'onde de 5 Å).

Un spectre très large présente une signature de dynamique très rapide des atomes ou particules dans le matériau étudié. Le temps caractéristique de la dynamique est inversement proportionnelle à la largeur de raie. Plus la dynamique est rapide, plus le temps caractéristique est court. L'évolution de la largeur de raie ( $HWHM$ ),  $\Gamma$  et son intensité, en fonction du vecteur de diffusion  $Q$  nous renseignent sur la nature des mécanismes de diffusion moléculaire (processus diffusifs ou localisés par exemple).

**Spectre quasi élastique.** Le facteur de structure dynamique obtenu expérimentalement,  $S(Q, \omega)$ , est la convolution de la fonction de diffusion théorique avec la fonction de résolution  $R$ .

$$S(Q, \omega)_{\text{exp}} = S(Q, \omega)_{\text{th}} \otimes R(Q, \omega) \quad (2.16)$$

$R(Q, \omega)$  est la fonction de résolution de l'appareil et nous renseigne notamment sur le temps de corrélation le plus long mesurable dans une expérience donnée. Elle est généralement obtenue par la mesure d'un échantillon qui ne présente aucune signature dynamique (purement élastique) comme le vanadium ou un échantillon refroidi à 2 K pour geler toute dynamique. La résolution est caractérisée par sa largeur à mi hauteur, FWHM (*Full Width at Half Maximum*).

Le choix de la résolution instrumentale est cruciale pour réussir une expérience : il faut cibler correctement la fenêtre temporelle accessible. En effet, la résolution définit généralement la gamme de transfert d'énergie maximal accessible (donc les mouvements accessibles les plus rapides) et le plus petit transfert d'énergie mesurable (donc les mouvements les plus lents).

On dit que la résolution en énergie est bonne si la FWHM du pic élastique est faible. Pour améliorer la résolution en ToF on augmente la longueur d'onde incidente et on peut ainsi obtenir des FWHM de l'ordre de 20 à 100  $\mu\text{eV}$ . Le prix à payer pour améliorer la résolution est un flux moindre et une gamme de transfert d'énergie plus restreinte. Pour obtenir de meilleure résolution, de l'ordre du  $\mu\text{eV}$ , il faut utiliser des spectromètres à rétrodiffusion ou à écho de spin. La forme de la résolution dépend du spectromètre utilisé et se rapproche souvent d'une gaussienne.

$S(Q, \omega)$  permet de remonter à la dynamique du matériau étudié. Le signal quasi-élastique décrit généralement une fonction lorentzienne dont l'information sur la dynamique se porte sur la largeur de raie à mi-hauteur (*Half Width at Half Maximum*, HWHM) et son intégrale. Plus la largeur de raie est importante, plus la dynamique est rapide. La

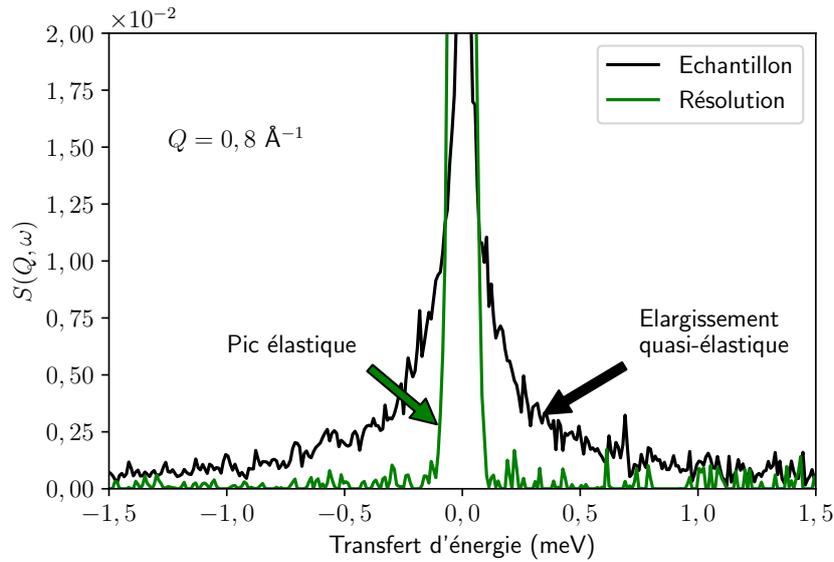


Figure 2.4 – Spectres  $S(Q, \omega)$  quasi élastiques mesurés sur le BS12-SO3-Li à 490K (en noir) et sur un échantillon de vanadium pris comme résolution (en vert) à la valeur du vecteur de diffusion  $Q = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$  réalisé sur le spectromètre FOCUS à PSI (longueur d'onde incidente  $\lambda = 5.1 \text{ \AA}$ ).

dynamique d'un diffuseur peut se découpler en plusieurs modes dynamiques selon la distribution du transfert d'énergie  $\hbar\omega$  et du vecteur de diffusion  $Q$ . On peut écrire le facteur de structure dynamique incohérent comme le produit de convolution de chacun des modes dynamiques. Pour un système présentant des modes vibratoire, de diffusion translationnelle et rotationnelle on écrira :

$$S_{inc}(Q, \omega) = S_{inc}^{vib}(Q, \omega) \otimes S_{inc}^{trans}(Q, \omega) \otimes S_{inc}^{rot}(Q, \omega) \quad (2.17)$$

Le terme vibrationnel contient le facteur de Debye-Waller [107, 108] et s'écrit pour un échantillon isotrope :

$$DWF = \exp \left[ -\frac{Q^2}{3} \langle u^2 \rangle \right] \quad (2.18)$$

où  $\langle u^2 \rangle$  est le déplacement quadratique moyen (*Mean Square Displacement* (MSD) en anglais). Dans la zone quasi-élastique (fenêtre en énergie étroite par rapport aux modes vibrationnels), il est possible de faire l'approximation suivante :

$$S_{inc}(Q, \omega) = \exp \left[ -\frac{Q^2}{3} \langle u^2 \rangle \right] \otimes [S_{inc}^{trans}(Q, \omega) \otimes S_{inc}^{rot}(Q, \omega)] + B(Q) \quad (2.19)$$

où la convolution des modes vibratoires avec les autres modes dynamiques est approximé à un bruit de fond,  $B(Q)$ . Les facteurs de structures dynamiques des modes translationnels et rotationnels peuvent être modélisés par des fonctions complexes. Il existe plusieurs modèles de dynamique à l'échelle moléculaire qui seront détaillés dans la section suivante. Il est également possible de suivre l'évolution d'un mode dynamique en fonction de la température en réalisant des mesures QENS en fonction de la température, typiquement de 2 K à 500 K.

### 2.1.4 Mesures QENS en température

Les mesures de l'intensité élastique, quasi-élastique et inélastique en fonction de la température sont utilisés pour déterminer la température d'activation des modes dynamique et s'ils sont accompagnés ou non de changements structuraux du matériau. Ces mesures sont communément appelés *scans* élastique (*EFWS Elastic fixed window scan*) ou inélastique (*IFWS Inelastic fixed window scan*) en fonction du transfert d'énergie sondé.

#### 2.1.4.1 Scan élastique et inélastique

Les scans élastiques (inélastique) décrivent l'évolution de l'intensité élastique (inélastique ou quasi-élastique) en fonction de la température. Généralement l'intensité du pic élastique (inélastique) diminue (augmente) quand la température augmente à cause du facteur de Debye-Waller et du passage d'un mode statique (donc observé dans le pic élastique) à un mode dynamique (donc observé dans le signal quasi-élastique).

Ces diminution/augmentation d'intensité peuvent avoir plusieurs changement de pentes quand la température augmente. Chaque changement de pente est lié à un processus dynamique spécifique éventuellement accompagné d'une transition structurale.

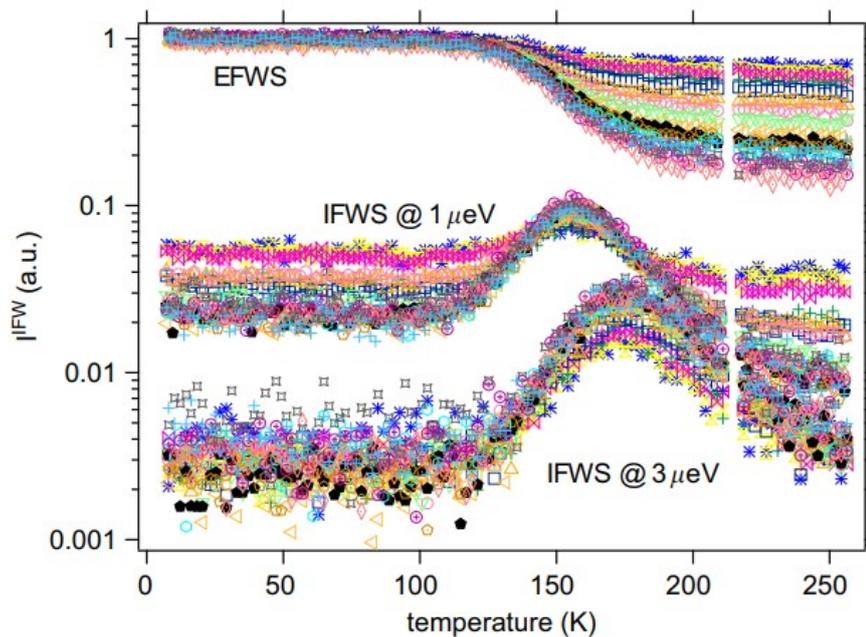


Figure 2.5 – Un exemple des scan élastique et inélastiques qui montrent un processus local rotationnel mesuré sur  $\text{KBH}_4$ . Les courbes au dessus montrent la dépendance en  $Q$  des intensités élastiques et les deux courbes en bas à transfert d'énergie  $1 \mu\text{eV}$  et  $3 \mu\text{eV}$  en fonction de la température [109].

Il est possible d'ajuster les IFWS avec un modèle simple en supposant que le processus dynamique observé peut être décrit par une fonction Lorentzienne suivant un comportement de type Arrhenius [110] :

$$I^{IFWS}(\omega_{\text{inel}}) = \frac{B}{\pi} (1 - A(Q)) \frac{\tau(T)}{\omega_{\text{inel}}^2 + \tau(T)^2} \quad (2.20)$$

où  $B$  est une constante,  $\omega_{\text{inel}}$  l'énergie sélectionnée dans le domaine au delà de la résolution,  $A(Q)$  est le facteur de structure incohérent élastique (EISF, cf. § 2.2.2.3) constant avec la

température et  $\tau(T)$  le temps caractéristique associé à la dynamique explorée. Le temps  $\tau(T)$  déterminé à partir de l'inverse de la largeur de raie à mi-hauteur de la fonction spectrale supposée comme une simple lorentzienne et s'écrit comme suit :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(+\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.21)$$

où  $\tau_0$  est la limite à haute température et  $E_a$  l'énergie d'activation associée au mouvement. Ce modèle permet d'extraire l'énergie d'activation du processus dynamique et son temps caractéristique (ou coefficient de diffusion dans le cas d'un processus diffusif).

### 2.1.4.2 Déplacement carré moyen (MSD)

Il est possible de déterminer le MSD en fonction de la température à partir des EFWS [111]. Pour cela, logarithme de l'intensité élastique  $\ln S(Q, \omega = 0)$  est tracé en fonction de  $Q^2$  (normalisées par rapport à la valeur obtenue à plus basse température pour s'affranchir d'éventuels signaux provenant de la structure des matériaux). D'après l'équation 2.19, la pente nous renseigne directement sur le MSD. Il est extrait par régression linéaire à chaque température, comme illustré sur la figure 2.6.

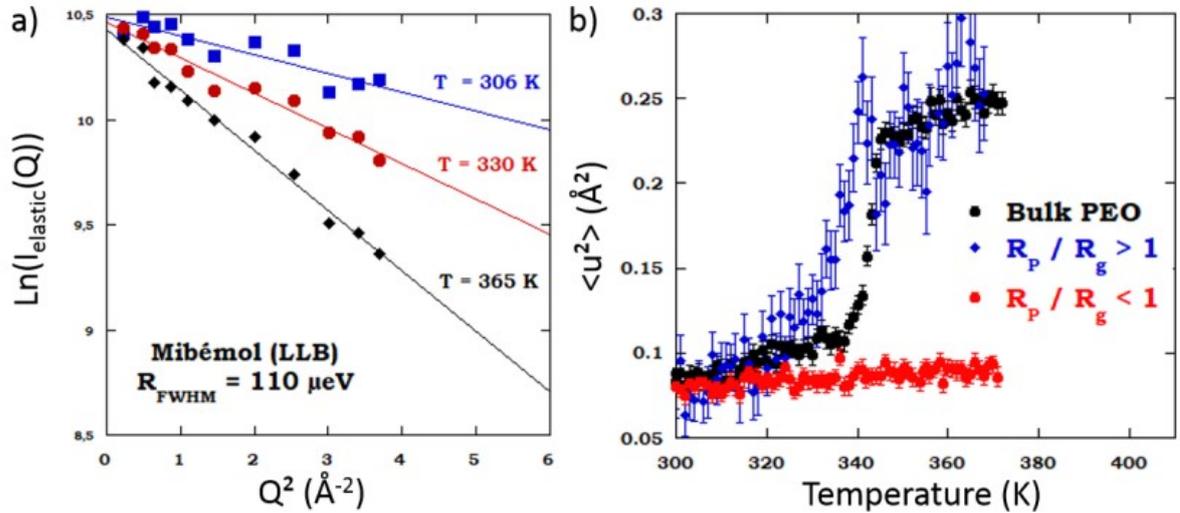


Figure 2.6 – (*Gauche – figure a*) Évolution logarithmique de l'intensité élastique en fonction du carré du vecteur de diffusion  $Q^2$  à différentes températures de chaînes de PEO. Les ajustements du comportement de type Debye-Waller sont représentés par des droites. (*Droite – figure b*) Évolutions des MSD (*Mean Squared Displacement*) obtenues de la même manière que représentée dans la figure a) sur une plage de 300 K à 365 K mettant en évidence l'effet de confinement dans une membrane d'alumine, avec  $R_p$  le rayon des pores et  $R_g$  le rayon de giration du chaîne de polymère [112].

De manière similaire au EFWS, le MSD est un marqueur de la mobilité du système en fonction de la température. Ce dernier présente l'avantage de s'exprimer en  $\text{\AA}^2$  contrairement au EFWS qui ne représente que l'évolution d'une intégrale avec la température.

## 2.2 Facteur de structure dynamique de quelques modes dynamiques

Cette section décrit dans l'espace réel et l'espace réciproque, quelques modes dynamiques typiques que l'on retrouve en matière molle [113].

### 2.2.1 Diffusion translationnelle et par saut

#### 2.2.1.1 Modèle de diffusion gaussienne infinie

Prenons l'exemple du modèle de la marche aléatoire développée par Einstein [114]. Ce modèle décrit une situation physique dans lequel les particules se déplacent aléatoirement dans l'espace. Ces particules se déplacent sous l'influence de ces forces provenant des collisions entre eux. Après avoir subi une collision, la particule prend une autre direction en oubliant dans sa mémoire celle de la direction précédente. Dans ce modèle l'espace peut être unidirectionnelle dans le plan ou dans l'espace. On peut montrer que, si nous observons le système à une échelle plus grande que son déplacement élémentaire et à un temps long comparé à  $\tau$ , la probabilité de trouver la particule à la position  $r$  et à l'instant  $t$  s'écrit par la relation suivante [97] :

$$\frac{dG_s(r, t)}{dt} = D_t \nabla^2 G_s(r, t) \quad (2.22)$$

avec  $D_t$  le coefficient de diffusion à long distance.

Dans ce modèle, le milieu dans lequel la particule diffuse est infinie. La fonction que suit la trajectoire de la particule à l'instant  $t = 0$  à l'instant  $t$  final dans l'espace est la fonction de corrélation de la particule. C'est une fonction de probabilité qui permet de trouver la particule de son origine à la position  $r$  et à son instant  $t$  et elle peut être écrite comme la suivante [97] :

$$G_s(r, t) = (4\pi D_t t)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r^2}{4D_t t}} \quad (2.23)$$

Cette loi de diffusion est appelée diffusion Fickienne. La fonction de diffusion intermédiaire est alors une gaussienne et elle est écrite par :

$$I(Q, t) = e^{-D_t Q^2 t} \quad (2.24)$$

dont le facteur de structure dynamique correspondant est obtenu par transformée de Fourier :

$$S(Q, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-D_t Q^2 t} e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\pi} \frac{D_t Q^2}{(D_t Q^2)^2 + \omega^2} \quad (2.25)$$

Cette expression correspond à une fonction lorentzienne centrée en  $\omega = 0$  et de largeur à mi-hauteur  $\Gamma = D_t Q^2$  où  $D_t$  est le coefficient de diffusion de la particule.

$\Gamma$  évolue linéairement avec  $Q^2$  et la pente est le coefficient de diffusion  $D_t$  (figure 2.10). Le QENS est donc une technique qui permet de déterminer le coefficient de diffusion d'une particule ou un groupe de particules après ajustement du facteur de structure dynamique par une fonction (une Lorentzienne par exemple) puis ajustement de la HWHM (en fonction de  $Q$ ) par un modèle de diffusion.

### 2.2.1.2 Diffusion par sauts

La diffusion par saut se différencie de la diffusion Fickienne du fait de son caractère discontinu de la diffusion des particules en faisant intervenir un temps de résidence entre deux sauts et une distance de saut. Il existe plusieurs modèles de diffusion par sauts se différenciant entre eux par la distribution de la longueur de sauts. On distingue des modèles de Chudley et Elliott, Hall et Ross, et Singwi et Sjölander. Nous allons décrire ces modèles de diffusion par saut qui s'appliquent parfaitement au processus de diffusion en matière molle.

**Modèle de Chudley - Elliott** Le modèle de Chudley et Elliott est un des premiers modèle de diffusion par saut [115, 116]. Ce modèle a été écrit pour des liquides présentant un ordre à courte distance [117]. Il s'applique bien à la diffusion dans des réseaux cristallins. Il est basé sur des hypothèses suivantes :

- Un atome vibre sur un site pendant un temps  $\tau$  appelé temps de résidence.
- Au bout de ce temps  $\tau$ , l'atome saute sur un autre site situé à une distance  $d$  fixe pendant un temps plus court que le temps de résidence pour un atome ayant  $n$  possibilités de saut.

Chudley et Elliott ont montré dans ce modèle que le facteur de structure dynamique incohérent était une Lorentzienne :

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(Q)}{\omega^2 + (\Gamma(Q))^2} \quad (2.26)$$

avec  $\Gamma(Q)$  la demi largeur de raie à mi-hauteur (HWHM), dépend du temps de résidence  $\tau$  et de la position des sites du réseau. La demie largeur de raie à mi hauteur est de la forme :

$$\Gamma(Q) = \frac{1}{n\tau} \sum_d [1 - \exp(iQ \cdot d)] \quad (2.27)$$

En prenant en compte la distance  $d$  entre deux sites consécutifs, on considère un monocristal dans lequel le vecteur  $Q$  peut être orienté selon des directions cristallographiques spécifiques. Lorsqu'il s'agit d'une poudre, l'expression de la relation mentionnée en équation (2.26) devra être modifiée afin de prendre en compte toutes les orientations possibles présentes dans ce type de système.  $S(Q, \omega)$  doit être moyennée numériquement pour tenir compte de toutes les orientations possibles des cristallites par rapport à  $Q$ .

La forme de la courbe obtenue peut être approximativement décrite comme une lorentzienne pour les petites valeurs de  $Q$ . Cependant, elle s'éloigne de cette forme pour les grandes valeurs de  $Q$ , comme illustré dans la figure 2.7. Dans cet exemple, les spectres QENS correspondent à des sauts entre sites octaédriques d'un métal de réseau cubique à face centrée (avec une distance de saut arbitraire de 3 Å a été choisie).

Le calcul de la largeur à mi-hauteur, représenté sur la figure 2.7 en ligne continue, n'est théoriquement justifiée que pour des valeurs de  $Q$  allant jusqu'à 1 Å<sup>-1</sup> dans l'exemple étudié [117], cependant il reste utile dans les cas où le profil ne diverge pas trop d'une lorentzienne.

Chudley et Elliott ont également montré qu'en faisant l'hypothèse de sauts dans n'importe quelle direction comme dans le cas de l'étude de diffusion d'un liquide, la relation s'écrit comme suit :

$$\Gamma(Q) = \frac{4}{\tau} \sum_{d>0} \left( 1 - \frac{\sin(\vec{Q} \cdot \vec{d})}{Qd} \right) \quad (2.28)$$

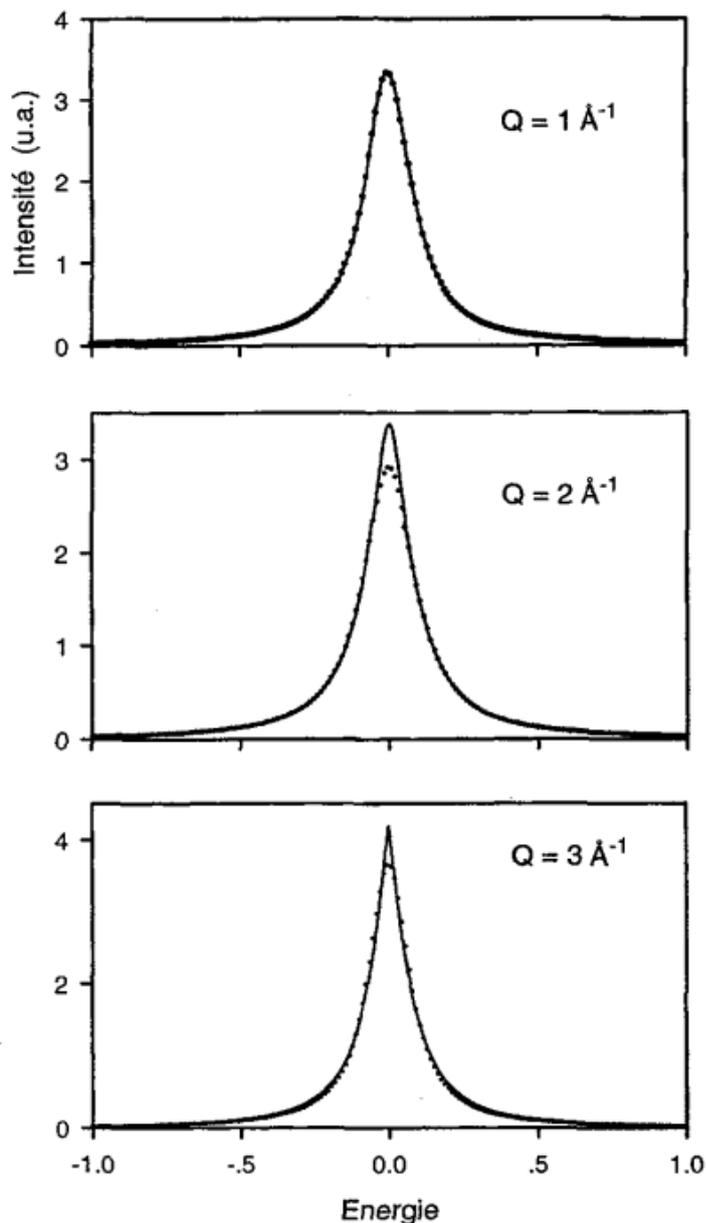


Figure 2.7 – Spectres QENS simulés, sans convolution avec la résolution instrumentale, pour des sauts entre sites octaédriques d'un réseau de Bravais (la distance de saut est de 3 Å). La ligne continue est obtenue après la moyenne de poudre, la ligne en pointillés correspond à une lorentzienne ajustée sur le profil moyenné. Le figure est issue de la référence [117].

Cette fonction est tracée sur la Figure 2.8 en ligne pointillée, pour une distance de saut de 3 Å. En moyennant seulement la largeur de la lorentzienne, on obtient un résultat similaire de la ligne pointillée, ce qui est différent du résultat correct obtenu en moyennant les lorentziennes de l'équation et surtout pour les grandes valeurs de  $Q$ .

En faisant une approximation au troisième ordre en  $Qd$  de l'équation 2.28 pour les petites valeurs de  $Qd$ , l'équation donne :

$$\Gamma(Q) = \frac{Q^2 \cdot d^2}{6\tau} \quad (2.29)$$

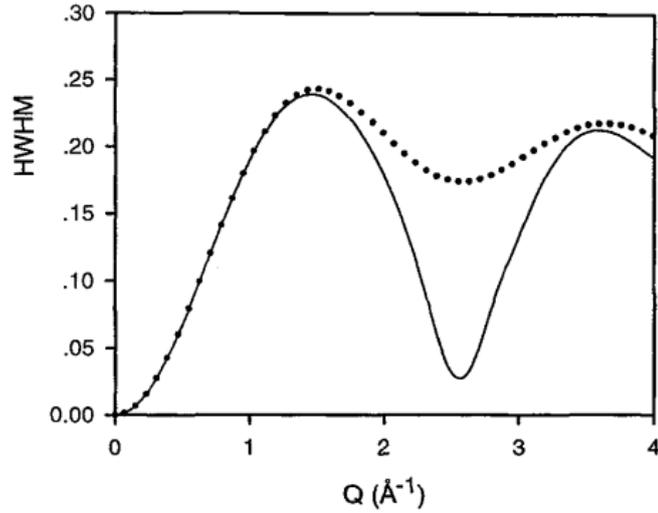


Figure 2.8 – Calcul avec le modèle de Chudley - Elliott de l'élargissement en fonction de  $Q$ , pour des sauts entre sites octaédriques d'un réseau de Bravais (tous les sites sont équivalents, la distance de saut est de  $3 \text{ \AA}$ ). La ligne continue a été obtenue après une moyenne de poudre. La courbe en pointillés correspond au cas isotrope. (Figure issue de la référence [117])

Si nous comparons avec le modèle de diffusion continue, nous obtenons un coefficient de diffusion :

$$D = \frac{d^2}{6\tau} \quad (2.30)$$

**Modèle de Hall et Ross** Dans ce modèle de Hall et Ross [118] (HR), la distance de saut,  $r$ , n'est pas fixe, mais elle est distribuée sous la forme suivante :

$$\rho(r)^{HR} = \frac{2r^2}{r_0^3 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_0^2}\right) \quad (2.31)$$

Cette distribution est normalisée et représentée sur la figure 2.9. La distance de saut carrée moyenne correspondant à la distribution de Hall et Ross s'écrit :

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty r^2 \rho(r) dr \quad (2.32)$$

Et cette relation conduit au résultat :

$$\langle r^2 \rangle = 3r_0^2 \quad (2.33)$$

on obtient comme l'élargissement de largeur par la relation suivante :

$$\Gamma(Q) = \frac{1}{\tau} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{Q^2 \cdot r_0^2}{2}\right) \right] \quad (2.34)$$

Le modèle de Hall et Ross admet un domaine linéaire aux petites valeurs de  $Q$ . La loi de Fick  $DQ^2$  est vérifiée dans ce domaine. On peut noter que  $\Gamma$  tend vers  $\frac{1}{\tau}$  à grand  $Q$ .

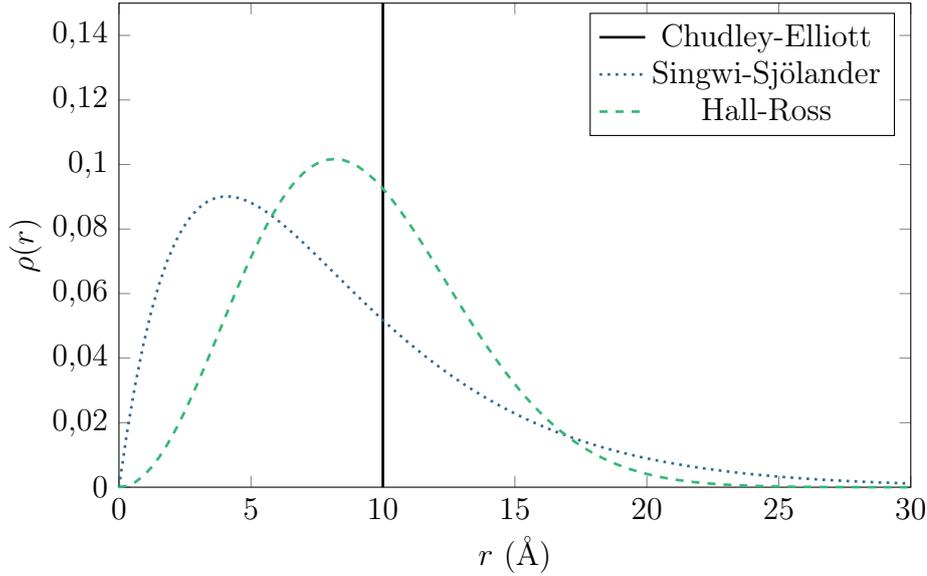


Figure 2.9 – Distributions de sauts correspondant aux modèles de Chudley - Elliott , Singwi - Sjolander (ligne pointillée), et Hall - Ross (tirets). Les deux courbes sont calculées pour une même valeur du déplacement carré moyen  $\langle r^2 \rangle = 100 \text{ \AA}^2$  ; on a  $r_0 = 4,082 \text{ \AA}$  pour SS et  $r_0 = 5,773 \text{ \AA}$  pour HR. Adapté de [117].

**Modèle de Singwi et Sjölander** Dans ce modèle de diffusion[119], en faisant les mêmes hypothèses que dans le modèle de Chudley et Elliott, la longueur de saut suit une distribution normalisée d'équation suivante et qui est représentée sur la Figure 2.9 en bleue pointillée :

$$\rho(r) = \frac{r}{r_0^2} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) \quad (2.35)$$

La distance de saut carrée moyenne correspondant à cette distribution a pour valeur :

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty r^2 \rho(r) dr = 6r_0^2 \quad (2.36)$$

En utilisant la relation 2.36 , l'équation de demi-largeur de raie peut s'écrire sous une forme simplifiée :

$$\Gamma(Q) = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty \left[1 - \frac{\sin(Q \cdot r)}{Qr}\right] \rho(r) dr = \frac{1}{6\tau} \frac{Q^2 \langle r^2 \rangle}{1 + Q^2 \frac{\langle r^2 \rangle}{6}} \quad (2.37)$$

Pour les largeurs des différents modèles de saut décrits dans cette partie, leurs distributions sont représentées sur la Figure 2.10. Ces demi largeurs ont toutes été calculées pour les mêmes valeurs de  $\langle r^2 \rangle$  et de  $\tau$ , donc pour un même coefficient de diffusion  $D$ . Cela se vérifie par le fait que tous ces modèles ont un comportement commun aux petites valeurs de  $Q$  (grande distance) : la diffusion Fickienne est vérifiée. On peut noter que seul le modèle de Chudley - Elliott a un comportement oscillatoire (figure 2.10). Toutes les largeurs tendent vers un plateau aux grandes valeurs de  $Q$ .

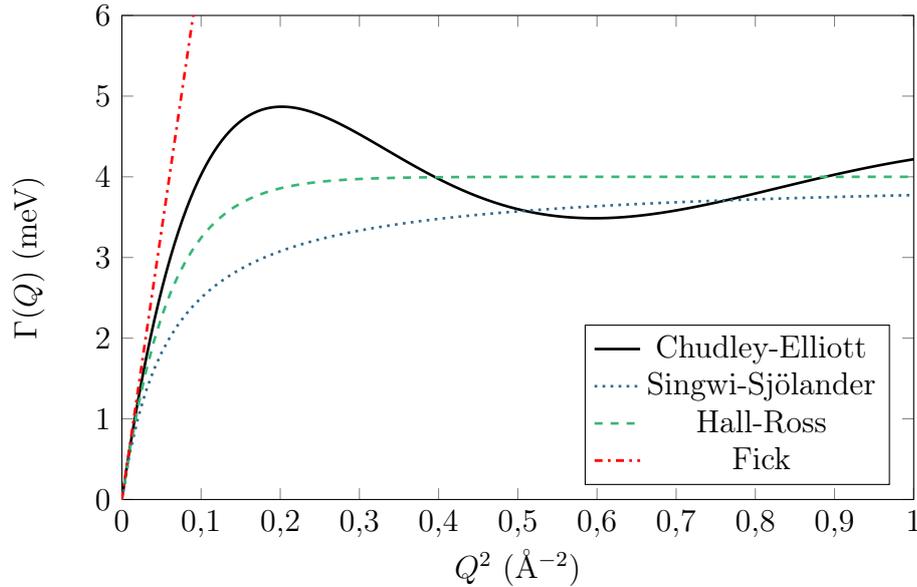


Figure 2.10 – HWHM calculées en fonction de  $Q$  pour différents modèles : Chudley - Elliott (ligne continue), Hall - Ross (tirets), Singwi - Sjolander (pointillés) et Fick (tirets - points). Les calculs sont faits pour des mêmes valeurs de  $\langle r \rangle^2 = 100 \text{ \AA}^2$  et de  $\tau = 0.25 \text{ ps}$ , donc pour le même coefficient de diffusion  $D$ .) Adapté de [117].

## 2.2.2 Diffusion confinée

La diffusion en milieu confinée est un type de mécanisme très important dans les milieux poreux. On la retrouve par exemple dans le cas de l'eau confinée dans les électrolytes [120] ou dans des membranes nanostructurées [121].

Il existe plusieurs modèles développés pour décrire le mouvement restreint dans des volumes de formes différentes parmi lesquels on peut citer le modèle de diffusion confinée sur une sphère [122], dans un domaine sphérique [123] ou dans un domaine gaussien, c'est-à-dire avec des conditions aux limites plus souples [124].

### 2.2.2.1 Diffusion sur une sphère

Ce modèle a été développé par Sears, en considérant que le mouvement est confiné et s'effectue sur une sphère de rayon  $R$  et que les réorientations se font par des petits changements aléatoires [122]. L'intensité de diffusion intermédiaire s'écrit :

$$I_{inc}^R(Q, t) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l^2(QR) \exp[-l(l+1)D_R t] \quad (2.38)$$

avec  $D_R$  est le coefficient de diffusion rotationnel,  $j_l$  la fonction de Bessel sphérique d'ordre  $l$ . Par transformée de Fourier de la fonction de diffusion intermédiaire, le facteur de structure dynamique incohérent s'écrit :

$$S(Q, \omega) = A_0(Q) \delta(\omega) + \sum_{l=1}^{\infty} A_l(Q) \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\tau_l}{1 + \omega^2 \tau_l^2} \quad (2.39)$$

avec

$$A_0(Q) = j_0^2(QR) \quad (2.40a)$$

$$A_l(Q) = (2l+1) j_l^2(QR) \quad (2.40b)$$

et  $\tau_l$  est le temps de corrélation pour les harmoniques sphériques d'ordre  $l$ .

$$\tau_l = l(l + 1)D_R \quad (2.41)$$

L'intensité de chaque terme est gouverné par la fonction de Bessel à l'ordre approprié de la somme. Par approximation aux petites valeurs de  $Q$ , le facteur de structure dynamique incohérent donne :

$$S(Q, \omega) = j_0^2(QR)\delta(\omega) + [1 - j_0^2(QR)]\mathcal{L}(\omega, 2D_R) \quad (2.42)$$

La particule étant confinée dans un domaine spatial restreint, cela induit un terme élastique dans l'expression du facteur de structure dynamique, que l'on nomme *facteur de structure incohérent élastique* (EISF). On développera brièvement cette notion dans la section 2.2.2.3.

### 2.2.2.2 Modèle gaussien de diffusion translationnelle localisée

Ce modèle a été développé pour décrire la diffusion de particule dans un milieu tridimensionnel présentant une géométrie irrégulière. Il a été utilisé en particulier pour décrire la dynamique de l'eau dans des membranes ionomères [6, 125] ou des liquides ioniques [109, 126].

Dans ce cadre, on fait l'hypothèse que le déplacement de la particule est une variable aléatoire gaussienne de variance  $\sigma$  et la fonction de diffusion intermédiaire s'écrit :

$$I(Q, t) = \exp(-Q^2\sigma^2[1 - \rho(t)]) \quad (2.43)$$

avec  $\rho(t)$  la fonction de corrélation qui décrit la manière dont la particule perd la mémoire de sa position initiale. Dans le cas d'une diffusion par saut, la fonction de corrélation est alors :

$$\rho(t) = \exp\left(-\frac{D_{\text{eff}}t}{\sigma^2}\right) \quad (2.44)$$

$D_{\text{eff}}$  est le coefficient de diffusion effectif introduit ;

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_{\text{loc}}}{1 + 2D_{\text{loc}}Q^2\tau_{mi}} \quad (2.45)$$

avec  $\tau_{mi}$  le temps élémentaire associé et la fonction de diffusion intermédiaire s'écrit :

$$I(Q, t) = \exp\left(-Q^2\sigma^2\left[1 - \exp\left(\frac{D_{\text{loc}}t}{\sigma^2(1 + 2D_{\text{loc}}Q^2\tau_{mi})}\right)\right]\right) \quad (2.46)$$

Le modèle gaussien présente l'avantage de posséder une expression analytique relativement simple de la fonction de diffusion intermédiaire et fait intervenir 3 paramètres : la taille du domaine de confinement, le coefficient de diffusion et le temps de résidence. L'équation 2.43 permet également d'accéder directement à l'EISF du modèle gaussien :

$$EISF = \exp(-Q^2\sigma^2).$$

Enfin, les conditions aux limites souples décrivent raisonnablement les domaines de confinement de la matière molle.

### 2.2.2.3 EISF

La notion de EISF introduite par Lechner [116, 127] est utilisée dans le cas d'un mouvement confiné pour caractériser la géométrie du domaine accessible à une particule.

À  $t = 0$ ,  $G_s(\vec{r}, t = 0) = \delta(\vec{r})$ . La fonction de diffusion incohérente intermédiaire est la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation :

$$I_s(\vec{Q}, t) = \int G_s(\vec{r}, t) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (2.47)$$

Prenons l'exemple d'un atome soumis à une perturbation à  $t = 0$ . Lorsque le système revient à l'équilibre après un temps  $t = +\infty$ , la corrélation avec la position à  $t = 0$  est perdue [97]).

$$I_s(\vec{Q}, t = +\infty) = \int G(\vec{r}, \infty) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (2.48)$$

$I(\vec{Q}, t = \infty)$  est donc le facteur de forme de la portion de l'espace accessible à l'atome ou la molécule dont on étudie la dynamique. Cette grandeur est indépendante du temps et dépendante de  $Q$ , comme le montre dans la figure 2.11. On peut donc écrire la fonction de diffusion intermédiaire incohérente  $I(\vec{Q}, t)$  comme la somme d'un terme indépendant du temps  $I(\vec{Q}, t = \infty)$  et d'un terme fonction du temps. Le facteur de structure dynamique incohérent obtenue par transformée de Fourier donne :

$$S_{inc}(Q, \omega) = I_s(\vec{Q}, t = \infty) \delta(\omega) + S_{inc}^{qe}(\vec{Q}, \omega) \quad (2.49)$$

où  $S_{inc}^{qe}(\vec{Q}, \omega)$  est la contribution quasi-élastique observable autour du pic élastique  $\delta\omega$ . L'intensité du pic élastique d'un spectre de diffusion incohérent dans le cas d'une particule soumise à une diffusion confinée est donc étroitement liée au facteur de forme (facteur de structure) de l'espace de confinement de la particule. On parle du *facteur de structure incohérent élastique* (EISF). Une description plus phénoménologique est donnée dans la Figure 2.11.

Expérimentalement, l'EISF peut être déterminé par la mesure de l'intensité élastique sur la somme total des intensités élastique et quasi-élastique :

$$EISF(Q) = \frac{I^{el}(Q)}{I^{el}(Q) + I^{qel}(Q)} \quad (2.50)$$

où  $I^{el}(Q)$  et  $I^{qel}(Q)$  représentent les intensité élastiques et quasi-élastiques, respectivement. L'ajustement de l'EISF avec un modèle théorique permet d'accéder à la géométrie de confinement.

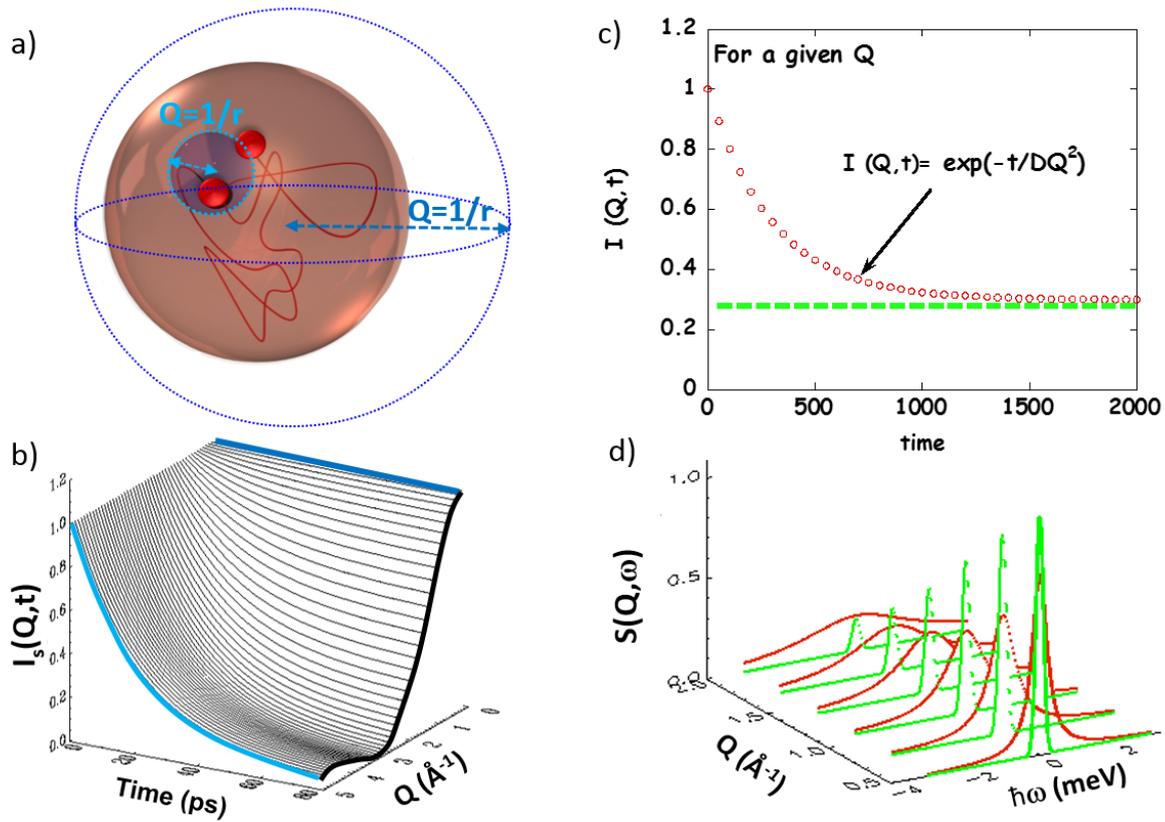


Figure 2.11 – La figure a) représente un diffuseur (point rouge) soumis à un mouvement de diffusion dans un sphère (trajectoire en rouge). La figure b) représente l'évolution de l'intensité en fonction du temps à des valeurs de  $Q$  différentes. La figure c) représente l'évolution de l'intensité en fonction du temps pour une valeur de  $Q$  donnée. La figure d) représente les différentes évolutions du facteur de structure dynamique ( $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ ) en fonction du transfert d'énergie à différents angles détectés observé sur un spectromètre ToF [112, 128].

## 2.3 Réduction des données expérimentales

Cette phase revêt une importance capitale au sein de l'expérience, car sans son achèvement, la visualisation de nos données mesurées demeure inatteignable.

Pour dériver les spectres quasi-élastiques issus d'un matériau à analyser, lesquels englobent les informations dynamiques obtenues via l'expérience QENS, diverses étapes de traitement doivent être franchies. Ces étapes transforment les données brutes  $f(2\theta, \text{ToF})$  en le facteur de structure dynamique  $S(Q, \omega)$ .

### 2.3.1 Corrections instrumentales et normalisation

Un ensemble d'ajustements indispensables pour intégrer les conditions expérimentales doit être effectué pour chaque spectre quasi-élastique. Des logiciels de traitement dédiés à chaque instrument sont spécialement élaborés dans cette optique.

La réduction des données implique la transformation des données brutes (dépendantes de  $\theta$  et du ToF) en facteur de structure dynamique. Ces étapes de traitement sont menées à l'aide d'algorithmes développés pour chaque instrument. Nous avons utilisé MANTID [129] pour traiter et analyser les données du spectromètre SHARP et DAVE [130] pour traiter celui des données recueillies sur spectromètre FOCUS. Les cartes 2D ( $2\theta$ , ToF) obtenues sont ainsi converties en carte  $(Q, \omega)$ .

Sur chaque spectromètre, une mesure de la cellule à vide est effectuée pour soustraire la contribution du bruit de fond. Ensuite, une mesure sur le vanadium est effectuée pour corriger l'efficacité des détecteurs. Le vanadium, étant un diffuseur purement incohérent, il induit une intensité de diffusion identique dans chaque détecteur. Diviser chaque spectre par l'intensité élastique du vanadium permet de compenser les variations d'efficacité des détecteurs, qui ne sont jamais parfaitement homogènes en pratique.

Enfin, les détecteurs sont regroupés sur quelques valeurs de  $Q$  (nous avons utilisé typiquement 15 valeurs de  $Q$ ) pour accroître le rapport signal/bruit, et sont regroupés en énergie avec un pas constant (typiquement un pas de quelques  $\mu\text{eV}$ )

### 2.3.2 Analyses des données

L'extraction des  $S(Q, \omega)$ , EFWS, IFWS, MSD et de la susceptibilité dynamique des échantillons monomères de TFSI protoné et lithié à base de TILCs ont été traités sur MANTID [129]. Les ajustements des  $S(Q, \omega)$  ont été effectués avec le logiciel QENSH<sup>1</sup>, développé au LLB par Jean-Marc Zanotti (voir le Tableau 2.2).

Table 2.2 – Réduction et traitement des données QENS

Données	MANTID(SHARP)/DAVE(FOCUS)	QENSH
Signal = $f(2\theta, \text{ToF})$	Réduction $S(Q, \omega)$ EFWS et IFWS MSD, $\chi(Q, \omega)$	Ajustement $S(Q, \omega)$ extraction $\Gamma$

1. QENSH : <http://www-llb.cea.fr/en/Phocea/Page/index.php?id=21>

À l'occasion de ce travail de thèse, nous avons utilisé les spectromètres suivant :

- SHARP à l'ILL de Grenoble et géré par le Laboratoire Léon Brillouin
- FOCUS au PSI en Suisse.

Les caractéristiques de ces deux appareils sont regroupées dans le tableau 2.3 suivant :

Table 2.3 – Caractéristiques des spectromètres utilisés

Spectromètres	$\lambda_{inc}$ (Å)	Résolution ( $\mu\text{eV}$ )	Temps caractéristique (ps)
SHARP	5.12	70	0.1 - 10
FOCUS	6	47	0.1 - 10

Les détails concernant l'appareil sont présentés ci-après.

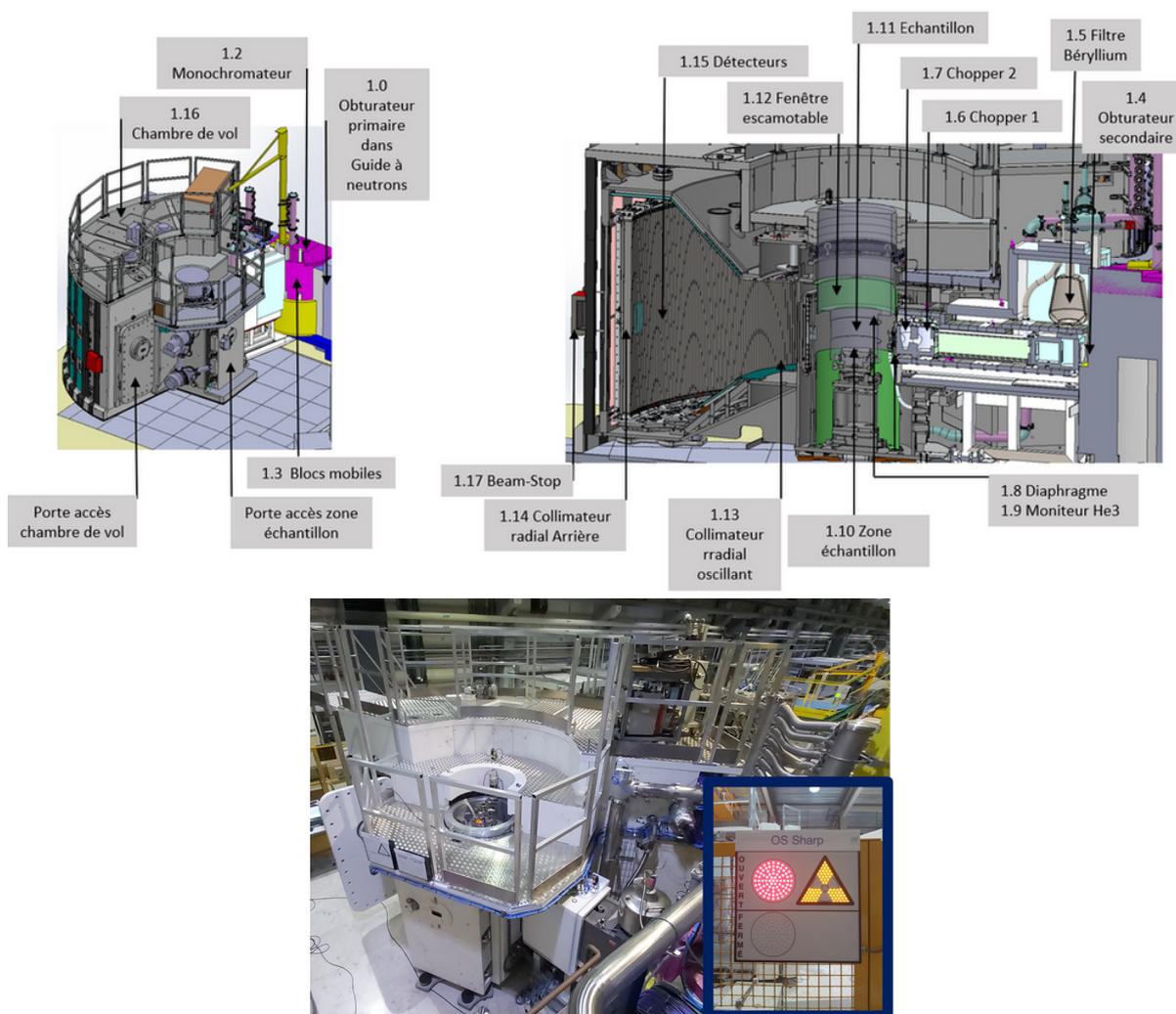


Figure 2.12 – Spectromètre ToF SHARP implanté à l'ILL et géré par le LLB.

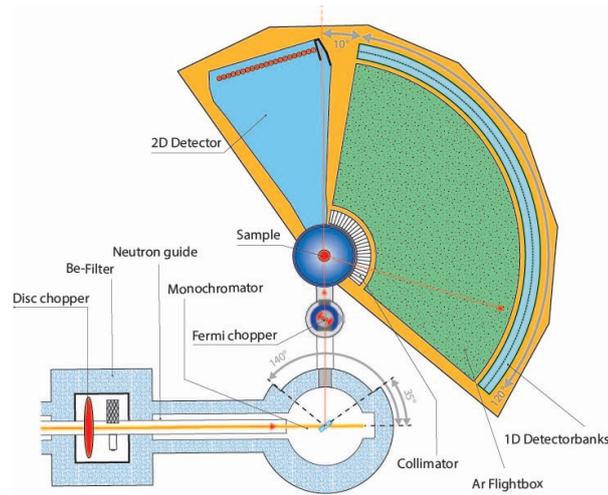
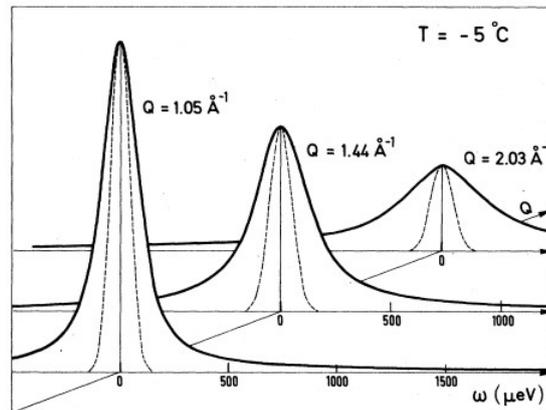


Figure 2.13 – Spectromètre ToF FOCUS à PSI.

## 2.4 Quelques exemples d'études QENS

### 2.4.1 L'eau *bulk*

Dans le cas du mouvement de l'eau, Teixeira et al. ont étudié de l'eau libre en fonction de la température [131]. Avec ces mesures de spectres de  $S(Q, \omega)$ , deux composantes ont été utilisées pour les ajuster. La première est liée à la rotation moléculaire. La seconde, plus étroite, est associée à la diffusion translationnelle par sauts. Cette analyse repose sur l'hypothèse que l'on peut séparer les mouvements de rotation et de diffusion du centre de masse comme reporté dans la figure 2.14. Pour le mouvement de diffusion translationnel

Figure 2.14 – Spectres quasi-élastique incohérents ajustés de l'eau à  $-5\text{ °C}$  pour trois valeurs de  $Q$  [131].

auquel correspond la composante étroite, la largeur  $\Gamma$  de la Lorentzienne s'écarte de la loi en  $DQ^2$  et tend à grands  $Q$  vers un plateau comme reporté dans la figure 2.15, inversement proportionnelle au temps caractéristique de saut  $\tau_0$  de la réorientation des liaisons OH dans la molécule. À  $20\text{ °C}$ , le temps de saut  $\tau_0$  est estimé à  $1,25\text{ ps}$  et le coefficient de diffusion  $D$  est de  $2,22 \times 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ . La distance caractéristique de saut est donnée par  $l = \sqrt{6D\tau_0}$  et vaut  $1,29\text{ Å}$ , valeur proche de la distance entre deux protons dans la molécule d'eau [131].

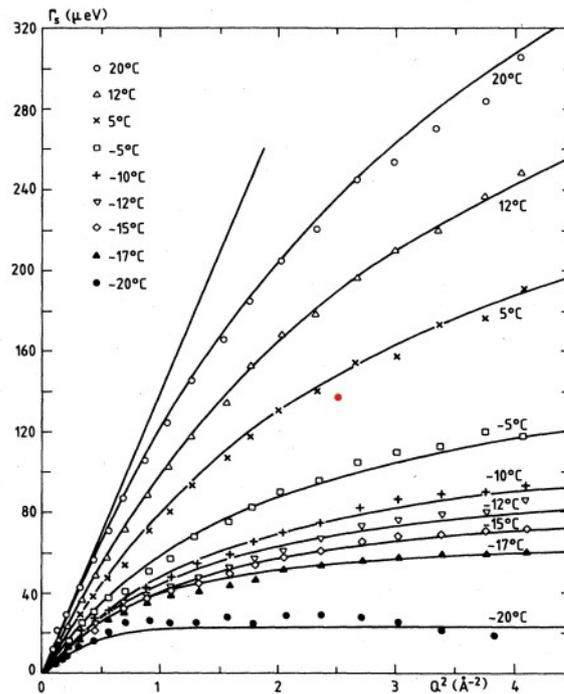


Figure 2.15 – Evolution de  $\Gamma$  en fonction de  $Q^2$  de la composante étroite du mouvement translationnel dans l'eau liquide à différentes températures [131].

### 2.4.2 Liquides ioniques

De nombreuses études ont eu pour objet les liquides ioniques en employant la technique de QENS [126, 132–135]. Dans ces références, les auteurs ont démontré que le mouvement de diffusion cationique est constitué par deux processus principaux, dont le mouvement est décrit dans la figure 2.16. Le premier est un mouvement de diffusion rapide, auquel on peut associer le coefficient d'auto-diffusion appelé  $D_{loc}$ . Il s'agit d'une excitation individuelle de chaque noyau qui se déplace à l'intérieur d'un espace confiné de taille  $6\sigma$ . La taille de cet espace peut varier en fonction des atomes d'hydrogène que nous considérons. Le second est un autre processus de diffusion, beaucoup plus lent que le premier, auquel on peut associer un coefficient d'auto-diffusion appelé  $D_{tr}$ . Ceci représente, au contraire, une excitation collective qui englobe la diffusion globale de l'ensemble des cations [132].

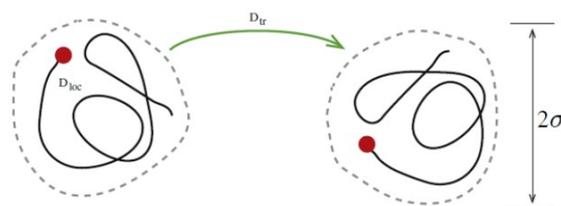


Figure 2.16 – Un exemple de mouvement de diffusion translationnelle des protons dans un espace confinée de longueur  $6\sigma$ .  $D_{local}$  est le coefficient de diffusion associé à un mouvement rapide local d'un seul proton. celle de droite représente le mouvement translation de coefficient de diffusion  $D_{tr}$  associé au mouvement de tout le cation [133].

En résumé, des études basées sur la diffusion quasi élastique des neutrons ont révélé que la dynamique des liquides ioniques est tout sauf simple. En raison de la formation des

domaines ioniques, le spectre dynamique de ces systèmes est le résultat d'une combinaison du mouvement de réorientation et de translation.

### 2.4.3 Cristaux liquides

Dans les cristaux liquides de nombreuses études ont été faites pour étudier la dynamique [136–141]. Par exemple, Gautam et al. [140] ont étudié la dynamique de réorientation dans les phases ordonnées du cristal liquide 6O.4 (p-n-hexyloxybenzylidène-p'-n-butylaniline). Lefort et al. se sont intéressés au cristal liquide thermotrope 8CB (4-n-octyl-4'-cyanobiphenyl) par les techniques de diffusion de neutrons quasi-élastiques en fonction de la température [139]. Deux composantes dynamiques ont été identifiées par les ajustements des spectres  $S(Q, \omega)$  qui sont reportés sur la figure 2.17. On peut séparer une diffusion translationnelle lente (dynamique de la molécule) et un mouvement plus rapide attribué à la rotation des chaînes alkyles.

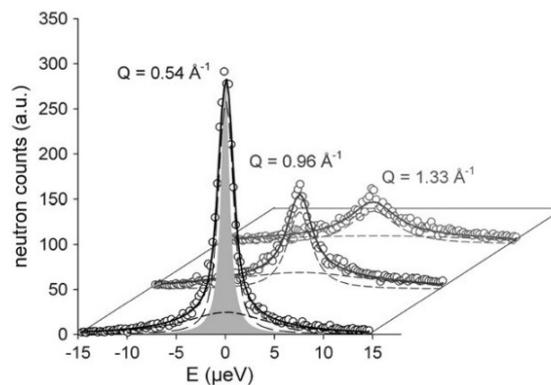


Figure 2.17 – Évolution des spectres quasi-élastiques incohérents de 8CB à 296 K avec leur ajustement  $Q$  par  $Q$  à l'aide deux composantes lorentziennes (lignes pointillées). La fonction de résolution de l'appareil est représentée par une forme grise pleine [139].

À 313 K, le coefficient de diffusion trouvé de toute la molécule est de  $\simeq 6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [139]. La deuxième est identifiée comme la rotation des groupements de la chaîne carbonée.

Mitra et al. se sont intéressés aux cristaux liquides pentyloxybenzylidène hexylanilène (PBHA ou 5O.6) et butyloxybenzylidène octylanilène (BBOA ou 4O.8)) [138]. L'étude a également mis en évidence deux mouvements distincts : le mouvement moléculaire, impliquant l'ensemble de la molécule, et le mouvement de réorientation des chaînes, qui concerne le déplacement des chaînes elles-mêmes.

Dans le système de mélange de perfluoro-octanoate d'ammonium avec de l'eau APO- $\text{H}_2\text{O}$  contenant un faible pourcentage d'octanol, une étude a été réalisée par Hayter et al. sur la dynamique [136]. Deux des trois mésophases, d'ordre lamellaire et lyotropique, ont été examinées avec différents pourcentages d'eau. Ce groupe a fait des mesures QENS (ToF) pour étudier la diffusion translationnelle de l'eau confinée dans la région interlamellaire formée par le cristal liquide et ainsi que des résultats préliminaires sur la diffusion rotationnelle des molécules d'octanol à l'intérieur des bicouches elles-mêmes. Ils identifient deux contributions dynamiques. La première est la diffusion translationnelle, où à la température ambiante et avec une composition de 50 % d'eau et 10 % d'octanol, la dynamique de l'eau suit la loi Fickienne avec un coefficient de diffusion  $D = 1.51 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . La deuxième composante isolée est la dynamique rotationnelle de la chaîne alkyle de l'octanol.

De Roche et al. [137] ont étudié pour la première fois en QENS les sels de cristaux liquides ioniques de type 1-hexadecyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate [ $C_{16}\text{mim}$ ][ $\text{PF}_6$ ] et le tétradecyl [ $C_{14}\text{mim}$ ][ $\text{PF}_6$ ]. Ils ont identifié deux transitions thermodynamiques à partir des intensités élastiques (EFWS) et ils ont aussi caractérisé à partir des MSD, la transition à haute température avec les plus grandes valeurs de MSD qui suggère que la transition est accompagnée par l'augmentation de la mobilité des chaînes alkyles. Pour le matériau [ $C_{16}\text{mim}$ ][ $\text{PF}_6$ ], la première transition correspond à la transition de la phase cristalline ( $C_I$ ) à la phase polymorphe ( $C_{II}$ ) est observée entre 280 - 290 K qui s'accompagne d'une diminution importante de l'intensité de 280 à 350 K correspondant à la flexibilité des chaînes alkyles. Une deuxième transition est observée par une rupture de pente vers 345 K correspondant à la transition de phase ( $C_{II}$ ) à la phase Smectique A ( $S_A$ ).

Jansen et al. ont étudié la dynamique d'alcanethiols liés à la surface de nanocristaux de sulfure de plomb [141]. Les spectres de  $S(Q, \omega)$  incohérents sont ajustés avec deux lorentziennes à 300 K. La plus large ( $\tau = 21.0 \pm 0.5$  ps pour l'hexanedithiol) est attribuée aux mouvements locaux, par exemple la rotation uniaxiale des atomes d'hydrogène autour de l'axe du squelette carboné et la deuxième, plus étroite ( $\tau = 390$  ps pour l'hexanedithiol), à la précession globale de la chaîne alcane avec un angle d'ouverture  $\theta$  autour d'un axe central.

Pour conclure, on voit souvent deux contributions dans les cristaux liquides, l'une due à la dynamique interne des chaînes alkyles et la seconde à un mouvement global, parfois diffusif de la molécule.



# Chapitre 3

## Utilisation de la résonance magnétique nucléaire pour l'étude de la dynamique

Le phénomène de la résonance magnétique nucléaire ou RMN a été découvert dans la matière condensée par deux équipes américaines en 1945 : l'équipe de recherche de Purcell à Harvard [142] et l'équipe de Felix Bloch à Stanford [143–145].

La RMN est basée sur l'interaction des spins nucléaires avec un champ magnétique associée à de faibles différences d'énergies. Par conséquent, c'est une sonde non-invasive qui ne perturbe pas le système ni sa dynamique mais qui sera particulièrement sensible à celle-ci. Cette technique permet d'accéder à des informations dynamiques à plusieurs échelles. Il est en effet possible de préparer le système de spins dans un état hors équilibre et de le laisser évoluer pour sonder les phénomènes dynamiques. Par exemple, les multiples mouvements moléculaires rapides sont à l'origine de fluctuations locales du champ magnétique ressenties par le spin [146]. Ces fluctuations causent la relaxation vers l'équilibre de l'aimantation, c'est la relaxation. La mesure de la relaxation permettra donc d'accéder aux mouvements moléculaires mais à des échelles plus grandes que le QENS.

### 3.1 Magnétisme nucléaire

Les techniques RMN peuvent être employées pour tous les isotopes de spin nucléaire  $\vec{I}$  non nul. Dans ce cas, on associe au spin  $\vec{I}$  un moment magnétique  $\vec{\mu}$  :

$$\vec{\mu} = \gamma \frac{h}{2\pi} \vec{I} \quad (3.1)$$

$h = 6,63 \times 10^{-34}$  J s est la constante de Planck et  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique dont la valeur est propre à chaque isotope (42,6 MHz T<sup>-1</sup> pour <sup>1</sup>H, 40,1 MHz T<sup>-1</sup> pour <sup>19</sup>F, 16,5 MHz T<sup>-1</sup> pour <sup>7</sup>Li, 6,5 MHz T<sup>-1</sup> pour <sup>2</sup>H, 6,3 MHz T<sup>-1</sup> pour <sup>6</sup>Li).

Le spin  $\vec{I}$  est un opérateur quantique qui possède les propriétés d'un moment cinétique. Pour un nombre de spin  $I$ , on a donc  $2I+1$  valeurs de projections sur un axe. Par exemple, pour <sup>1</sup>H ou <sup>19</sup>F,  $I = \frac{1}{2}$ , il y a donc deux valeurs de  $I_z$  :  $+\frac{1}{2}$  et  $-\frac{1}{2}$ .  $I$  est le nombre de spin du noyau considéré. Pour <sup>7</sup>Li,  $I = \frac{3}{2}$ , il y a quatre valeurs de  $I_z$  :  $+\frac{3}{2}$ ,  $+\frac{1}{2}$ ,  $-\frac{1}{2}$  et  $-\frac{3}{2}$ .

L'aimantation nucléaire  $\vec{M}$  de l'échantillon est la somme de tous les moments magnétiques des spins  $\vec{\mu}$  de l'échantillon. En absence de champ magnétique, chaque spin de

moment magnétique  $\vec{\mu}$  est orienté de façon aléatoire, ce qui fait que l'aimantation est nulle en moyenne.

### 3.1.1 Influence d'un champ magnétique – Effet Zeeman

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique  $B_0$ , orienté selon l'axe  $z$ , les moments magnétiques des spins s'orientent selon l'axe  $z$ . À l'équilibre les spins vont prendre  $2I + 1$  états dont la séparation est proportionnelle à  $\gamma B_0$ . Cette levée de dégénérescence est appelée effet Zeeman [147].

Pour un spin  $\frac{1}{2}$  comme  $^1\text{H}$ , le spin est soit parallèle au champ magnétique appelé état *up* ( $I_z = +\frac{1}{2}$ ) ou antiparallèle au champ appelé état *down* ( $I_z = -\frac{1}{2}$ ). L'énergie associée à ce phénomène est :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \frac{h}{2\pi} \vec{I} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \frac{h}{2\pi} I_z B_0 \quad (3.2)$$

soit en terme d'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_0 = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{B}_0 \quad (3.3)$$

L'écart énergétique entre deux états sera donc directement proportionnel au champ  $B_0$  appliqué :

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 = h\nu_0 = \hbar\omega_0 \quad (3.4)$$

Pour les champs accessibles expérimentalement qui sont au maximum de l'ordre de la dizaine de tesla, la fréquence de Larmor  $\nu_0$  ou fréquence de résonance (pulsation  $\omega_0$ ) est située dans le domaine des radiofréquences (kHz-GHz). C'est à cette fréquence que précèdent les composantes transversales  $I_x$  et  $I_y$  qui seront à l'origine du signal détecté lors de l'expérience.

### 3.1.2 Influence d'une impulsion radiofréquence

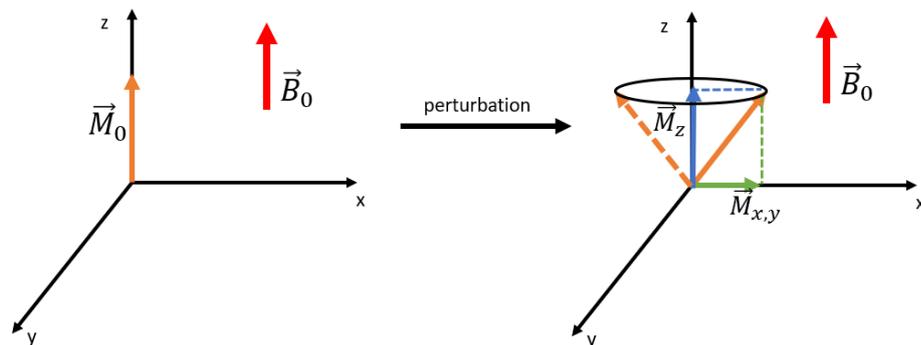


Figure 3.1 – Aimantation nucléaire à l'équilibre (gauche) et précession à la fréquence de Larmor  $\nu_0$  après une impulsion radiofréquence (droite).

L'expérience RMN consiste précisément à mesurer cette résonance via le signal d'induction généré par la précession des composantes transversales de l'aimantation. Partant d'une situation d'équilibre où l'aimantation est longitudinale, une impulsion de champ  $\vec{B}_1$  à la fréquence de Larmor  $\nu_0$  permet de basculer cette aimantation dans le plan transversal. Idéalement cette impulsion a une durée et une puissance qui permettent une rotation

de  $\frac{\pi}{2}$ . Une impulsion deux fois plus longue,  $\pi$ , conduirait à une inversion des populations des niveaux et donc de l'aimantation, mais pas à la création de composantes transversales. Une fois les composantes transversales créées, le signal de précession libre génère un champ magnétique oscillant qu'il est possible de détecter par induction dans une bobine et un système d'acquisition accordé à la fréquence de résonance, c'est la *free induction decay* ou FID [146].

### 3.1.3 Signal de précession libre – Free Induction Decay

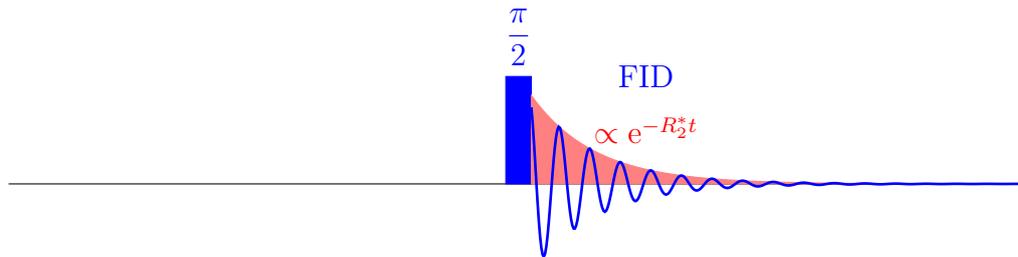


Figure 3.2 – Signal de précession libre (*Free Induction Decay*, FID) obtenu après l'application d'un pulse radiofréquence  $\frac{\pi}{2}$ .

Le signal RMN est mesuré en fonction du temps comme une tension décroissante et oscillante induite par la précession libre de l'aimantation. Ce signal oscille à la fréquence de résonance et s'atténue au cours du temps comme représenté sur la fig. 3.2. Ce temps d'atténuation  $T_2^*$  ou sa vitesse  $R_2^*$  est le résultat de deux contributions.

- La première est la perte d'aimantation transversale par relaxation magnétique avec le temps  $T_2$  (la vitesse  $R_2$ ).
- La seconde est due à l'inhomogénéité du champ ou de l'échantillon qui fait qu'un même spin ne résonnera pas à la même fréquence selon sa position. Il en résulte une addition de composantes oscillantes qui sont à l'origine de cette forme de signal (battement) et un temps de relaxation apparent  $T_2'$  (la vitesse  $R_2'$ )

Ce même signal peut être représenté dans le domaine de fréquence après transformée de Fourier. Le résultat de la partie réelle du domaine est une lorentzienne de largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu = 1/\pi T_2^* = R_2^*/\pi$  centrée sur la fréquence de résonance  $\nu_0$  [146, p. 49].

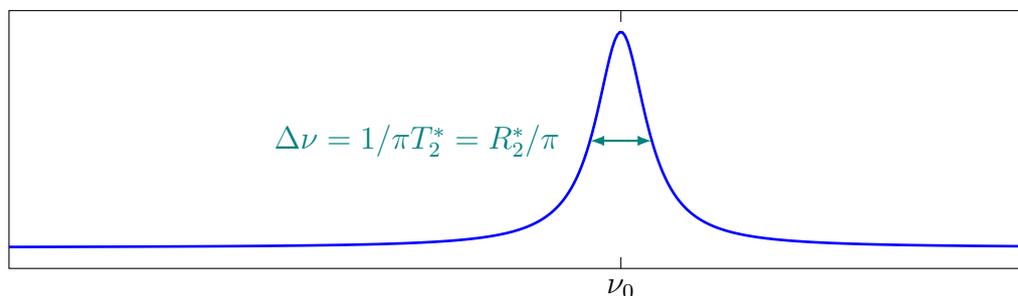


Figure 3.3 – Spectre RMN faisant apparaître la fréquence de résonance  $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$  et la largeur de raie à mi-hauteur  $\Delta\nu$ .

La largeur de la lorentzienne est la somme des largeurs dues à chacune des contributions mentionnées précédemment.

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2'} \text{ ou } R_2^* = R_2 + R_2' \quad (3.5)$$

Des méthodes pour isoler la contribution de relaxation  $R_2$  seront présentées ultérieurement (§ 3.3.1).

## 3.2 Approche phénoménologique de la relaxation

La relaxation est le processus de retour de l'aimantation à l'état d'équilibre après une perturbation. Les composantes longitudinale et transversales de l'aimantation relaxent vers l'équilibre avec des vitesses de relaxation différentes :

- La relaxation longitudinale est le processus de retour à l'équilibre de la composante  $M_z$  dans la direction du champ  $B_0$  et est associée au temps de relaxation longitudinale  $T_1$ . Ce processus de relaxation correspond à un changement des populations des différents états et se fera donc par des échanges d'énergie avec l'environnement pour que ces transitions puissent se produire.
- La relaxation transversale est le processus de retour à l'équilibre des composantes  $M_x$  et  $M_y$  perpendiculaires à la direction du champ  $B_0$ . Ce processus de relaxation correspond à une perte de cohérence et est associé au temps de relaxation transversale  $T_2$ .

Si la description exacte de ce phénomène doit en principe s'appuyer sur une description quantique de l'évolution des spins, on peut en première intention et pour plus de simplicité utiliser la description phénoménologique proposée par Bloch [144]. Les équations de Bloch sont des équations différentielles qui caractérisent l'évolution de l'aimantation  $\vec{M}$  en fonction du temps :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0 - \frac{M_x}{T_2} \vec{u}_x - \frac{M_y}{T_2} \vec{u}_y - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{u}_z \quad (3.6)$$

Le premier terme du membre de droite correspond à la précession des composantes transversales évoquée précédemment tandis que les autres termes sont reliés aux phénomènes de relaxation. Pour plus de lisibilité, il est possible de se placer dans le repère tournant correspondant à cette précession, c'est-à-dire un repère où les axes  $x$  et  $y$  tournent à la fréquence de résonance  $\nu_0$  pour se concentrer sur les autres contributions, ici la relaxation. Dans ce repère, les équations deviennent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} = -R_2 M_x \\ \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} = -R_2 M_y \\ \frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} = -R_1 (M_z - M_0) \end{array} \right. \quad (3.7)$$

Pour les conditions initiales :  $M_z(t=0) = M_0$ ,  $M_x(0) = M_y(0) = 0$ .

### 3.2.1 Origine de la relaxation nucléaire

La relaxation est causée par les fluctuations de champ magnétique créées par les mouvements moléculaires. Ces fluctuations sont à l'origine de transitions entre les différents niveaux ou de perte de cohérence qui permettent le retour à l'état d'équilibre [148]. Une méthode pour prendre en compte cet effet repose sur une théorie de perturbation proposée par Redfield [149], Wangsness et Bloch [150] que nous n'explicitons pas ici dans le détail mais dont nous rappellerons les principaux résultats..

### 3.2.1.1 Approche perturbative

On suppose que l'hamiltonien est composé d'une partie stationnaire,  $\mathcal{H}_0$ , et d'une perturbation dépendant du temps,  $\mathcal{H}_1(t)$ ,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t) \quad (3.8)$$

L'opérateur  $\mathcal{H}_0$  correspond essentiellement à l'effet Zeeman, mais il inclut également toute autre contribution indépendante du temps due à des déplacements chimiques par exemple.  $\mathcal{H}_1(t)$  traduit des interactions anisotropes dépendants du temps car reliées à des mouvements moléculaires aléatoires comme par exemple les interactions dipôle-dipôle entre spins ou les interactions quadrupolaires dues à la dissymétrie du gradient de champ électrique. Leur amplitude est plus faible que l'effet Zeeman et leur moyenne d'ensemble est nulle  $\langle \mathcal{H}_1(t) \rangle$ .

Dans le cadre évoqué précédemment,  $\mathcal{H}_1(t)$  est donc traité comme une perturbation dépendant du temps de l'hamiltonien stationnaire  $\mathcal{H}_0$ . En développant les équations du mouvement pour la matrice densité (équation maîtresse) valables jusqu'au deuxième ordre dans la théorie de la perturbation, on obtient alors que les vitesses de relaxation s'écrivent comme le produit d'un terme qui dépend de la nature des spins et des interactions à l'origine de la relaxation et d'un second terme qui traduit les fluctuations de la dynamique moléculaire. Les expressions seront détaillées au § 3.2.2. Ce second terme est en fait une combinaison linéaire de la densité spectrale  $J(\omega)$  traduisant les mouvements moléculaires évaluée pour des multiples de la fréquence de Larmor. Autrement dit ce sont les composantes du bruit dynamique moléculaire à ces fréquences qui sont la cause de la relaxation et qu'il s'agit d'identifier.

### 3.2.1.2 Dynamique moléculaire et densité spectrale

Comme discuté dans le chapitre 2 sur la diffusion de neutrons quasi-élastique les mouvements moléculaires peuvent être caractérisés par des fonctions d'autocorrélation.

Par exemple, si on s'intéresse à la dynamique de l'orientation on utilisera les fonctions d'autocorrélation d'harmoniques sphériques qui comparent les orientations séparées d'un délai  $\tau$  :

$$G_{l,m}(\tau) = 4\pi(-1)^m \langle Y_l^m(t + \tau) Y_l^{-m}(t) \rangle \quad (3.9)$$

où  $\langle \cdot \rangle$  désigne une moyenne d'ensemble.

La densité spectrale notée  $J(\omega)$  est la transformée de Fourier temporelle de la fonction d'autocorrélation [148, 151, 152]. Cette relation est appelée théorème de Wiener–Khintchine [153, 154]

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) e^{-i\omega\tau} \quad (3.10)$$

Un cas simple est celui où la fonction d'autocorrélation est une exponentielle décroissance de temps caractéristique  $\tau_c$ . Dans ce cas, l'expression de la densité spectrale obtenue est une fonction lorentzienne :

$$G(\tau) = G(0)e^{-\frac{\tau}{\tau_c}} \quad J(\omega) = G(0) \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \quad (3.11)$$

La réorientation des petites molécules est généralement caractérisée par des temps de corrélation courts (de l'ordre de la picoseconde) et ceci conduit à la condition  $\omega\tau_c \ll 1$  pour la gamme de fréquence accessible en RMN. La densité spectrale devient alors indépendante

de la fréquence et est alors proportionnelle à  $\tau_c$ . Ce cas de figure est appelé rétrécissement extrême (*extreme narrowing*). Pour des dynamiques avec des temps de corrélation longs, on observe une dispersion en fréquence de la densité spectrale qui permet d'accéder aux caractéristiques de ces dynamiques.

La figure suivante montre la comparaison des densités spectrales pour 3 temps de corrélation différents. Plus le temps de corrélation est long, plus on observe une diminution rapide de la densité spectrale et plus aussi la valeur de la densité est grande à basse fréquence.

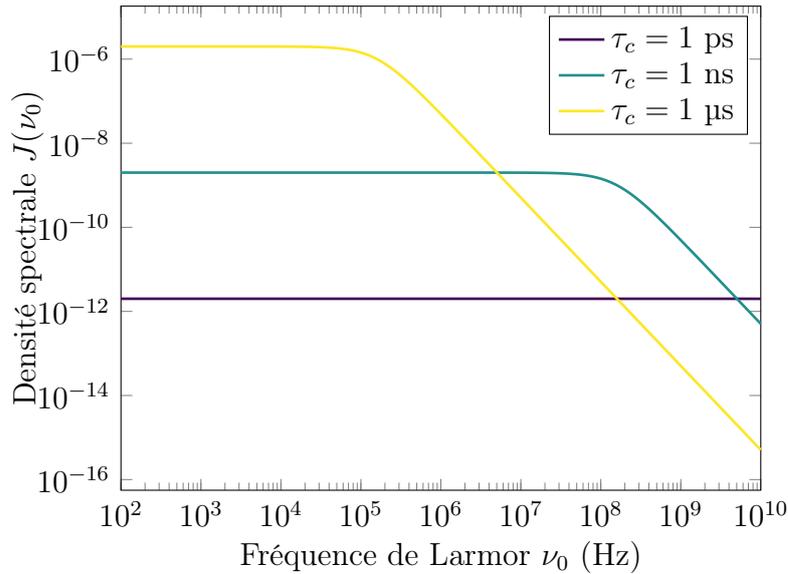


Figure 3.4 – Densités spectrales correspondants à des fonctions de corrélation monoexponentielles pour 3 temps de corrélation  $\tau_c$ .

### 3.2.1.3 Limites de l'approche par perturbation

Dans l'approche par perturbation, on doit pouvoir évaluer les moyennes d'ensemble de l'hamiltonien  $\langle \mathcal{H}_1(t) \rangle$  ou celles des fonctions liées à la dynamique moléculaire via les fonctions d'autocorrélation. Il est donc nécessaire de se placer dans des conditions pour que ces moyennes puissent être calculées dans l'hypothèse où le système est à l'équilibre. La première conséquence est que l'utilisation de séquences d'impulsions radiofréquence ou le fait d'être dans un champ magnétique ne doit pas modifier ces fonctions. Cette hypothèse est très raisonnable étant donné les faibles énergies associées à la RMN.

Un autre point de vigilance est la valeur du temps de corrélation liés aux phénomènes dynamiques. Il est en effet nécessaire que ces effets dynamiques soient moyennés suffisamment rapidement par rapport à la relaxation observée. Dit autrement la condition  $\omega_1 \tau_c < 1$  ( $\omega_1$  désigne l'amplitude de l'interaction responsable de la relaxation c'est-à-dire la traduction en fréquence de  $\langle \mathcal{H}_1(t) \rangle$ ,  $\tau_c$  est le temps de corrélation). Cette condition est appelée condition de Redfield [151, 155, 156]. Elle peut aussi se traduire par le fait que la relaxation des spins doit être significativement plus lente que le mouvement qui la provoque.

$$\tau_c \ll T_2 < T_1$$

Une autre hypothèse sous-jacente est que les systèmes à deux spins sont isolés, c'est-à-dire qu'ils fluctuent indépendamment les uns des autres, de façon non-corrélée. La vitesse

de relaxation globale d'un spin s'écrit donc alors comme la somme des vitesses de relaxation. L'écart à cette hypothèse pour des champs magnétiques pas trop élevés reste inférieur à l'erreur expérimentale [156].

### 3.2.2 Nature des interactions à l'origine de la relaxation

#### 3.2.2.1 Interaction dipolaire

Comme vu au § 3.1, à chaque spin  $\vec{I}$  est associé un dipôle magnétique  $\vec{\mu}$ . L'interaction dipolaire correspond à l'interaction entre ces dipôles magnétiques qui peuvent être deux spins de même nature ( $\vec{I}, \vec{I}$ ) ou de nature différente ( $\vec{I}, \vec{S}$ ). L'hamiltonien de cette interaction s'écrit [151] :

$$\mathcal{H}_D = -\frac{\mu_0 \gamma_I \gamma_S \hbar}{4\pi r^3} \left( 3\vec{I} \cdot \frac{\vec{r}\vec{r}}{r^2} \cdot \vec{S} - \vec{I} \cdot \vec{S} \right) = \vec{I} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S} \quad (3.12)$$

où  $\gamma_i$  est le rapport gyromagnétique du spin  $i$  et  $\vec{r}$  le vecteur qui relie les spins.

L'hamiltonien de l'interaction dipolaire peut se réécrire comme la somme de certaines combinaisons d'opérateurs de spin appelées opérateurs tensoriels sphériques irréductibles de rang 2,  $A_m(I)$ , indépendants du temps et de fonctions spatiales dépendant du temps  $F_{D,m}(t)$  [151, 152, 157] :

$$\mathcal{H}_D = f_D \sum_{m=-2}^2 (-1)^m F_{D,-m}(t) A_m(I) \quad \text{avec} \quad f_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \quad (3.13)$$

Ces fonctions aléatoires s'écrivent comme le produit d'harmoniques sphériques d'ordre 2 et du facteur  $1/r^3$  caractéristiques de l'interaction dipolaire :

$$F_{D,0}(t) = -\sqrt{\frac{16\pi}{5}} \frac{1}{r^3} Y_{2,0} \quad (3.14a)$$

$$F_{D,\pm 1}(t) = \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \frac{1}{r^3} Y_{2,\mp 1} \quad (3.14b)$$

$$F_{D,\pm 2}(t) = \sqrt{\frac{32\pi}{15}} \frac{1}{r^3} Y_{2,\mp 2} \quad (3.14c)$$

Les densités spectrales correspondantes sont alors :

$$J_{Dm}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle F_{D,-m}(0) F_{D,m}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3.15)$$

Ce qui permet d'écrire les vitesses de relaxation dans le cas de spins de même nature (interaction dipôle-dipôle homonucléaire) :

$$R_1(\omega_I) = \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{5} I(I+1) [J_D(\omega_I) + 4J_D(2\omega_I)] \quad (3.16)$$

$$R_2(\omega_I) = \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{10} I(I+1) [3J_D(0) + 5J_D(\omega_I) + 2J_D(2\omega_I)] \quad (3.17)$$

ou de nature différente (interaction dipôle-dipôle hétéronucléaire) :

$$R_{1I} = \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{15} S(S+1) [J_D(\omega_I - \omega_S) + 3J_D(\omega_I) + 6J_D(\omega_I + \omega_S)] \quad (3.18)$$

$$R_{2I} = \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{30} S(S+1) [4J_D(0) + J_D(\omega_I - \omega_S) + 3J_D(\omega_I) + 6J_D(\omega_S) + 6J_D(\omega_I + \omega_S)] \quad (3.19)$$

### 3.2.2.2 Interaction quadrupolaire

Pour les noyaux de spin  $I > \frac{1}{2}$ , il existe une asymétrie dans la distribution de la charge électrique qui se traduit par l'existence d'un moment quadrupolaire nucléaire  $Q$  non nul. L'interaction quadrupolaire résulte du couplage entre le moment quadrupolaire du noyau de spin  $I$  et le gradient de champ électrique à l'emplacement de ce noyau [146, 152, 158]. Elle se traduit par l'hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{C_Q}{2} \vec{I} \cdot \mathbf{V} \cdot \vec{I} \quad \text{avec} \quad C_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \quad (3.20)$$

où  $e$  est la charge électrique élémentaire,  $Q$  le moment quadrupolaire nucléaire ( $Q(^2\text{H}) = 2,86 \times 10^{-31} \text{ m}^2$ ,  $Q(^6\text{Li}) = -0,81 \times 10^{-31} \text{ m}^2$ ,  $Q(^7\text{Li}) = -40,1 \times 10^{-31} \text{ m}^2$  [159]).  $Q$  peut être négatif ou positif selon le signe de l'écart par rapport à la distribution sphérique de la charge, noyaux en forme de cigare (prolate) ou de disque (oblate).  $\mathbf{V}$  est le gradient de champ électrique  $\vec{E}$  dont les composantes cartésiennes s'écrivent

$$V_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial \alpha \partial \beta} \right|_{\vec{r}=0} \quad (3.21)$$

c'est-à-dire le tenseur représentant la dérivée seconde du potentiel électrique  $V$  par rapport aux composantes  $x$ ,  $y$  et  $z$  [148, 160].

La conséquence de cette interaction est une modification des niveaux d'énergie. Si considère le cas d'un noyau de spin  $I = \frac{3}{2}$  comme le lithium, l'effet Zeeman conduit à quatre niveaux séparés deux à deux par  $\hbar\omega_0$  (voir figure 3.5). Dans l'hypothèse d'un champ magnétique élevé, où l'interaction Zeeman  $\mathcal{H}_0$  est prédominante devant l'interaction quadrupolaire  $\mathcal{H}_Q$ , les niveaux d'énergie pour un spin quadrupolaire au premier ordre de perturbation peuvent s'estimer par :

$$E(I_z) = -\gamma B_0 I_z + \frac{1}{3} \omega_Q [3I_z^2 - I(I+1)] \quad (3.22)$$

où  $\omega_Q$  est une fonction proportionnelle à  $C_Q$  et dépendant de l'orientation relative du gradient de champ électrique  $\mathbf{V}$  et du champ magnétique [151]. On aboutit alors à de nouvelles séparations entre les niveaux énergétiques représentées sur la figure 3.5.

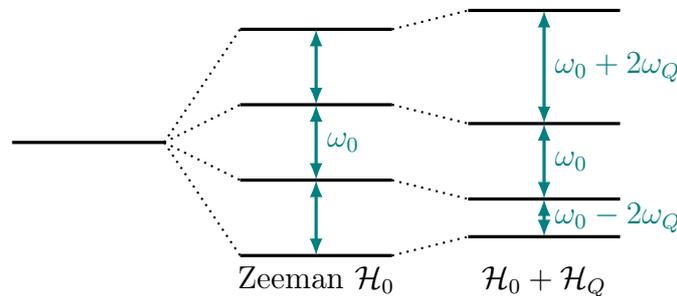


Figure 3.5 – Éclatement quadrupolaire des niveaux d'énergie pour spin  $I = \frac{3}{2}$  comme  $^7\text{Li}$ .

Avant cet éclatement quadrupolaire l'ensemble des transitions avait pour fréquence  $\omega_0$  ce qui n'est plus le cas en prenant en compte cette interaction, qui donne lieu à l'apparition d'une raie centrale à  $\omega_0$  entourée de deux raies satellites séparées de celle-ci de  $2\omega_Q$ . Dans les liquides isotropes, les orientations relatives du champ magnétique et du gradient de champ électrique  $\mathbf{V}$  sont moyennées et l'interaction quadrupolaire disparaît du spectre

en continuant à être une voie de relaxation de l'aimantation. Dans des milieux où les orientations sont contraintes, les transitions satellites sont élargies par la distribution des orientations alors que la ligne centrale n'est pas affectée car dans cette approche de perturbation du premier ordre, sa position est indépendante des effets quadrupolaires [146, 151, 161].

Comme pour l'interaction dipolaire, l'hamiltonien quadrupolaire peut se décomposer comme

$$\mathcal{H}_Q = C_Q \sum_{m=-2}^2 (-1)^m F_{Q,-m}(t) A_m(I) \quad (3.23)$$

où les  $A_m(I)$  sont des fonctions de spin et les facteurs  $F_m(t)$  sont reliés aux composantes instantanées du tenseur du gradient de champ électrique  $\mathbf{V}$  exprimées dans le référentiel du laboratoire [151, 162]. Les densités spectrales correspondantes sont alors :

$$J_{Qm}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle F_{Q,-m}(0) F_{Q,m}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3.24)$$

Dans le cas général, la relaxation des noyaux quadrupolaires de spin  $I \geq \frac{3}{2}$  n'est pas monoexponentielle [163]. Pour un spin  $\frac{3}{2}$ , les relaxations ont les formes suivantes [162, 164, 165] :

— Relaxation longitudinale

$$M_z(\tau) - M_0 = 2M_0 \left( \frac{4}{5} e^{-R_1^s \tau} + \frac{1}{5} e^{-R_1^f \tau} \right) \quad (3.25)$$

avec

$$R_1^f = 6C_Q^2 J_{Q1}(\omega_0) \quad (3.26a)$$

$$R_1^s = 6C_Q^2 J_{Q2}(2\omega_0) \quad (3.26b)$$

— Relaxation transversale

$$M_x(\tau) = M_x(0) \left( \frac{2}{5} e^{-R_2^s \tau} + \frac{3}{5} e^{-R_2^f \tau} \right) \quad (3.27)$$

avec

$$R_2^f = 3C_Q^2 [J_{Q0}(0) + J_{Q1}(\omega_0)] \quad (3.28a)$$

$$R_2^s = 3C_Q^2 [J_{Q1}(\omega_0) + J_{Q2}(2\omega_0)] \quad (3.28b)$$

En pratique, les deux vitesses de relaxation peuvent être suffisamment proches pour que la courbe de décroissance de l'aimantation ne puisse être distinguer d'une décroissance monoexponentielle. Dans ce cas, il n'est pas possible de déterminer avec précision les deux vitesses de relaxation mais on peut estimer avec une bonne précision une vitesse moyenne pondérée en se basant sur la décroissance initiale [164]. Ainsi

$$\bar{R}_1 = \frac{1}{5} R_1^f + \frac{4}{5} R_1^s = \frac{6}{5} C_Q^2 [J_{Q1}(\omega_0) + 4J_{Q2}(2\omega_0)] \quad (3.29)$$

et

$$\bar{R}_2 = \frac{3}{5} R_2^f + \frac{2}{5} R_2^s = \frac{3}{5} C_Q^2 [3J_{Q0}(0) + 5J_{Q1}(\omega_0) + 2J_{Q2}(2\omega_0)] \quad (3.30)$$



La résolution de l'équation de Bloch 3.7 de l'évolution de l'aimantation dans le repère tournant durant cette séquence avec les conditions initiales  $M_z = 0$ ,  $M_{x,y} = M_0$  conduit à l'amplitude suivante pour l'écho obtenu à  $t = 2\tau$  :

$$M_{x,y}(2\tau) = M_0 e^{-\frac{2\tau}{T_2}} \quad (3.32)$$

Un perfectionnement de cette séquence est l'enchaînement d'échos pour la mesure avec des délais variables sous la forme de la séquence CPMG.

### 3.3.1.2 Séquence CPMG

La séquence Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) développée dans les années 50 [148, 151, 152] permet de mesurer  $T_2$  en utilisant des échos de spin. Elle permet d'améliorer la séquence de Hahn pour la détermination de  $T_2$ .

En effet, si l'écho de Hahn est répété avec des délais  $\tau$  variables, on peut montrer que la diffusion des spins dans les inhomogénéités du champ  $B_0$  contribue à la décroissance du signal. Dans ce cas la décroissance ne peut être attribuée seulement à la relaxation transverse [167]. Pour résoudre cette difficulté, Carr et Purcell [168] ont proposé d'utiliser une série de  $n$  impulsions  $\pi$  espacées d'un délai  $2\tau$  pour minimiser l'effet de la diffusion (figure 3.7.). On mesure alors la décroissance de l'intensité des  $n$  échos de spins ainsi créés pour en déduire  $R_2$ .

$$M_{x,y}(2n\tau) = M_0 e^{-\frac{2n\tau}{T_2}} \quad (3.33)$$

Meiboom et Gill [169] ont proposé une modification de la séquence en changeant la phase des impulsions  $\pi$  par rapport à l'impulsion  $\pi/2$  initiale pour éviter le cumul des imperfections des impulsions. La séquence d'impulsions résultante est aujourd'hui communément appelée CPMG.

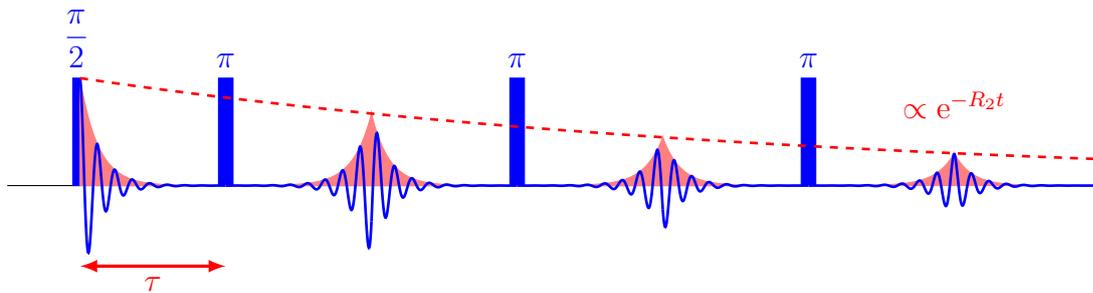


Figure 3.7 – Séquence multi-impulsionnelle CPMG pour la mesure de  $R_2$ .

## 3.3.2 Relaxation longitudinale

Il existe plusieurs méthodes disponibles pour déterminer le temps de relaxation longitudinal  $T_1$  : inversion-récupération, saturation-récupération et méthode à champ cyclé.

### 3.3.2.1 Inversion-récupération

Il s'agit de la méthode la plus usuelle [148, 151, 152] introduite par Vold et al. [170] pour déterminer  $T_1$ . Partant d'une situation d'équilibre, l'application d'une impulsion  $\pi$

permet une inversion de l'aimantation initiale. On laisse ensuite évoluer le système pendant un intervalle de temps  $\tau$ , puis pour réaliser la mesure de l'aimantation longitudinale restante après ce délai, l'aimantation est basculée dans le plan transversal  $xy$  grâce à un pulse  $\pi/2$  qui permet l'acquisition de la FID. Cette séquence est répétée pour différentes valeurs de  $\tau$  qui permettent d'obtenir la courbe de retour à l'équilibre de l'aimantation longitudinale  $M_z(\tau)$ .

La résolution de l'équation de Bloch avec la condition initiale  $M_z(0) = -M_0$ ,  $M_x(0), M_y(0) = 0$  conduit à la solution :

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}}\right) = M_0 (1 - 2e^{-R_1\tau}) \quad (3.34)$$

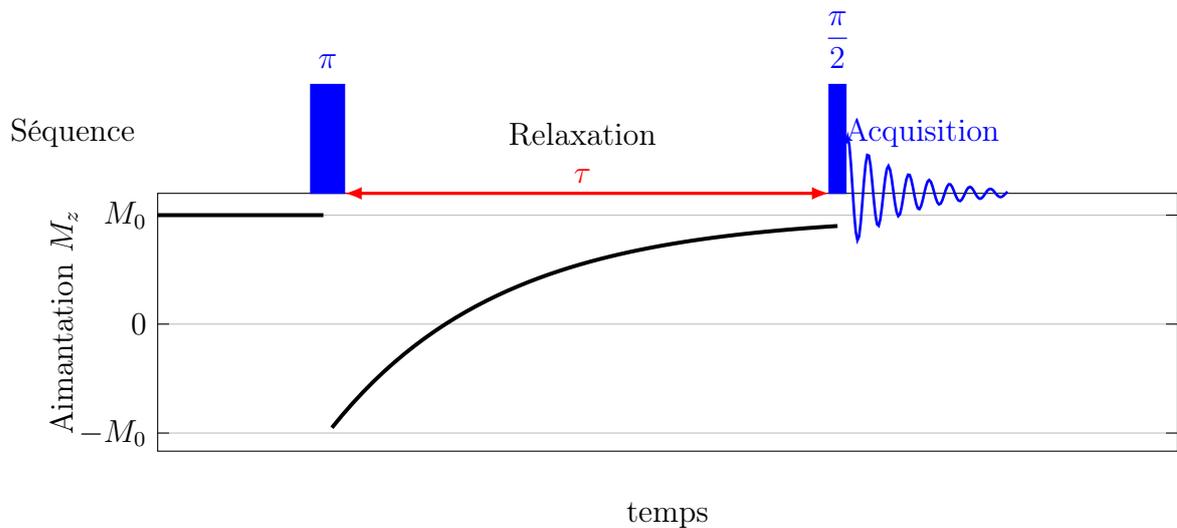


Figure 3.8 – Séquence d'inversion-recupération pour la mesure de la relaxation longitudinale.

En pratique, il s'avère que l'impulsion  $\pi$  peut présenter des imperfections et que par conséquent le facteur 2 de la solution doit être remplacé par un facteur  $K \leq 2$  [148]. En outre, l'utilisation de cette séquence peut se révéler très consommatrice de temps car il faut attendre le retour à l'équilibre ( $\simeq 5T_1$ ) avant chaque nouvelle application de la séquence.

### 3.3.2.2 Saturation-récupération

C'est une méthode alternative très intéressante à la méthode d'inversion-récupération pour déterminer le temps de relaxation longitudinale. Cette séquence est très utilisée pour les temps de relaxation longitudinale longs pour lesquels elle a été développée par Markley et al. [171] comme dans le cas des solides ou dans les systèmes désordonnés, ce qui sera le cas pour les systèmes d'étude. Dans ce cas, à l'instant initial de la relaxation, l'aimantation n'est pas inversée mais annulée par une saturation qui égalise les populations des niveaux. Cette saturation peut être effectuée par une onde continue mais on utilise plus souvent une suite d'impulsions  $\pi/2$  séparées d'un délai court (voir figure 3.9).

Dans cette séquence, l'aimantation initiale après la saturation est nulle,  $M_z(0) = 0$ , et relaxe ensuite vers la valeur d'équilibre  $M_0$ . L'équation de Bloch a pour solution :

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - e^{-\frac{\tau}{T_1}}\right) = M_0 (1 - e^{-R_1\tau}) \quad (3.35)$$

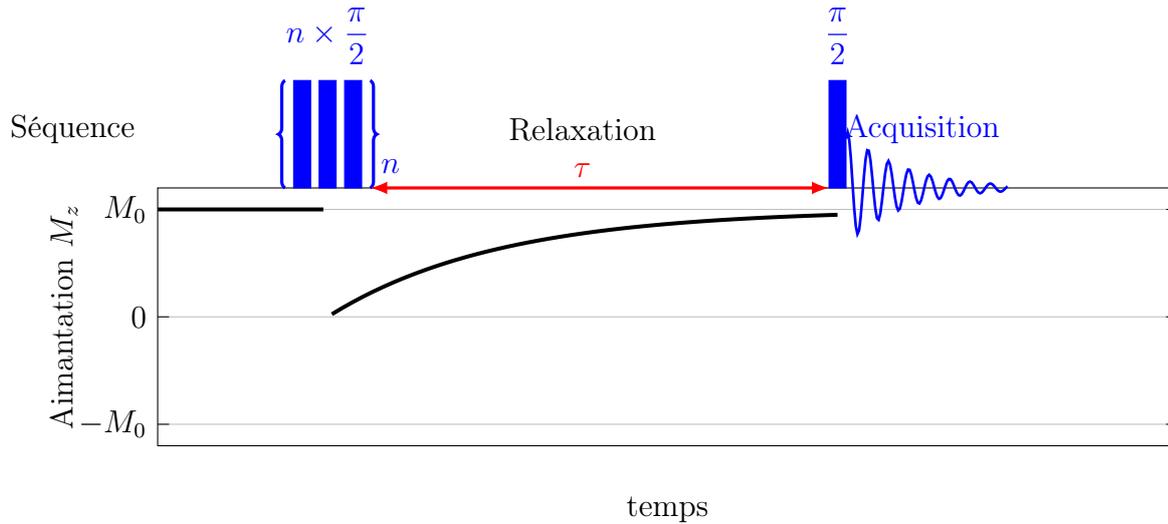


Figure 3.9 – Séquence de saturation-recupération pour la mesure de la relaxation longitudinale.

L'avantage de cette séquence est que la saturation initiale ne nécessite pas d'attendre le retour à l'équilibre ( $\simeq 5T_1$ ) et permet donc une répétition plus rapide des applications de la séquence, ce qui est particulièrement utile pour la détermination des temps de relaxation longs.

### 3.3.3 Mesure de la relaxation dans le repère tournant

Comme vu au paragraphe 3.2.2, la relaxation longitudinale sonde la dynamique de l'ordre de la fréquence de Larmor tandis que la relaxation transversale est sensible aux très basses fréquences. Il est donc intéressant de disposer d'une méthode permettant de sonder la dispersion de la relaxation et donc de la densité spectrale dans une gamme intermédiaire de fréquence. Dans cette optique, on peut utiliser la relaxation dans le repère tournant [148, 151, 152, 172–174] introduite par Redfield [175].

#### 3.3.3.1 Principe de la mesure

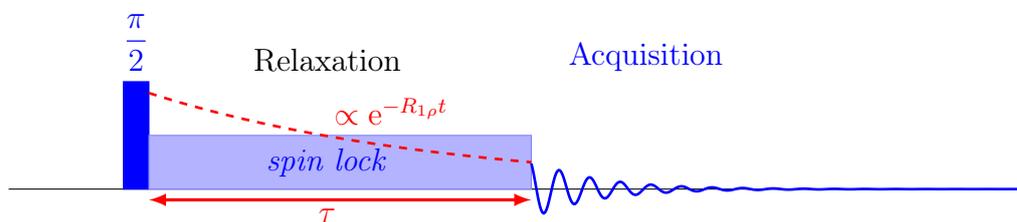


Figure 3.10 – Séquence de mesure de la vitesse de relaxation dans le repère tournant  $R_{1\rho}$ .

Expérimentalement, la vitesse de relaxation dans le repère tournant  $R_{1\rho}$  est mesurée, après avoir basculé l'aimantation dans le plan transversal  $xy$  au moyen d'une impulsion  $\pi/2$ , en appliquant une impulsion de faible amplitude dans la même direction que l'aimantation pendant une durée  $\tau$  variable (voir figure 3.10). Cette seconde impulsion est appelée impulsion de verrouillage du spin (*spin lock*). En effet si la puissance est suffisamment importante, l'aimantation reste verrouillée le long de l'axe du champ  $\vec{B}_1$ . Après cette

impulsion, la FID est détectée pour quantifier l'aimantation restante après ce processus de relaxation. Celle-ci décroît selon la loi suivante :

$$M_{x,y}(\tau) = M_0 e^{-\frac{\tau}{T_{1\rho}}} = M_0 e^{-R_{1\rho}\tau} \quad (3.36)$$

### 3.3.3.2 Expression de $R_{1\rho}$ en fonction des densités spectrales

L'intérêt de cette méthode repose sur le fait que la vitesse de relaxation dans le repère tournant fait apparaître un terme de densité spectrale à la fréquence  $\omega_1$ . En effet, si l'hypothèse que les fluctuations de champ local sont toujours une perturbation par rapport au champ de l'impulsion de *spin lock*  $B_1 \gg B_{loc}$ , il est possible d'appliquer la même démarche que pour les vitesses de relaxation transversale et longitudinale [157]. On obtient alors pour une relaxation causée par l'interaction dipolaire.

$$R_{1\rho}(\omega_0) = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{10} I(I+1) [3J_D(2\omega_1) + 5J_D(\omega_0) + 2J_D(2\omega_0)] \quad (3.37)$$

où les  $J_D$  ont été définies à l'équation 3.15.

De même pour la relaxation quadrupolaire d'un spin  $\frac{3}{2}$ , la vitesse de relaxation dans le repère tournant prend la forme suivante [162, 164] :

$$M(t) = M(0) \left( \frac{4}{5} e^{-R_{1\rho}^f \tau} + \frac{1}{5} e^{-R_{1\rho}^s \tau} \right) \quad (3.38)$$

avec

$$R_{1\rho}^f = \frac{3}{4} C_Q^2 [3J_{Q0}(2\omega_1) + 4J_{Q1}(\omega_0) + J_{Q2}(2\omega_0)] \quad (3.39a)$$

$$R_{1\rho}^s = 3C_Q^2 [J_{Q1}(\omega_0) + J_{Q2}(2\omega_0)] \quad (3.39b)$$

où les  $J_Q$  ont été définis à l'équation 3.24.

Il est également possible de définir une vitesse moyenne apparente si les deux vitesses de relaxation ne peuvent être discernées [164] :

$$\bar{R}_{1\rho} = \frac{4}{5} R_{1\rho}^f + \frac{1}{5} R_{1\rho}^s = \frac{3}{5} C_Q^2 [3J_{Q0}(2\omega_1) + 5J_{Q1}(\omega_0) + 2J_{Q2}(2\omega_0)] \quad (3.40)$$

On constate que les expressions sont proches de celles de  $R_2$  où le terme à fréquence nulle ( $\omega = 0$ ) est remplacé par un terme à la fréquence correspondant à la puissance du *spin lock* ( $\omega = \omega_1$ ).

La gamme de fréquence accessible pour  $\omega_1$  varie de l'ordre de quelques centaines de Hz à quelques dizaines de kHz, ce qui permet l'étude de mouvements lents ou des phénomènes d'échange par la dépendance en fréquence de la relaxation. La gamme de fréquence entre la dizaine de kHz et les fréquences de centaines de MHz des spectromètres haut champ peut faire l'objet d'une étude en utilisant une autre technique avec des appareillages dédiés. Il s'agit de la relaxométrie à cyclage de champ.

### 3.3.4 Relaxométrie à champ cyclé

Cette méthode repose sur la variation du champ  $B_0$  au cours de la séquence de mesure permettant ainsi d'avoir une polarisation initiale découplée du champ et donc de la fréquence de relaxation [156, 176–178]. Elle est donc particulièrement appropriée pour mesurer la dispersion de la relaxation, c'est-à-dire sa dépendance en fréquence sur une

large gamme. En pratique la limite basse est imposée par le champ terrestre, en moyenne de  $5 \times 10^{-5}$  T (soit une fréquence pour  $^1\text{H}$  de 2 kHz) à partir duquel il faut corriger le champ avec des bobines de compensation [179]. Par ailleurs, l'utilisation théorique des relations présentées au paragraphe 3.2.2 nécessite toujours que le champ local soit une perturbation par rapport au champ Zeeman de relaxation  $B_r$ , dit autrement  $B_r \gg B_{loc}$  [157] ce qui devient questionnable dans les domaines de faible champ Zeeman.

Ce cyclage de champ peut se faire de façon mécanique avec un déplacement de l'échantillon du centre magnétique à haut champ vers des zones de plus faibles champs [180–183]. Il est alors possible de préserver la résolution spectrale mais le délai de changement de champ est de l'ordre de 100 ms ce qui interdit l'accès à des relaxations plus rapides et d'autre part l'échantillon est soumis à des accélérations et décélérations colossales.

L'autre méthode est de changer ces champs électriquement en modifiant le courant dans une bobine résistive. C'est le cyclage de champ rapide ou *Fast Field Cycling* (FFC). Le délai de changement de champ est alors de l'ordre de la milliseconde permettant d'étudier des relaxations plus rapides mais se fait au détriment de la stabilité en courant qui ne permet plus d'accéder à une résolution spectrale suffisante pour distinguer les différentes espèces. L'inhomogénéité du champ ( $\Delta\nu/\nu_0$ ) est de l'ordre de 150 ppm pour  $1 \text{ cm}^3$  d'échantillon [155, 184, 185] ce qui proscrit toute résolution spectrale.

L'esprit de la technique de champ cyclé est de gagner en sensibilité par une polarisation initiale dans un champ  $B_p$  supérieur au champ de relaxation  $B_r$ .

### 3.3.4.1 Sensibilité et rapport signal sur bruit

La sensibilité en RMN est faible comparée à d'autres techniques du fait la différence d'énergie créée entre 2 états d'énergie est faible par rapport à l'agitation thermique. Dans une expérience de RMN habituelle, le champ  $B_0$  reste constant au cours de l'expérience. Le rapport signal sur bruit est alors donné par l'expression suivante [146, 178, 186, 187] :

$$\frac{S}{N} \propto B_0 \xi \sqrt{\frac{\eta Q V_e \nu_0}{k_B T \Delta\nu}} \quad (3.41)$$

où  $\xi$  est un terme lié au bruit du receveur,  $\eta$  et  $Q$  le facteur de remplissage et le facteur de qualité de la bobine,  $V_e$  le volume de l'échantillon,  $\nu_0 = \gamma B_0/2\pi$  la fréquence de Larmor et  $\Delta\nu$  la bande passante du système d'acquisition.

Le rapport signal sur bruit croit donc proportionnellement avec  $B_0^{\frac{3}{2}}$  et est donc particulièrement mauvais pour les faibles fréquences de Larmor.

L'intérêt de la méthode de champ cyclé est de faire varier le champ  $B_0$  au cours de l'expérience pour augmenter le rapport signal sur bruit et pouvoir explorer les mesures à basses fréquences (environ 10 kHz). Ainsi, on distinguera le champ de polarisation  $B_p$ , le champ de relaxation  $B_r$  et le champ d'acquisition  $B_a$  ( $\nu_a = \gamma B_a/2\pi$ ). L'expression du rapport signal sur bruit devient [178] :

$$\frac{S}{N} \propto B_p \xi \sqrt{\frac{\eta Q V_e \nu_a}{k_B T \Delta\nu}} \quad (3.42)$$

Cette méthode est en conséquence très intéressante pour mesurer la dispersion de la vitesse de relaxation c'est-à-dire la dépendance de cette vitesse de relaxation avec la fréquence  $R_1(\omega)$  car le rapport signal sur bruit ne dépend pas de la valeur du champ de relaxation  $B_r$  mais uniquement du champ de polarisation  $B_p$  et d'acquisition  $B_a$ . En pratique, on choisit des valeurs pour ces deux champs qui correspondent à des fréquences

de l'ordre de la dizaine de MHz alors que le champ de relaxation peut être environ mille fois plus faible, quelques kHz.

En pratique, la mesure se fait grâce à l'appareil SpinMaster ou Smartracer (Stelar s.r.l, Mede) avec deux séquences selon la valeur du champ de relaxation  $B_r$  par rapport au champ de polarisation  $B_p$ .

### 3.3.4.2 Séquence prépolarisée (PP)

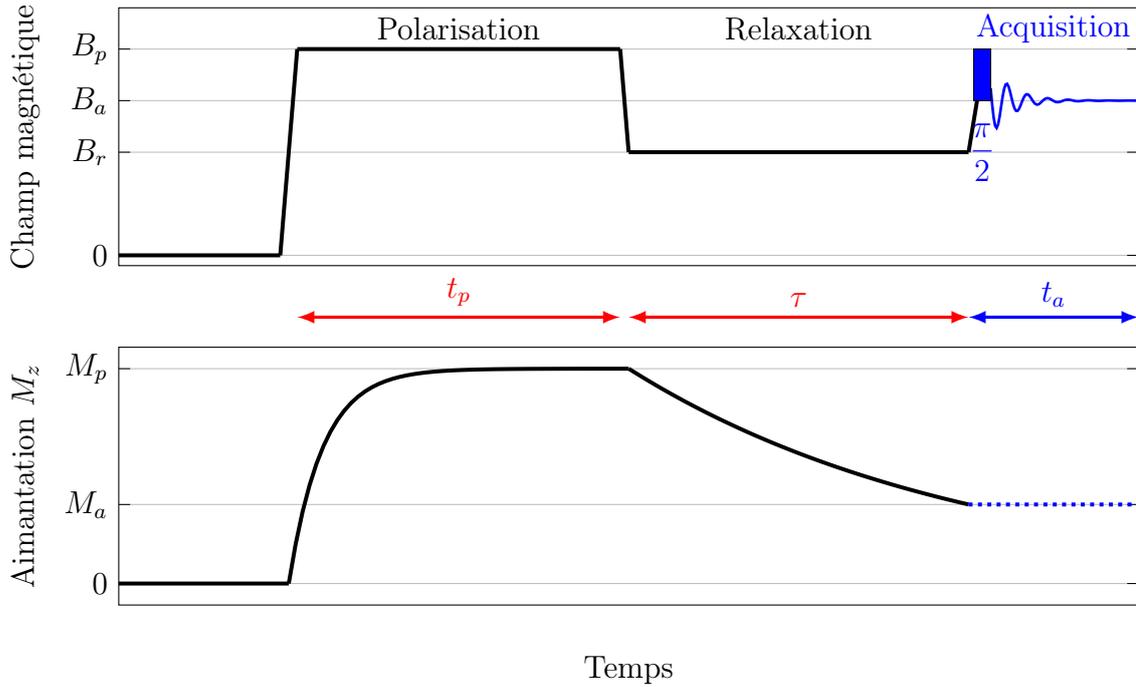


Figure 3.11 – Séquence prépolarisée (PP) utilisée en relaxométrie à cyclage de champ.

L'expérience consiste à prépolariser l'échantillon à un champ  $B_p$  plus intense que le champ de relaxation  $B_r$  afin de gagner en rapport signal sur bruit (voir eq. 3.42). La séquence est représentée figure. 3.11. On place l'échantillon dans un champ de polarisation  $B_p$  pendant un temps de polarisation  $t_p$  qui doit permettre l'obtention d'une aimantation  $M_p$  proche de l'équilibre. En pratique, la valeur du temps de polarisation est proche de 4 fois le temps de relaxation à la fréquence de polarisation ce qui permet d'atteindre 98 % de l'aimantation d'équilibre.

$$t_p \simeq 4T_1(B_p) \quad (3.43)$$

Une fois cette aimantation obtenue, le champ est basculé à la valeur  $B_r$  qui correspond à la fréquence à laquelle on veut connaître la relaxation longitudinale  $R_1(\nu_r)$ . Cependant il n'est pas aisé de mesurer directement la valeur de l'aimantation longitudinale résiduelle. La dernière partie de la séquence se fait donc à un champ d'acquisition  $B_a$  pour lequel la sonde radio-fréquence est accordée ce qui permet après une impulsion de  $\frac{\pi}{2}$  de mesurer la FID. On déduit de l'intensité de la FID la valeur de l'aimantation longitudinale  $M_a(\tau)$ . Cette aimantation est échantillonnée pour plusieurs valeurs de délai  $\tau$  pour construire la courbe de relaxation  $M_a = f(\tau)$  et en déduire  $R_1(\nu_r)$ .

$$M_a(\tau, B_r) = M_{eq}(B_r) + [M_p(t_p, B_p) - M_{eq}(B_r)] e^{-R_1\tau} \quad (3.44)$$

Une fois la courbe de relaxation acquise à ce champ, on répète l'expérience à une autre fréquence de Larmor  $\nu_r$  (un autre champ de relaxation  $B_r$ ) pour obtenir la courbe de dispersion de  $R_1$ .

Pour des valeurs de champ de relaxation  $B_r$  qui s'approchent du champ de polarisation  $B_p$ , il devient contre productif de polariser car  $M_a(\tau \rightarrow \infty) \simeq M_p$  et l'amplitude de la relaxation est faible. Dans cette gamme de plus hautes fréquences, en pratique pour  $B_r \geq B_p/2$ , on utilisera donc de préférence la séquence non-polarisée (NP) décrite dans le paragraphe suivant.

### 3.3.4.3 Séquence non-polarisée (NP)

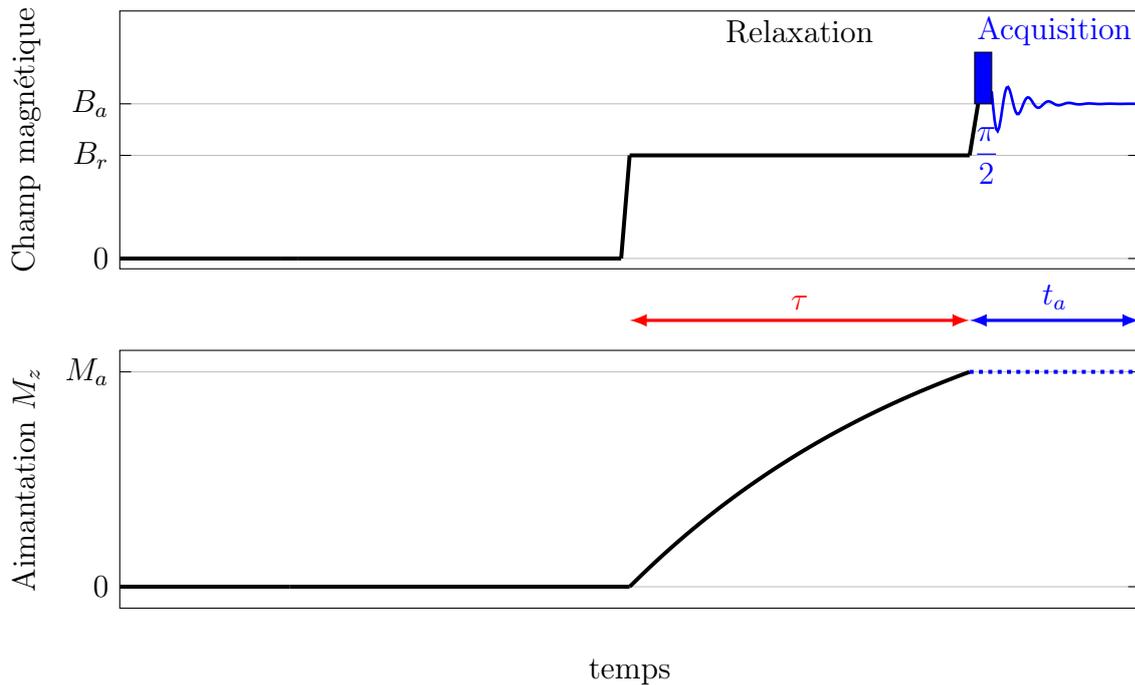


Figure 3.12 – Séquence non-polarisée (NP) utilisée en relaxométrie à cyclage de champ.

Dans cette expérience, dont la séquence est représentée figure 3.12, comme son nom l'indique, on ne réalise pas de polarisation préalable. La valeur initiale de l'aimantation est donc nulle et on suit la vitesse de relaxation vers l'aimantation d'équilibre dans le champ de relaxation  $B_r$ . La valeur de l'aimantation après un délai de relaxation  $\tau$  est également déterminée par la mesure de la FID dans le champ d'acquisition comme pour la séquence PP après une impulsion de  $\frac{\pi}{2}$ . Cette aimantation est échantillonnée pour plusieurs valeurs de délai  $\tau$  pour construire la courbe de relaxation  $M_a = f(\tau)$  et en déduire  $R_1(\nu_r)$ .

$$M_a(\tau, B_r) = M_{eq}(B_r) [1 - e^{-R_1\tau}] \quad (3.45)$$

Une fois la courbe de relaxation acquise on répète l'expérience à une autre fréquence de Larmor  $\nu_r$  (un autre champ de relaxation  $B_r$ ) pour compléter la courbe de dispersion de  $R_1$ .

### 3.3.4.4 Considérations pratiques

Cette technique notamment du fait de l'utilisation d'un aimant résistif présente un certain nombre de limites expérimentales.

La première est la gamme de champ et donc de fréquence de Larmor de relaxation accessible. Comme nous l'avons vu précédemment la limite basse est de l'ordre de quelques fois le champ magnétique terrestre, soit 10 kHz et la limite supérieure est fixée par le champ maximum accessible par l'appareil, imposé par l'électronique de puissance et le refroidissement nécessaire.

Pour le spinmaster<sup>®</sup>, le champ maximal est 1 T soit 42 MHz pour  $^1\text{H}$  qui correspond à un courant de 400 A et une puissance crête de 22 kW, pour le smartracer<sup>®</sup>, c'est la moitié soit 0,5 T soit 21 MHz pour  $^1\text{H}$ .

La gamme de temps et de vitesse de relaxation accessibles est imposée par la plage accessible de délai de relaxation. La limite supérieure est imposée par le refroidissement de l'aimant et est de l'ordre de quelques secondes. La limite inférieure a pour origine le temps de basculement des champs (ou de courant *slew rate*) mais surtout de stabilisation après atténuation des phénomènes inductifs. Ce temps de basculement, *switching time*, est de quelques millisecondes. En conséquence, la gamme de temps de relaxation accessibles va de la milliseconde à la seconde soit des vitesses de relaxation  $R_1$  de l'ordre de 1 à 1000  $\text{s}^{-1}$ .

Du fait de son abondance, sa forte concentration et son fort rapport gyromagnétique, la mesure de  $^1\text{H}$  est a priori possible relativement aisément à condition que le temps de relaxation soit dans la fenêtre décrite au dessus. Pour exactement les mêmes raisons, abondance isotopique, concentration et valeur du rapport gyromagnétique, la mesure d'hétéroéléments à part le  $^{19}\text{F}$  relève souvent du tour de force quand elle est possible. C'est malheureusement le cas pour le  $^7\text{Li}$ .

### 3.3.5 Courbe de dispersion

L'ensemble des méthodes vues permet de construire la courbe de dispersion de la vitesse de relaxation en fonction de la fréquence et ainsi d'accéder à une vaste plage de phénomènes dynamiques (voir figure 3.13) du kHz au GHz.

On constate donc que les spectromètres haut champ actuels sont intéressants pour les phénomènes de l'ordre de la nanoseconde alors que le cyclage de champ est la méthode adaptée pour les phénomènes de l'ordre de la microseconde, la relaxation dans le champ tournant donnant accès aux dynamiques les plus lentes.

Une des difficulté de la relaxométrie est qu'elle ne donne accès directement qu'à des échelles temporelles. Il est donc judicieux d'essayer de la compléter par des méthodes qui donnent aussi accès aux corrélations spatiales comme le QENS à l'échelle moléculaire où l'utilisation des gradients de champ pulsés pour la mesure de la diffusion par RMN.

## 3.4 Mesure de la diffusion par l'utilisation de gradients de champ pulsés (PFG-NMR)

L'utilisation de gradient de champ magnétique permet d'avoir une correspondance entre une position dans l'espace et une fréquence de résonance. Cet encodage est le principe de base de la mesure de la diffusion par RMN souvent en employant des séquences d'impulsions radio fréquence et de gradient [101, 188, 189]. On parle de RMN à gradient de champ pulsé ou *pulsed field gradient NMR* (PFG-NMR).

Historiquement, l'atténuation du signal RMN causée par la diffusion a été observée pour la première fois par Hahn [166] qui a constaté une réduction significative du signal RMN dans une séquence d'écho de spin. Cette atténuation a pour origine la superposition

### 3.4 Mesure de la diffusion par l'utilisation de gradients de champ pulsés (PFG-NMR)77

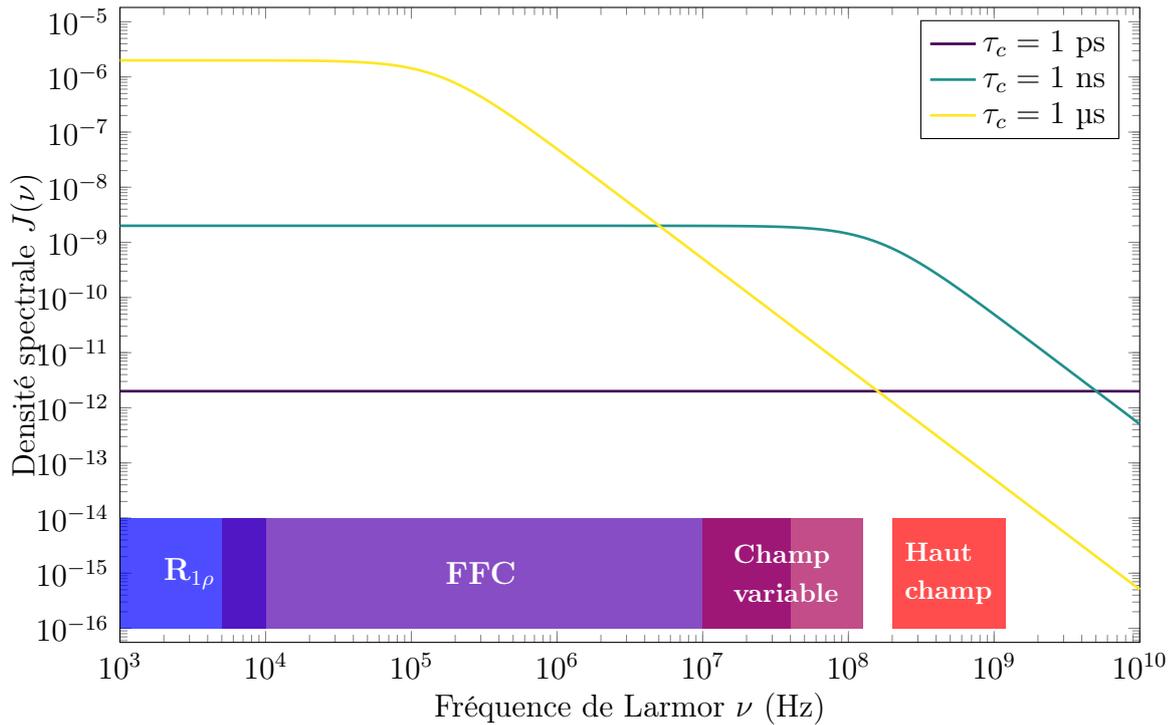


Figure 3.13 – Bilan des méthodes expérimentales de mesure de relaxation RMN

des nombreuses fréquences de résonance du fait du champ magnétique inhomogène comme déjà évoqué au §3.1.3. Plus tard, Carr et Purcell ont modifié la séquence proposée par Hahn, pour rendre l'expérience plus sensible à la diffusion avec l'ajout de gradients amplifiant l'inhomogénéité du champ magnétique [168]. Stejskal et Tanner ont ensuite introduit l'utilisation d'impulsions de gradient plutôt qu'un gradient constant avec le *Pulsed Field Gradient Spin Echo* (PFG-SE) [190] qui permet notamment de mieux mesurer l'écho en l'absence de gradient appliqué.

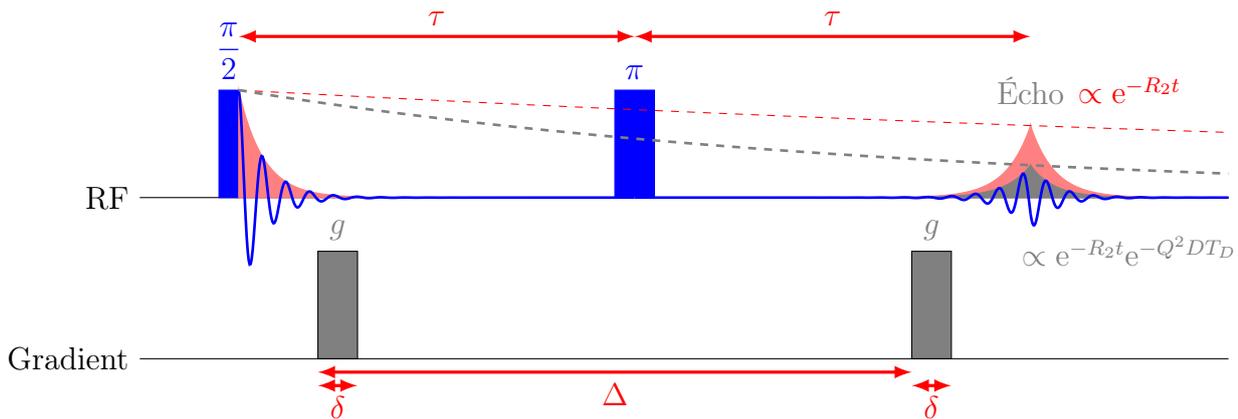


Figure 3.14 – Séquence *Pulsed Field Gradient Spin Echo* (PFG-SE) pour la mesure de la diffusion.

Les impulsions de gradient sont placées de part et d'autre de l'impulsion  $\pi$  de l'écho de Hahn (cf. fig. 3.14). En effet, la première impulsion bascule l'aimantation de l'axe longitudinal  $z$  dans le plan  $xy$  où elle précesse. Cette précession se fait selon le champ ressenti par le spin c'est-à-dire  $B_0 + gz$  où  $g$  est le gradient de champ magnétique et

$z$  la position du spin. L'application d'une impulsion de gradient (encodage) de durée  $\delta$  provoque un déphasage des spins fonction de leur position

$$\phi = \gamma g \delta z(0) = Q z(0) \quad (3.46)$$

$Q = \gamma g \delta$  a la dimension d'un vecteur d'onde et est associé à l'échelle spatiale à laquelle la corrélation de la diffusion est effectuée. Une impulsion  $\pi$  suit ce premier gradient et inverse le signe du déphasage. Une seconde impulsion de gradient est effectuée après un délai de diffusion  $\Delta$  qui conduit à un déphasage total de

$$\phi = \gamma g \delta (z(T_D) - z(0)) = Q (z(T_D) - z(0)) \quad (3.47)$$

$T_D$  est un délai de diffusion qui intègre les conséquences de la diffusion pendant l'application des impulsions de gradient. Son expression exacte dépend de la séquence d'impulsions utilisées mais en première approximation on peut considérer que  $T_D \simeq \Delta$ . Pour la séquence d'impulsions PFG-SE, l'expression exacte est

$$T_D = \Delta - \frac{\delta}{3} \quad (3.48)$$

L'amplitude du signal RMN mesuré au moment de l'écho est donnée par :

$$I(Q, T_D) = I_0 e^{-2\tau R_2} \langle e^{i\phi} \rangle = I_0 e^{-2\tau R_2} \langle e^{iQ(z(T_D) - z(0))} \rangle \quad (3.49)$$

où  $I_0$  est l'intensité initiale. Le dernier facteur du membre de droite est la fonction intermédiaire de diffusion incohérente pour un vecteur de diffusion  $Q$  et un temps de corrélation  $T_D$ . Cette fonction peut également être déterminée en QENS à d'autres échelles d'espace et de temps (cf. chap. 2). Pour la PFG-NMR,  $\gamma$  est imposé par l'isotope étudié (p. ex.  $\gamma(^1\text{H}) = 42,5 \text{ MHz T}^{-1}$ ), l'amplitude des gradients est contrainte par l'équipement, classiquement  $0,5 \text{ T m}^{-1}$  jusqu'à environ  $10 \text{ T m}^{-1}$  pour des équipements dédiés et la durée de l'impulsion  $\delta$  est de l'ordre de la ms. Par conséquent, les vecteurs de diffusion correspondant varient dans la gamme  $10^3\text{-}10^6 \text{ m}^{-1}$  ( $10^{-7}\text{-}10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ ) soit des distances de l'ordre du  $\mu\text{m}$  au mm. Le temps de corrélation  $T_D$  est limité pour les plus faibles valeurs par la durée de l'encodage  $\delta$  soit la milliseconde et pour les grandes valeurs par les phénomènes de relaxation.

Pour un processus diffusif, on trouve :

$$I(Q, T_D) = I_0 e^{-2\tau R_2} e^{-DQ^2 T_D} \quad (3.50)$$

Comme le montre le deuxième facteur du membre de droite dans l'éq.3.50, l'intensité du signal mesurée  $I$  décroît comme la relaxation longitudinale, en fonction de  $R_2$ . Pour les systèmes étudiés,  $R_2$  peut prendre des valeurs très grandes conduisant à une disparition du signal même pour des impulsions de gradient ou des délais de diffusion courts. Cette difficulté est accentuée dans des systèmes où la dynamique est lente car un long  $T_D$  est nécessaire pour mesurer une atténuation significative causée par la diffusion mais cette dynamique lente est à l'origine de  $R_2$  important qui rend la mesure impossible. Pour pallier cette difficulté, il est possible hors des périodes d'encodage et de décodage qui doivent se faire dans le plan transversal de stocker l'aimantation le long de l'axe longitudinal, c'est l'écho stimulé (*Pulsed Field Gradient Stimulated Echo*, PFG-STE) proposé par Tanner [191, 192], représentée fig. 3.15.

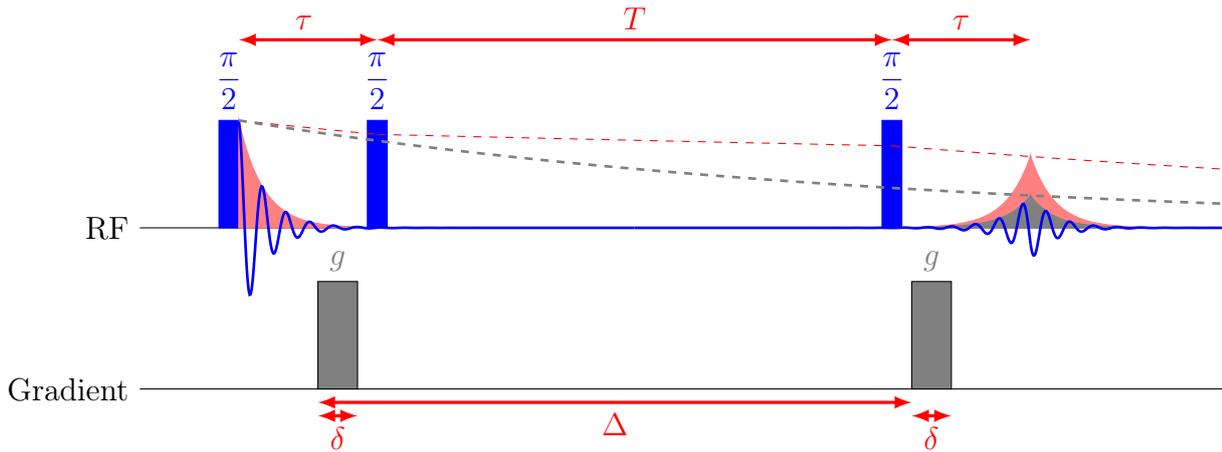


Figure 3.15 – Séquence *Pulsed Field Gradient Stimulated Echo* (PFG-STE) pour la mesure de la diffusion.

Le principal avantage de cette séquence est que l'aimantation est stockée le long de l'axe longitudinal entre l'encodage et le décodage, c'est-à-dire pendant le délai de diffusion, et décroît donc avec la vitesse de relaxation  $R_1$  :

$$I(Q, T_D) = I_0 e^{-2\tau R_2 + T R_1} e^{-DQ^2 T_D} \quad (3.51)$$

Comme  $R_1 \leq R_2$ , cette séquence permet d'accéder à des délais de diffusion plus grands car l'amplitude du signal RMN est principalement liée à  $R_1$ . Il n'en reste pas moins que l'encodage se fait dans le plan transversal où la relaxation  $R_2$  a lieu ce qui limite fortement l'application de la technique pour des systèmes où la dynamique est très lente.

### 3.5 Méthodes RMN et électrolytes

Les besoins de développement et de caractérisation des systèmes de stockage de l'énergie ont suscité une utilisation abondante de la RMN [193] et en particulier des méthodes de relaxation [194, 195]. La sensibilité spécifique RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^7\text{Li}$  ont donc été à l'origine de recherches par exemple sur les solvants ou sur membranes ionomères [125, 196] pour le premier et sur les batteries au lithium et de leurs composants pour le second. Les méthodes RMN ont été employées dans les conducteurs ioniques [161, 197, 198] avec un intérêt spécifique pour ceux basés sur les ions lithium [199, 200].

Pour les électrolytes liquides, au delà des analyses spectroscopiques la méthode de choix pour étudier la dynamique est la mesure de la diffusion par gradients de champ pulsés (cf. § 3.4) pour le  $^7\text{Li}$  [201–205] comme pour le  $^1\text{H}$  [206–209]. Par la mesure séparée de la diffusion des différents ions et du solvant, il est alors possible de mettre en évidence des phénomènes de diffusion concertée ou d'identifier si le transport se fait par un mécanisme véhiculaire ou par saut d'ions. En parallèle d'études sur des systèmes *bulk*, certains auteurs se sont intéressés à l'effet du confinement sur la modification du transport ionique dans des matrices mésoporeuses hybrides ou inorganiques [210–212]. La conséquence observée du confinement sur la dynamique dépend très fortement de la modification de la structure initiale de solvatation par ce confinement. Si cette dernière est significativement altérée, le confinement peut conduire à une amélioration du transport et une diminution de l'énergie d'activation.

De nombreuses études se sont également intéressées à la dynamique des ions lithium dans des solides qu'ils soient des polymères, des céramiques ou des verres [158, 173, 213–220]. Kuhn et al. [173] ont montré que la connaissance de la dépendance en température et de la dispersion en fréquence des vitesses de relaxation permettent de construire une description exhaustive des processus dynamiques dans des systèmes comme  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ . Dans d'autres systèmes solides comme  $\text{Li}_7\text{PSe}_6$ ,  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  ou de structure proche du NASICON, Epp et al. [214, 215], Uitz et al. [216] ou encore Vyalikh et al. [217] ont mis en évidence des processus de diffusion efficaces dont l'origine est attribuée à des échanges rapides par sauts entre différents sites.

Graf et al. [158] ont utilisé la combinaison de méthodes spectroscopiques comme l'analyse de la forme de raie et la méthode de champ cyclé (cf. § 3.3.4) pour accéder à la dynamique des ion lithium dans un verre  $(\text{Li}_2\text{S})-(\text{P}_2\text{S}_5)$  permettant ainsi d'entrevoir les processus dynamiques sur plusieurs ordres de grandeurs qui se sont révélés être particulièrement complexes.

Des approches analogues ont été employées pour les systèmes polymériques. Par exemple, Becher et al. [218] ont mis au jour un couplage entre la dynamique des ions lithium et les mouvements segmentaux des polymères avec l'apparition d'hétérogénéités dynamiques lors d'une incorporation de sel importante qui suggèrent la coexistence de régions pauvres et riches en sel.

Enfin, si la plupart des études des électrolytes à base de lithium repose sur le  $^7\text{Li}$  du fait de ses propriétés avantageuses, certaines s'intéressent également à  $^6\text{Li}$  ( $I = 1$ ) [198–200, 221] qui peut offrir un complément d'information. En pratique, il n'a pas été possible de le mesurer dans le cadre de ce travail car sa fréquence est trop proche de celle du deuterium utilisé pour le lock du spectromètre qui est donc bloquée dans le canal de mesure de la sonde. Par ailleurs, sa faible abondance naturelle (7,6 % contre 92,4 % pour  $^7\text{Li}$ ) et des temps de relaxation très longs ( $T_1 \sim 100$  s) du fait de la petite valeur de son moment quadrupolaire  $Q$  (cf. § 3.2.2.2) rendent les mesures généralement peu accessibles.

### 3.5.1 Étude de la forme des raies

Dans les liquides, les interactions anisotropes dipolaires et quadrupolaires sont moyennées et les spectres résultants présentent des pics relativement fins. Ce n'est pas le cas dans les systèmes où la dynamique devient plus lente et où ce moyennage devient moins efficace comme dans les verres. Dans ces systèmes pour  $^7\text{Li}$ , on observe pour une raie centrale relativement fine et une contribution satellite beaucoup plus large (voir fig. 3.16). La composante centrale correspond à la transition  $(\frac{1}{2} / -\frac{1}{2})$  alors que la contribution satellite est due aux transitions entre les autres niveaux  $(-\frac{3}{2} / -\frac{1}{2}$  et  $(\frac{1}{2} / \frac{3}{2})$ . Si les deux dernières sont affectées par une contribution quadrupolaire ce n'est pas le cas de la raie centrale ce qui explique la différence de largeur (cf. § 3.2.2.2 et fig. 3.5) [199].

Une étude précédente sur d'autres TILCs effectuée par Bresser et al. [222] a déterminé l'évolution des spectres et de la largeur de raie en fonction de la température, reproduites fig. 3.17. L'augmentation de la température entraîne une diminution de la largeur de raie du fait de l'accroissement de la mobilité des ions. Il y a de plus dans ce système une transition de phase vers 350 K (77 °C) qui conduit à un changement notable de dynamique et donc de cette largeur.

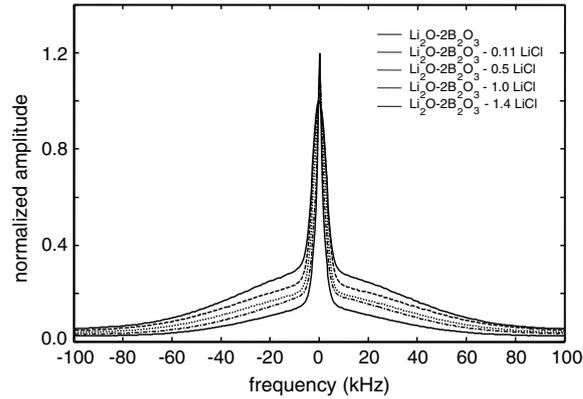


Figure 3.16 – Spectres  ${}^7\text{Li}$  de verres faisant apparaître les raies centrale et satellite en fonction de la teneur de LiCl dans  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  [199].

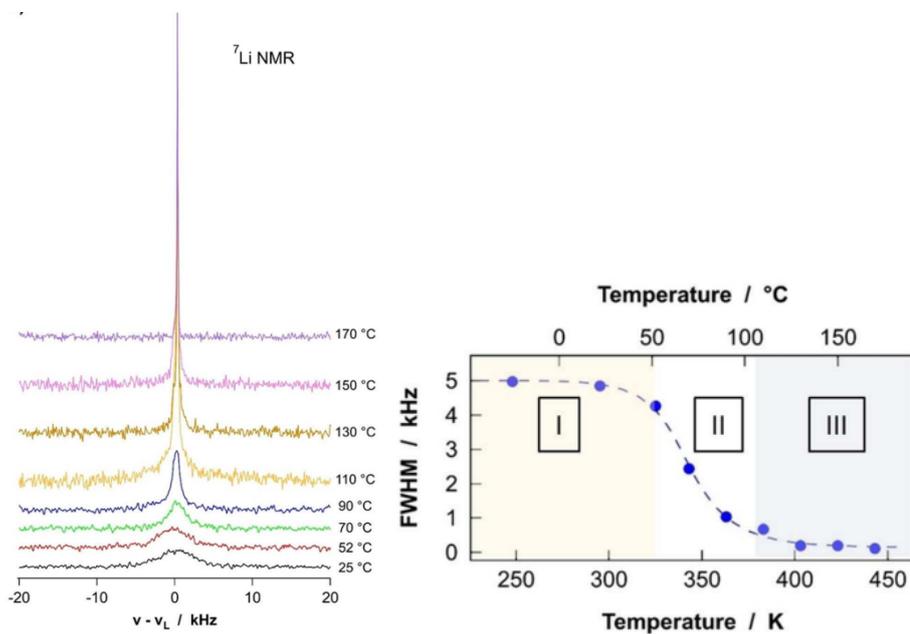


Figure 3.17 – Spectres RMN de  ${}^7\text{Li}$  du TILC ANLi-BDGE (lithium-4-amino-1-naphthalenesulfonate - 1,4- butanediol diglycidyl ether) et tracé de la largeur de raie à mi-hauteur avec la température [222].

### 3.5.2 Évolution de relaxation avec la température et mécanisme de transport

L'effet de la température sur la relaxation a pour origine la modification de la dynamique moléculaire avec la température qui en l'absence de transition de phase se traduit principalement par un changement du temps de corrélation du phénomène. Le modèle le plus simple pour prendre en considération cet effet est de supposer une dépendance de type Arrhenius de ce temps, à savoir.

$$\tau_c(T) = \tau_{c,0} \exp\left(+\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.52)$$

Pour se rendre compte de l'effet de la température sur les vitesses de relaxation, on peut dans une première approximation utiliser l'expression de la densité spectrale de

l'équation 3.11 et l'introduire dans les expressions des vitesses de relaxation des équations 3.16, 3.17 et 3.37 de la section 3.2. Le tracé de cette dépendance est reproduit à la figure 3.18 adapté de [173].

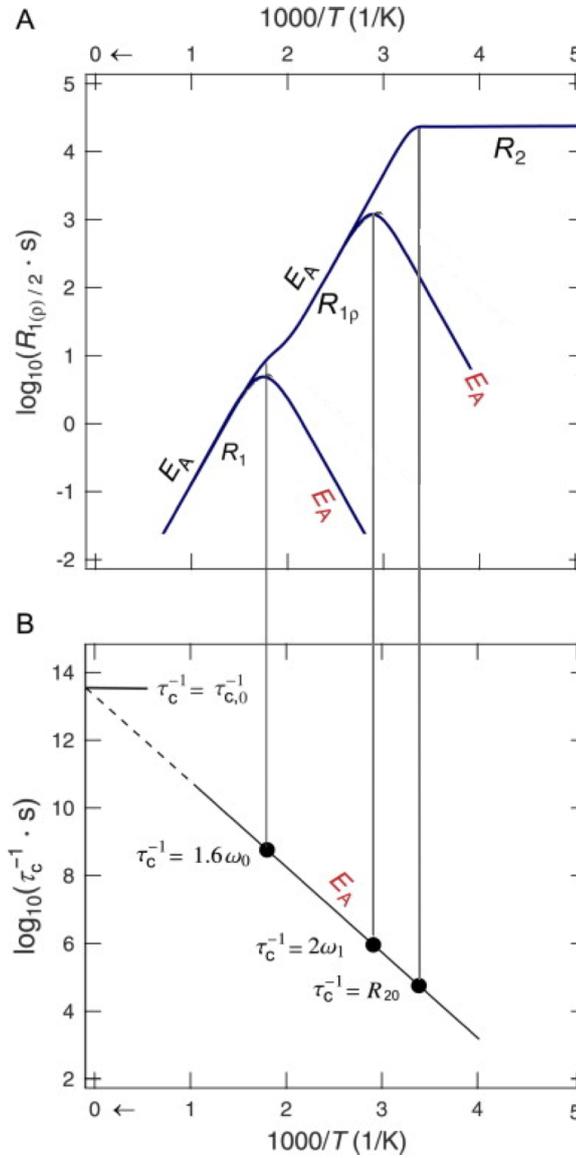


Figure 3.18 – Évolution avec la température des vitesses de relaxation  $R_1$ ,  $R_{1\rho}$  et  $R_2$  (haut) dans le cas d'une dépendance de type Arrhenius du temps de corrélation (bas), adapté de [173]

Pour rationaliser les tendances observées, il est intéressant d'exprimer les comportements asymptotiques de la densité spectrale

$$J(\omega) = G(0) \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \begin{cases} \propto \tau_c & \omega\tau_c \ll 1 \\ \propto \frac{1}{\omega^2\tau_c} & \omega\tau_c \gg 1 \end{cases} \quad (3.53)$$

Pour la dépendance de  $\tau_c$  supposée (eq. 3.52), on observe donc pour  $\log R_1$  et  $\log R_{1\rho}$  en fonction de  $1/T$ , une courbe symétrique présentant un maximum pour  $\omega\tau_c$  proche de l'unité (les valeurs exactes sont indiquées sur le graphe). La condition  $\omega\tau_c \ll 1$  correspond au régime des hautes températures où la dynamique est plus rapide que  $1/\omega$  et réciproquement  $\omega\tau_c \gg 1$  correspond aux basses températures. De part et d'autre de ce maximum,

les pentes de  $\log R_1$  et  $\log R_{1\rho}$  donnent l'énergie d'activation  $E_a$ . L'équation 3.53 montre également que s'il n'y a pas de dépendance en  $\omega_0$  (dispersion) dans la limite des hautes températures, la dépendance est en  $\omega^{-2}$  pour les basses températures pour cette densité spectrale.

Pour les hautes températures, les valeurs de  $R_1$ ,  $R_{1\rho}$ , et  $R_2$  convergent. C'est le rétrécissement extrême (*extreme narrowing*). La divergence se fait ensuite pour la condition  $\omega_0\tau_c \sim 1$  déjà discuté tandis que  $R_2$  est une fonction strictement décroissante de la température pour atteindre une valeur plateau à basse température appelée *rigid lattice regime*,  $R_{20} = \sqrt{G(0)}$ , traduisant l'interaction entre spins dans la structure figée.

Les écarts par rapports aux hypothèses utilisées pour construire cette figure possèdent plusieurs origines. En pratique, la fonction d'autocorrélation est rarement monoexponentielle et donc la forme de la densité spectrale rarement lorentzienne [173]. Assez souvent, ces écarts reflètent un mouvement corrélé qui peut être causé par un mécanisme de diffusion de défauts ou un désordre structurel par exemple. Un autre effet important dans le cas de systèmes organisés ou de solides est la dimensionnalité du mouvement [197]. Dans des systèmes de faibles dimensionnalité, les pentes sont affectées de manière spécifique selon le mécanisme de diffusion (cf. tab. 3.1) Les effets de la dimensionnalité ne se manifestent que dans la région des hautes températures, où plusieurs sauts se produisent pendant une précession du spin sondé. Dans le régime à haute température, les dépendances asymptotiques sont valables non seulement dans le cas de saut discrets mais également pour une diffusion continue tandis que dans le régime des basses températures ces deux mécanismes peuvent être distingués.

Table 3.1 – Comportements asymptotiques de la vitesse de relaxation longitudinale  $R_1 \propto$  pour des processus de diffusion de différentes dimensionalités, adapté de [197].

	Haute température	Basse température	
	$\omega_0\tau_c \ll 1$	$\omega_0\tau_c \gg 1$	
		Diffusion par sauts	Diffusion continue
3D	$\tau_c$		
2D	$\tau_c \ln \frac{1}{\omega_0\tau_c}$	$\frac{1}{\omega_0^2\tau_c}$	$\frac{1}{\omega_0^{\frac{3}{2}}\tau_c^{\frac{1}{2}}}$
1D	$\left(\frac{\tau_c}{\omega_0}\right)^{\frac{1}{2}}$		

La relaxation longitudinale dans les systèmes désordonnés n'est pas explicitement présentée dans le tableau 3.1. Cependant, en raison de la variabilité de la géométrie de ces systèmes, on se rapproche d'une diffusion continue avec une courbe  $\log R_1 = f(1/T)$  asymétrique présentant une pente plus faible pour le régime basse température et une dépendance de type.

$$R_1 \propto \omega_0^{-\beta} \quad \text{with} \quad \beta \leq 2 \quad (3.54)$$

Enfin, la dépendance en température peut être plus complexe que celle décrite par une simple loi d'Arrhenius par exemple du type Vogel–Tammann–Fulcher. Le lecteur pourra se reporter à la discussion dans le chap. 1.



# Chapitre 4

## Dynamique dans les cristaux liquides ioniques thermotropes

Ce chapitre se divise en deux parties. La première est consacrée à l'étude de la caractérisation de la dynamique des cristaux liquides ioniques thermotropes à l'échelle moléculaire (par QENS) et la seconde à l'échelle intermédiaire (par relaxométrie RMN). Les techniques expérimentales employées permettent de couvrir une gamme de temps caractéristiques très large (de la ps à la  $\mu$ s). Elles sont particulièrement adaptées aux TILCs car elles sont très sensibles aux protons. Les résultats obtenus (nature des mouvements observés, temps caractéristiques) sont discutés vis à vis de leur conductivité ionique à l'échelle macroscopique, et de leur nanostructure. Ces résultats seront comparés à ceux obtenus sur ces mêmes monomères polymérisés au chapitre 5. La nanostructure des TILCs a été sondée en employant les techniques de diffusion des rayons X (SAXS) par un partenaire du projet ANR dans lequel s'inscrit cette étude (cf chap. 1).

La variable principale de l'étude est la température. Le but est d'observer et corrélérer les évolutions structurales et dynamiques en fonction de celle-ci pour ces séries d'échantillons. Nous décrivons d'abord la stratégie expérimentale, les spectromètres utilisés et les échantillons préparés, avant de discuter des résultats.

### 4.1 Dynamique rapide des TILCs par QENS

Le design moléculaire des monomères de cristaux liquides ioniques que nous avons étudiés est complexe et nous pouvons nous attendre à plusieurs mécanismes de diffusion tels que les mouvements rotationnels et/ou diffusionnels dans ces matériaux. Par exemple :

- la diffusion de toute la molécule,
- la dynamique localisée ou la réorientation des chaînes alkyles,
- la dynamique des contres-ions
- la dynamique confinée ou par sauts des contres-ions

#### 4.1.1 Préparation des échantillons

Les expériences de diffusion des neutrons ont été réalisées au cours d'une campagne de mesure à l'Institut Laue Langevin (Grenoble) et au Paul Scherrer Institut (Villigen - Suisse). Les principes de base de la diffusion neutronique ont été évoqués au chapitre 2 et les détails spécifiques des mesures et des appareils sont présentés ci-dessous. Les expériences de diffusion quasi-élastique des neutrons ont été réalisées dans une gamme de résolution

temporelle située autour de la picoseconde, afin d'accéder aux différents mécanismes de diffusion ou relaxation rapides (permettant d'accéder à la dynamique des chaînes alkyles, et à la diffusion translationnelle de petite molécules par exemple).

Pour cela, on a utilisé un spectromètre à temps de vol (ToF) à une condition de résolution, une seule longueur d'onde incidente typiquement 5 Å. Nous avons ainsi travaillé sur les spectromètres SHARP (spectromètre géré par le LLB implanté à l'ILL) et FOCUS (PSI). Les conditions opératoires et résolutions en énergie choisies sont résumés dans le tableau 4.1.

Table 4.1 – Résolution expérimentale (FWHM) des spectromètres de diffusion quasi-élastique des neutrons.

Spectromètres	$\lambda_{inc}$ (Å)	Résolution ( $\mu\text{eV}$ )	Temps caractéristique (ps)
SHARP	5.1	70	0.1 - 10
FOCUS	6	47	0.1 - 20

Le tableau 4.2 récapitule et classe les différents échantillons, ainsi que les mesures effectuées au cours de la thèse.

Table 4.2 – Liste des échantillons mesurés sur les spectromètres à temps de vol (SHARP et FOCUS)

Échantillon	Températures (K)	SHARP / FOCUS
BS12-SO3-Li	300	·/✓
	400	·/✓
	490	·/✓
	EFWS/IFWS	·/✓ 100 – 490 K
BS12-SO3-H	300	✓/✓
	360	✓/·
	400	✓/✓
	490	·/✓
	EFWS/IFWS	300 – 400 K ✓ / 100- 490 K ✓
BS12-TFSI-Li	300	✓/·
	360	✓/·
	400	✓/·
	EFWS/IFWS	300 – 400 K ✓ / ·
BS12-TFSI-H	300	✓/·
	360	✓/·
	400	✓/·
	EFWS/IFWS	2 – 440 K ✓ / ·

**Préparation et conditionnement des échantillons** La première campagne de mesure sur ces monomères a été effectuée à l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble. Les échantillons mesurés étaient des composés TILCs sulfonés protonés, ainsi que des composés de TILCs TFSI (protoné et lithié). La préparation des cellules mesurées a été réalisée en boîte à gants du laboratoire PHENIX. Tous ces échantillons mesurés ont été synthétisés à Grenoble par les collègues du projet ANR *Move Your Ion*. Le protocole de préparation des cellules est décrit comme suit :

- séchage sous vide, à 80 °C pendant 48 heures.
- transfert en boîte à gants pour conservation

— remplissage et fermeture hermétique des cellules QENS en boîte à gants

Il existe plusieurs types de cellules en aluminium utilisées pour mesurer les spectres QENS, notamment les cellules cylindriques et les cellules plates. Étant donné que nos échantillons sont solides, nous avons utilisé des cellules plates, comme illustré dans l'image 4.1.



Figure 4.1 – Cellule plate en aluminium utilisée pour les mesures QENS sur FOCUS. L'échantillon se trouve au centre de cette cellule.

Pour assurer une distribution uniforme de l'échantillon dans la cellule et éviter toute perte de matière lors des transitions de phase solide-liquide de nos cristaux liquides, nous avons utilisé des pochons d'aluminium pour remplir les cellules. Le choix de l'aluminium est crucial en raison de sa très faible section efficace de diffusion. Dans la zone quasi-élastique il est presque transparent aux neutrons.

Concernant le scellage des cellules contenant les monomères de TILCs de TFSI, nous avons opté pour des joints d'indium.

En revanche, pour les cellules contenant les monomères de TILCs sulfonés mesurés lors de la campagne de mesure de PSI, nous avons utilisé des joints de plomb pour pouvoir effectuer des mesures à plus haute température. Il est important de faire attention au matériau utilisé pour sceller les cellules QENS, notamment lors des mesures en montée de température pour éviter la fusion du joint à l'intérieur de la cellule.

**Présentation des échantillons** Pour nos premières expériences de QENS, nous avons utilisé des monomères de TFSI (protoné et lithié) provenant des travaux d'Agathe Béline, membre du projet ANR.

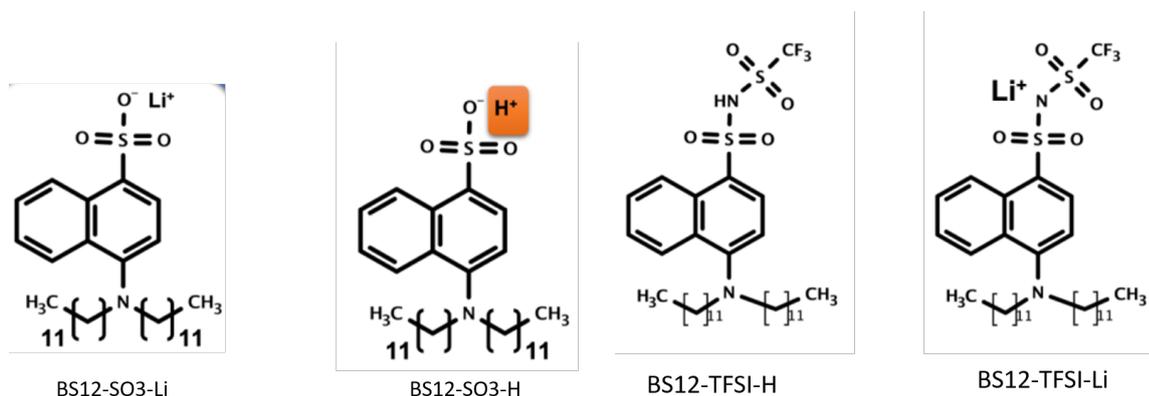


Figure 4.2 – Formules des TILCS.

### 4.1.2 Données brutes

Les données brutes font référence aux spectres quasi-élastiques qui ont été soumis à plusieurs étapes de traitement. Ils ont été regroupés, soustraits du signal de référence provenant de la cellule vide, normalisés et corrigés, notamment pour compenser les effets liés aux mesures par temps de vol.

Il est intéressant de présenter l'évolution des facteurs de structure dynamique en fonction de la température pour différents composés de cristaux liquides ioniques thermotropes, afin de visualiser comment évolue la dynamique au sein de ces systèmes de TILCs.

Les spectres de facteur de structure dynamique  $S(Q, \omega)$  des composés de TILCs ont été mesurés sur deux appareils possédant des résolutions instrumentales proches : SHARP (ILL) et FOCUS (PSI).

Les composés BS12-TFSI-H et BS12-TFSI-Li ont été mesurés sur SHARP (longueur d'onde incidente de  $5.12 \text{ \AA}$ , avec une résolution de  $70 \text{ \mu eV}$ ), à différentes températures (300 K, 400 K et 490 K). Les spectres bruts sont illustrés sur la Figure 4.3.

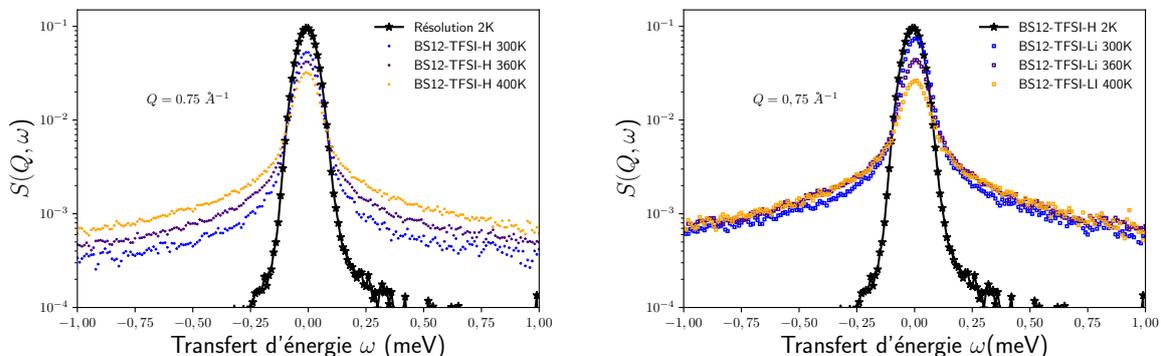


Figure 4.3 – Évolution des spectres  $S(Q, \omega)$  en fonction de la température sur les échantillons de BS12-TFSI-H, BS12-TFSI-Li et la résolution à 2K à la valeur de  $Q = 0,75 \text{ \AA}^{-1}$  réalisés sur le spectromètre SHARP.

Il convient de noter que pour les deux composés, BS12-TFSI-H et BS12-TFSI-Li, la résolution est la même et a été mesurée sur le composé BS12-TFSI-H à 2 K, représentée en noir sur les spectres de la Figure 4.3.

Dans les composés BS12-TFSI-H et BS12-TFSI-Li, les spectres correspondant aux différentes températures présentent tous un signal quasi-élastique.

Cette observation est confirmée sur toute la gamme de  $Q$  couverte par cette expérience à une longueur d'onde de  $\lambda = 5.12 \text{ \AA}$ . Pour faciliter la lisibilité, seuls les spectres correspondant aux températures de 300 K, 360 K et 400 K à  $Q = 0.75 \text{ \AA}^{-1}$  sont représentés sur la Figure 4.3. Les spectres sont tracés uniquement dans la plage restreinte des transferts d'énergie quasi-élastiques, allant de  $-1$  à  $1 \text{ meV}$ .

On observe clairement l'évolution du signal avec la température dans les composés BS12-TFSI-H et BS12-TFSI-Li :

- Une augmentation de la largeur quasi-élastique, ce qui correspond à une accélération des processus dynamiques (pour les protons).
- Une diminution de l'intensité élastique, indiquant une ou plusieurs activations de dynamique dans ces matériaux

Les deux matériaux, BS12-TFSI-H et BS12-TFSI-Li, se différencient uniquement par leur contre-ion respectif,  $\text{H}^+$  et  $\text{Li}^+$ . Il sera intéressant de les comparer pour examiner leur influence respective sur la dynamique de ces cristaux liquides ioniques.

### 4.1.2.1 Normalisation

Les échantillons n'ont pas tous exactement la même masse. Donc pour mieux les comparer, on devra les normaliser par leur masse. Comme l'intégrale des spectres est proportionnelle à la masse totale de l'échantillon dans la cellule mesurée, on divisera le signal à chaque température par son intégrale sur les coordonnées  $Q$  et  $\omega$ . Cela permet également de rectifier toute perte de signal lié à une diminution de la quantité d'échantillon dans le faisceau (pouvant survenir par exemple avec l'augmentation de la température et l'accumulation de l'échantillon au fond de la cellule).

### 4.1.2.2 Évolution en fonction de la température des TILCs TFSI

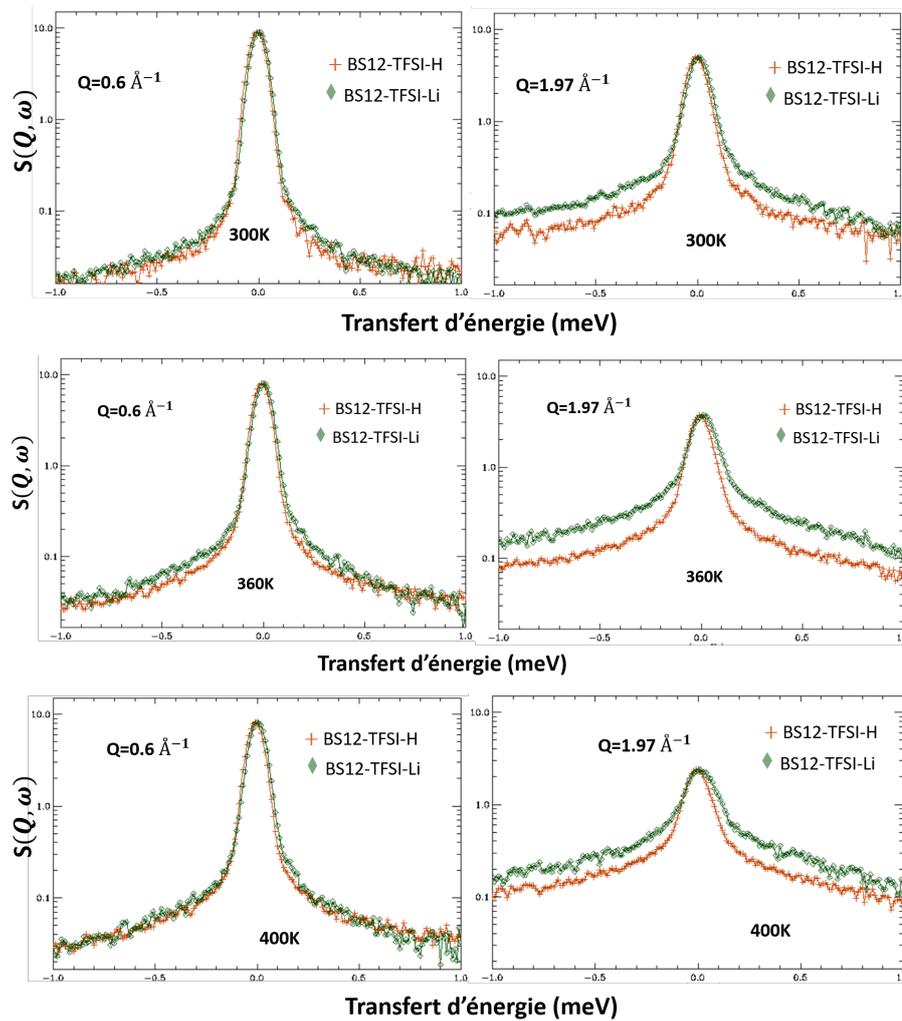


Figure 4.4 – Les spectres quasi-élastiques du BS12-TFSI-H comparés à BS12-TFSI-Li à différents valeurs de  $Q$  ( $Q = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$  et  $1.97 \text{ \AA}^{-1}$ ) aux températures respectives 300K, 360k et 400K. Ces spectres sont normalisés à la masse d'échantillon.

L'évolution du signal en fonction de la température des facteurs de structures dynamiques de ces deux matériaux sont présentés dans la figure 4.4. Sur cette figure nous avons représenté les  $S(Q, \omega)$  normalisés à petite valeur et grande valeur du vecteur de diffusion  $Q$  aux trois températures suivantes 300 K, 360 K et 400 K.

Aux petites valeurs de  $Q$ , les spectres des matériaux contenant le  $\text{Li}^+$  et le  $\text{H}^+$  sont similaires. En revanche, aux grandes valeurs de  $Q$ , les signaux provenant de l'échantillon

contenant le contre-ion  $\text{Li}^+$  présentent un élargissement plus important et des intensités quasi-élastiques plus élevées que ceux observés dans les signaux de l'échantillon contenant le proton.

#### 4.1.2.3 Évolution en fonction de la température des spectres sulfonés

Les spectres quasi-élastiques des composés BS12-SO<sub>3</sub>-Li et BS12-SO<sub>3</sub>-H mesurés par l'expérience aussi de temps vol aux différentes températures (300 K, 400 K et 490 K) à  $Q = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$  sur le spectromètre FOCUS (PSI) sont représentés sur la Figure 4.5.

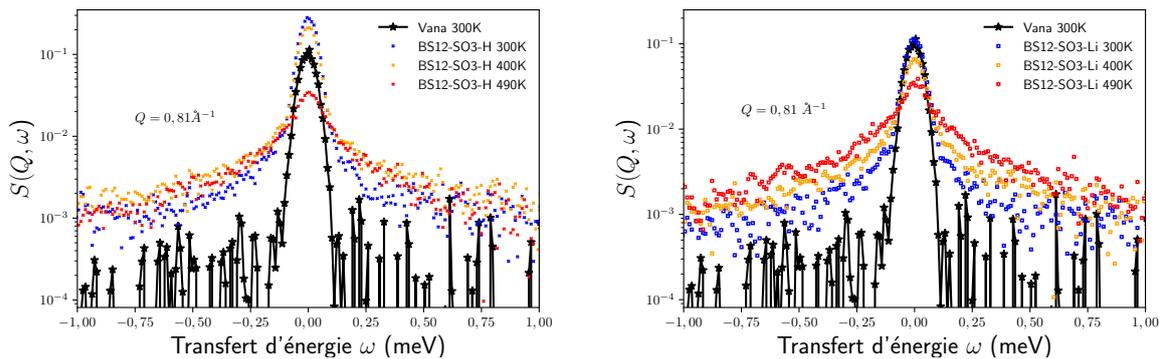


Figure 4.5 – Évolution des spectres  $S(Q, \omega)$  en fonction de la température à la valeur de  $Q = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$  obtenus sur le spectromètre FOCUS. La résolution en noir a été mesurée avec un vanadium à 300K.

On observe clairement sur l'ensemble des spectres, un signal quasi élastique à cette échelle de mesure. Les spectres sont très similaires à ceux mesurés sur chaque échantillon monomère. Cela indique l'existence des différents mouvements que peuvent avoir au sein des TILCs aux mêmes échelles de temps (de l'ordre de la quelques de picosecondes). Le signal quasi élastique évolue avec la température : l'intensité quasi-élastique et la largeur augmentent avec la température, cela peut s'expliquer par une accélération de la dynamique des chaînes latérales dans le composés, la dynamique de toute la molécule ou des mécanismes diffusifs tels que la diffusion localisée des chaînes alkyles, la diffusion par saut des contres ions, etc... La représentation des spectres QENS à une valeur de  $Q$  donnée, ne nous permettra pas de déterminer un processus de dynamique. Nous présenterons en détails dans ce chapitre comment caractériser les processus de dynamique au sein des TILCs.

**Comparaison des spectres BS12-SO<sub>3</sub>-H et BS12-SO<sub>3</sub>-Li** Les spectres bruts des cristaux liquides ioniques sulfonés protonés et lithiés (à différentes températures) sont représentés sur la Figure 4.6 pour deux valeurs de  $Q$  ( $Q = 0.43 \text{ \AA}^{-1}$  et  $Q = 1.79 \text{ \AA}^{-1}$ ). Les spectres sont normalisés de la même manière que celle décrite précédemment pour les composés de TILCs de TFSI.

Aux petites valeurs de  $Q$ , les spectres normalisés des composés SO<sub>3</sub> protoné et lithié sont similaires aux températures (300 K, 400 K et 490 K). En revanche, aux très grandes valeurs de  $Q$ , les spectres sulfonés protonés sont considérablement élargis lorsque la température augmente (300 K et 400 K). À 490 K, on observe une disparition de l'intensité élastique sur ces spectres, ce qui indique la signature d'un processus purement diffusif : tous les spectres sulfonés (proton et lithié) aux très grandes valeurs de  $Q$  présentent des

caractéristiques de liquides. Cela confirme également que les matériaux sulfonés sont à l'état liquide à 490 K. Ainsi, on peut s'attendre à une nature de dynamique différente entre ces deux matériaux sulfonés.

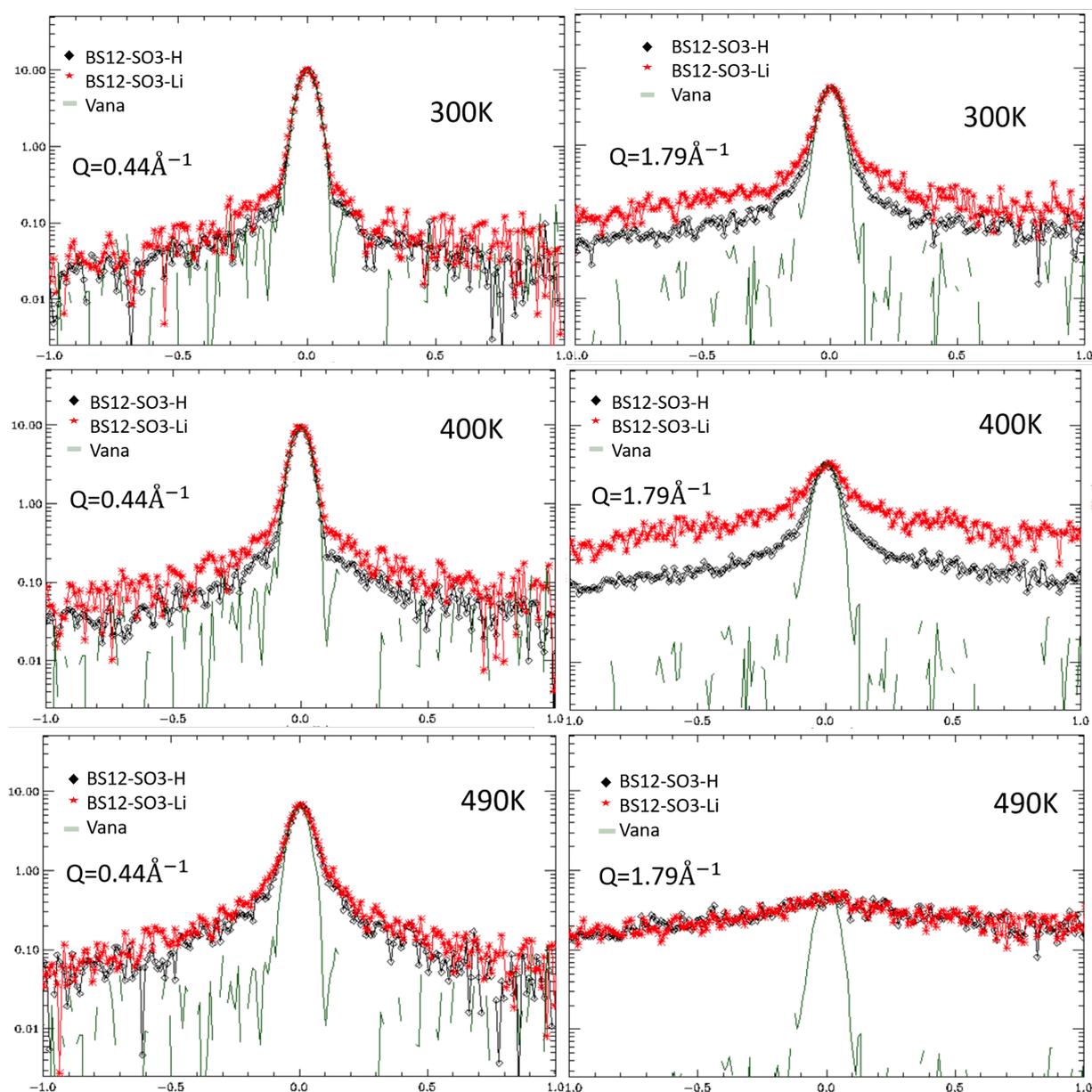


Figure 4.6 – Spectre quasi-élastique typique mesuré sur le spectromètre FOCUS (BS12-SO3-H et BS12-SO3-Li à 300 K, 400 K, 490 K) représentés à  $Q = 0.44 \text{ \AA}^{-1}$  et  $Q = 1.79 \text{ \AA}^{-1}$ . Chaque spectre est normalisé à l'intensité maximum du spectre du Vanadium (en vert).

#### 4.1.2.4 Comparaison des spectres $\text{SO}_3$ et TFSI

Cette comparaison a été effectuée uniquement sur chacun de ces types de TILCs protonés, car lors de cette mesure, seule la version sulfonée protonée a été mesurée sur le même spectromètre.

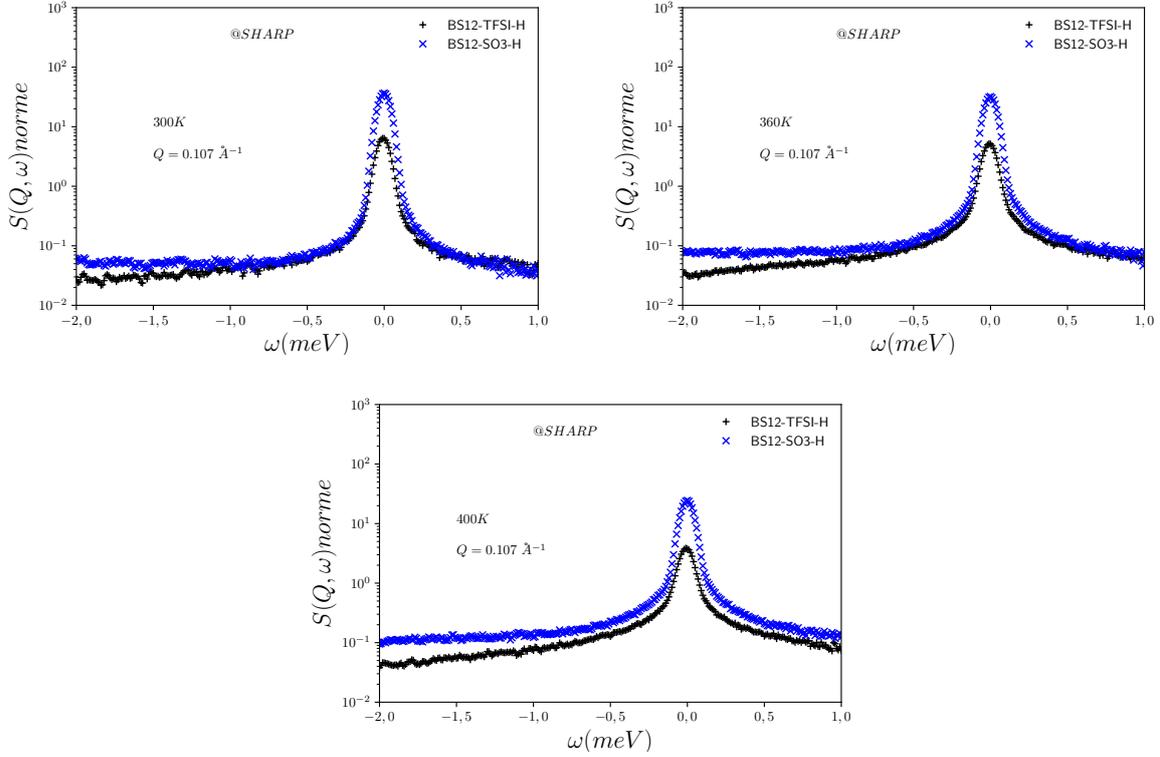


Figure 4.7 – Les spectres quasi-élastiques du BS12-TFSI-H comparés à BS12-SO3-H à  $Q = 0.107 \text{ \AA}^{-1}$  aux températures respectives 300 K, 360 K et 400 K. Ces spectres sont normalisés à la masse d'échantillon.

Sur la Figure 4.7, nous présentons les  $S(Q, \omega)$  normés obtenues pour les deux échantillons à trois températures significatives (300 K, 360 K et 400 K) à  $Q = 1,07 \text{ \AA}^{-1}$ . On observe une diminution de l'intensité élastique et un élargissement des ailes quasi-élastiques avec l'augmentation de la température. De plus, on remarque que le composé TFSI protoné présente des spectres plus larges à chaque température et une intensité élastique plus faible que dans la version de  $\text{SO}_3$ .

### 4.1.3 Analyse en température des TILCs (EFWS, IFWS et MSD)

#### 4.1.3.1 EFWS/IFWS TFSI-H & Li

Les intensités élastiques et inélastiques sont déterminées en intégrant le  $S(Q, \omega)$  sur leurs zones de transfert d'énergie choisies (table 4.3) et sont normalisées par l'intégrale du signal à chaque température comme décrit précédemment.

Les deux zones (proche de l'élastique et loin de l'élastique) sont bien distinctes et permettent de sélectionner les mouvements très rapides ( $> 2 \text{ meV}$ , temps 0.2 ps, en bleu) et plus lents ( $-0.1 \text{ meV}$ , 1 ps en orange).

Table 4.3 – Zones de transfert d'énergie choisi dans les spectres  $S(Q, \omega)$  des monomères de TFSI mesurés sur le spectromètre SHARP.

Échantillon	$T$ (K)	EFWS ( $\mu\text{eV}$ )	IFWS large (meV)	IFWS étroite (meV)
TFSI-Li	300 - 400	$\pm 35$	-4 ; -2	-0.2 ; -0.1
TFSI-H	2 - 440	$\pm 35$	-4 ; -2	-0.2 ; -0.1

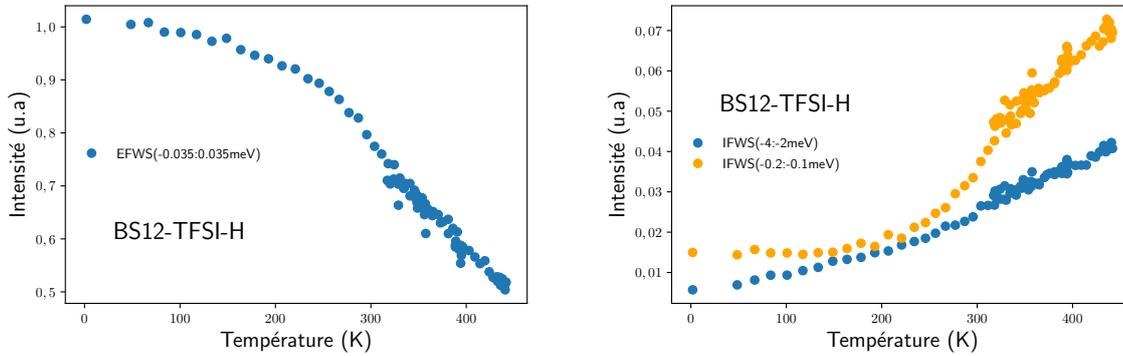


Figure 4.8 – EFWS normalisés à 1 et IFWS (bleue et jaune) de BS-12-TFSI-H de 2 à 440 K.

**Comparaison TFSI-H et Li** Les scans élastiques et inélastiques sur les deux échantillons de TFSI ont été effectués en chauffant de 2 K à 440 K pour le monomère de TFSI protoné, et de 300 K à 400 K pour le monomère de TFSI lithié avec une rampe de 1.5 K par minute. Les temps d'acquisition étaient de 2 minutes par mesure. La figure représentant les spectres IFWS a été obtenue sur une variation d'énergie de 100  $\mu\text{eV}$ . La Figure 4.9 présente les résultats des EFWS/IFWS moyennés sur toutes les valeurs de  $Q$ . Une comparaison entre les composés de TFSI protoné et lithié est illustrée sur cette même figure.

Sur la table 4.3, les intensités sont bruitées à plus haute température à cause d'une erreur de manipulation du cryostat. On observe néanmoins que L'IFWS étroite s'active à 200 K et s'accélère jusqu'à 300 K, puis on observe un saut brusque à 300 K. L'IFWS Large (dynamique très rapide), par contre, augmente progressivement avec la température pour le composé BS12-TFSI-H, sans aucune rupture due à une température critique déclenchant un mouvement additionnel (courbe bleue sur la Figure 4.8).

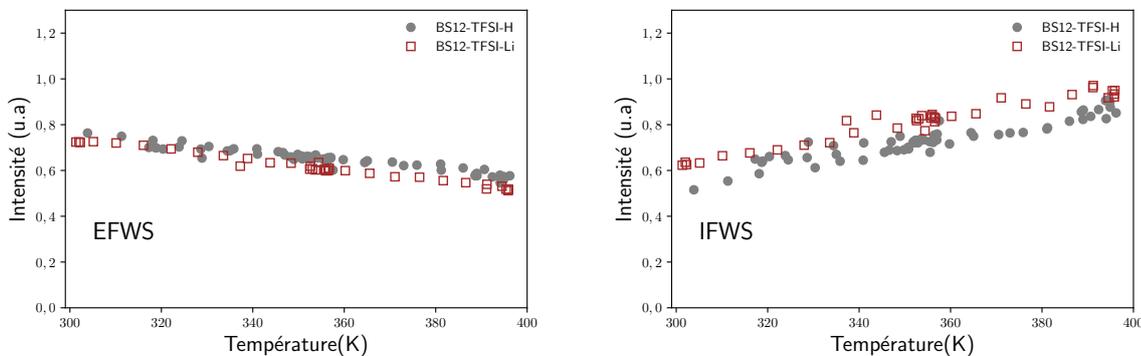


Figure 4.9 – IFWS et EFWS de BS-12-TFSI-H (gris) et BS-12-TFSI-Li (marron) sur la gamme en température de 300K à 400K.

Ces deux courbes sont comparées dans la plage de température de 300 à 400 K, car aucune autre mesure en dehors de cette gamme n'a été effectuée pour le composé BS12-TFSI-

Li. Pour les deux composés, BS12-TFSI-H et BS12-TFSI-Li, on observe une diminution continue des intensités élastiques et une augmentation continue des intensités inélastiques entre 300 K et 400 K, dans les régions élastique (EFWS) et inélastique (IFWS).

Aucune rupture de pente significative n'a été observée sur ces deux matériaux, indiquant qu'aucun changement majeur dans les processus dynamiques ou de phase n'a eu lieu. Cette observation suggère plutôt une accélération continue de la dynamique dans cette plage de température. Les comportements des deux matériaux sont qualitativement similaires.

#### 4.1.3.2 EFWS et IFWS des TILCs sulfonés H et Li

Les intensités élastiques et inélastiques mesurées sur les échantillons BS12-SO3-H et BS12-SO3-Li sont analysées selon la même stratégie en fonction de la température que celles obtenues pour BS12-TFSI-H et BS12-TFSI-Li.

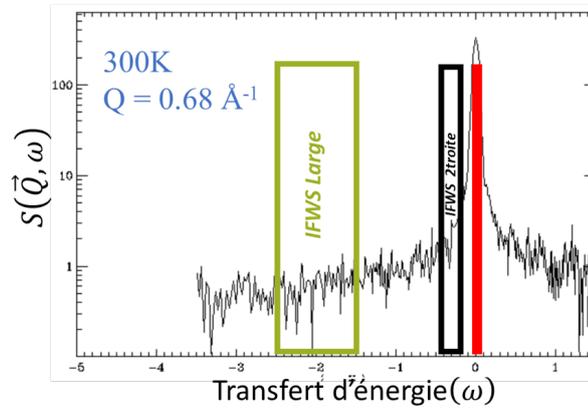


Figure 4.10 – Spectre quasi élastique à 300 K à la valeur de  $Q = 0.68 \text{ \AA}^{-1}$  avec les différents transferts d'énergie EFWS (en rouge) et IFWS (en noir proche du zone élastique et en vert très loin de la zone élastique) choisis dans les systèmes de TILCs sulfonés.

Table 4.4 – Zones de transfert d'énergie choisi dans les spectres  $S(Q, \omega)$  des monomères sulfonés sur le spectromètre FOCUS.

Échantillon	$T$ (K)	EFWS ( $\mu\text{eV}$ )	IFWS large (meV)	IFWS étroite (meV)
SO3-Li	100 - 490	$\pm 23.5$	-2, 5 ; -1, 5	-0.15 ; -0.05
SO3-H	100 - 490	$\pm 23.5$	-2, 5 ; -1, 5	-0.15 ; -0.05

Pour les scans élastiques (EFWS) effectués sur les échantillons BS12-SO3-H et BS12-SO3-Li, l'intervalle de transfert d'énergie choisi est pris dans la zone de résolution de l'appareil, dont la largeur totale à mi-hauteur est de 47  $\mu\text{eV}$ .

En revanche, pour les scans inélastiques (IFWS) qui ont été réalisés, deux transferts d'énergie différents ont été utilisés :  $\Delta E = 0.1 \text{ meV}$  (dans la région de l'élargissement quasi-élastique très proche du pic élastique) et  $\Delta E = 1 \text{ meV}$  (dans la région de l'élargissement quasi-élastique très éloignée du pic élastique) (Table 4.4). Les choix de ces intervalles diffèrent en raison des résolutions différentes des appareils.

Il est également à noter que pour les échantillons sulfonés, les mesures n'ont pas été effectuées sur la même gamme de température en raison de contraintes de temps pour effectuer toutes les mesures prévues.

Les monomères de TILCs sulfonés BS12-SO<sub>3</sub>-Li et BS12-SO<sub>3</sub>-H ont été mesuré au PSI sur le spectromètre FOCUS. Sur la Figure 4.11, nous avons représenté les EFWS/IFWS moyennés sur tous les  $Q$  mesurés sur le spectromètre FOCUS. L'échantillon est d'abord refroidi de l'ambiante à 100 K (en vert sur la Figure 4.11), puis en chauffant à partir de 100 K jusqu'à 490 K avec une rampe en température de 2 K par minute (en rouge sur la Figure 4.11, avec des temps d'acquisition de 2 minutes par point). Enfin le refroidissement final (en bleu sur la Figure 4.11)) se fait avec de la même vitesse, de 490 K à 100 K sur le BS12-SO<sub>3</sub>-H et de 490 K à 300 K sur le BS12-SO<sub>3</sub>-Li.

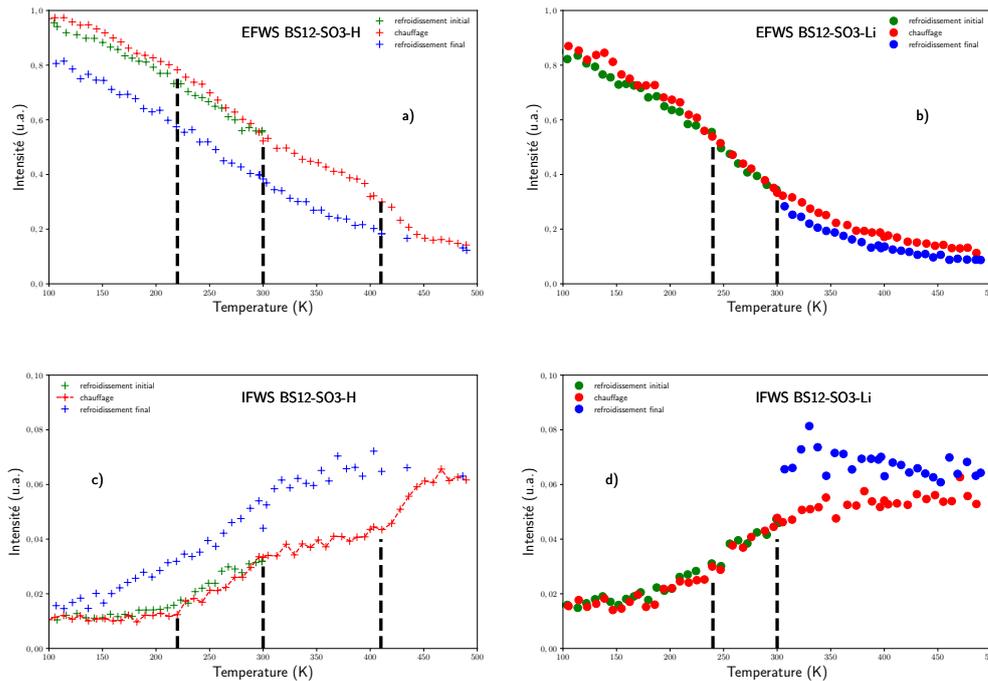


Figure 4.11 – EFWS (a et b) et IFWS (c et d) de l'échantillon BS12-SO<sub>3</sub>-H et BS12-SO<sub>3</sub>-Li en fonction de la température.

L'intensité du pic élastique décroît lorsque la température augmente à cause de l'activation thermique des mouvements de vibration et de diffusion. L'activation, à une température donnée, d'une dynamique particulière dans le matériau étudié se traduit par un changement de pente de l'intensité élastique. Une diminution continue de l'EFWS est mise en évidence dès 100 K. Des ruptures de pentes sont observées vers les 200 K à la fois sur les spectres EFWS et IFWS sur ces deux matériaux représentés. Ces températures d'activation considérées sont prises au cours de la montée en température représentée en rouge. Cette rupture de pente correspond à une activation de dynamique due à la mobilité des atomes dans l'échantillon. En plus sur le BS12-SO<sub>3</sub>-H, une rupture de pente est présente à 410 K et elle correspond à la transition de phase qui a été observé aussi sur les mesures de DSC. Ce saut brusque est la signature d'un changement de comportement dynamique rapide associé au passage de l'état cristallin du BS12-SO<sub>3</sub>-H à l'état liquide qui s'accompagne donc d'une brusque augmentation du nombre d'espèces mobiles. Cette transition n'est pas observée sur le BS12-SO<sub>3</sub>-Li. Cette activation de dynamique peut être due à une accélération d'un type de mouvement d'un groupe dans la molécule ou du mouvement de toute la molécule. On observe un décalage entre les mesures au cours du chauffage (en rouge) et du refroidissement final (en bleu). Ceci peut être attribué à la non réversibilité du matériau car leurs états initiaux sont différents de leurs états finaux : à la

fin de l'expérience, nous observons que l'échantillon BS12-SO3-H est liquide à 300K alors que c'était une poudre collante avant de l'avoir chauffé. Et le BS12-SO3-Li est devenu huileux à la fin de l'expérience comme le montre l'image 4.12.

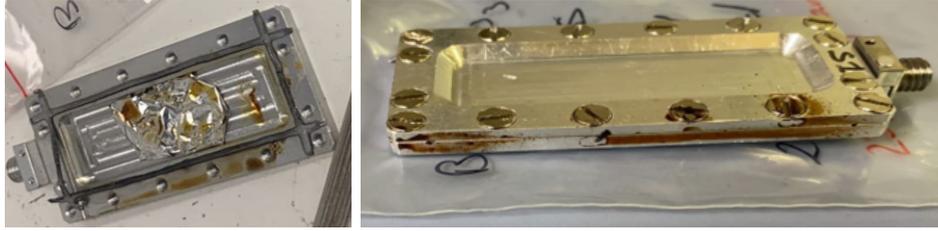


Figure 4.12 – Les cellules contenant les échantillons BS12-SO3-Li et H après l'expérience. BS12-SO3-Li avec texture huileux et BS12-SO3-H celle de l'image dont l'échantillon a coulé sur les bords

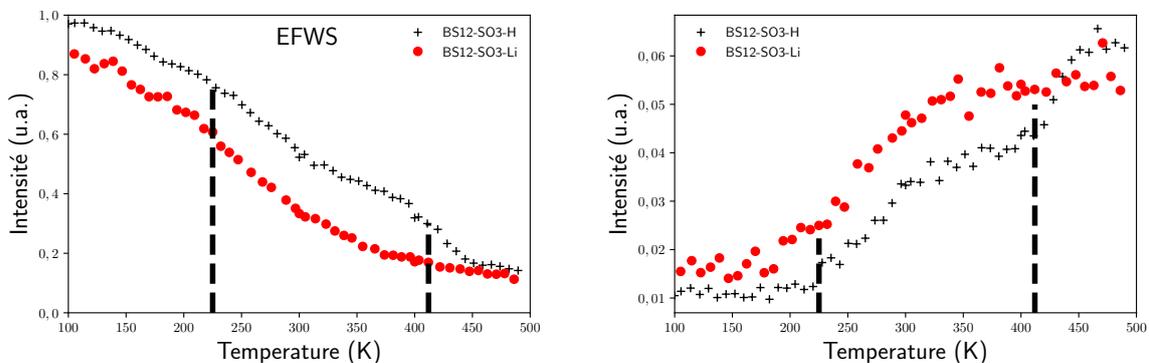


Figure 4.13 – Évolution des intensités élastique (gauche) et inélastique (droite) de BS12-SO3-H en noir et BS12-SO3-Li en rouge au cours de la montée en température.

De 100 à 200 K, l'IFWS dans ces deux matériaux présente un plateau. Puis à partir de 200 K, on observe une augmentation continue de l'intensité inélastique. Ce type de comportement est observé quand une partie des atomes commence à être mobiles dans le matériau. Comme le montre sur la figure 4.13 les deux matériaux BS12-SO3-H et BS12-SO3-Li présentent des comportements similaires de 100 K à environ de 400 K. Le matériau BS12-SO3-H présente une transition dynamique supplémentaire vers 415 K.

#### 4.1.3.3 Déplacements quadratiques moyens (MSD) des TILCs sulfonés

Les déplacements carrés moyens sont déterminés à partir des variations du logarithme de l'intensité élastique en fonction de  $Q^2$  (voir chap. 2, § 2.1.4.2, page 42).

Lorsque la température dépasse environ 250 K, nous remarquons l'apparition d'une double pente sur toute la gamme angulaire mais seulement ici l'ajustement d'une seule pente est illustrée dans la Figure 4.14. Zorn a montré que dans le cas de mouvements diffusifs, l'intensité à  $\omega = 0$  n'évolue pas de manière linéaire avec  $Q$  [111]. En première approximation pour une approche qualitative, il est possible d'ajuster l'intensité élastique pour les petites valeurs de  $Q$  (plus sensible aux mouvements diffusifs) et aux grandes valeurs de  $Q$  (plus sensible aux mouvements localisés et vibratoires) [223].

Les ajustements de la pente de l'intensité en fonction de  $Q^2$  sont reportées dans la figure 4.15.

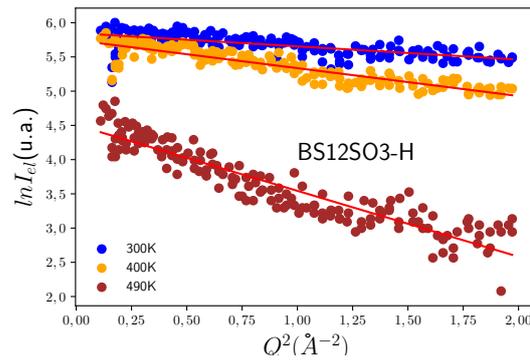


Figure 4.14 – Exemple d’ajustement de MSD sur l’intervalle  $[0.1,2] \text{ \AA}^{-2}$  dans le composé BS12-SO3-H aux températures 300 K, 400 K et 490 K ou l’acquisition des données dure plus longtemps.

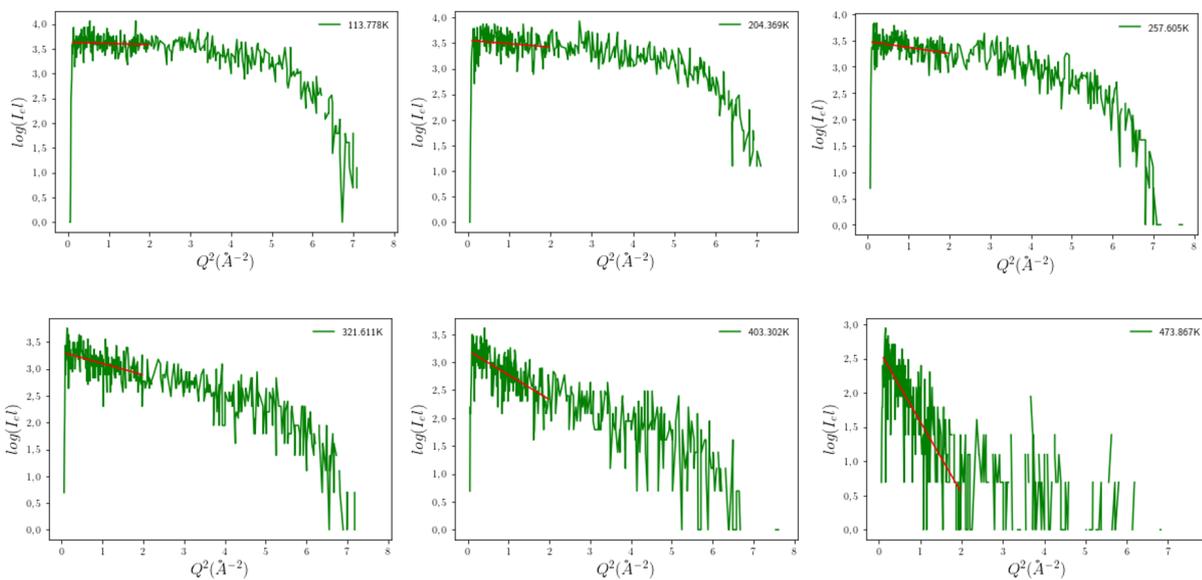


Figure 4.15 – Exemple d’ajustement de MSD sur l’intervalle  $[0.1;2] \text{ \AA}^{-2}$  dans le composé BS12-SO3-H avec l’évolution de la température au cours de la montée. Le fit est présenté en rouge. Ces figures sont obtenues avec des données dont les acquisitions sont très rapides.

Le MSD est obtenu en ajustant la pente sur l’intervalle  $Q^2$  appartenant à  $[0.1,2] \text{ \AA}^{-2}$ . Les résultats sont représentés sur la Figure 4.16 pour BS12-SO3 H et Li.

En comparant le MSD de ces deux matériaux, on peut en déduire que :

- La dynamique est plus importante dans l’échantillon lithié que dans le composé protoné de 250 K à 410 K
- Les tendances semblent différentes : le monomère lithié présente une activation continue de 250 K à 490 K tandis que la version protonée semble présenter une activation plus modérée jusqu’à 410 K et plus franche ensuite.

Ces observations sont cohérentes avec celles faites pour les EFWS et IFWS.

Les MSD mesurés sur SHARP (Figure 4.16 à droite) sont plus difficiles à analyser car ils n’ont pas tous été mesurés et l’ont été sur une plage plus restreinte de température pour certains. Les ajustements pour déterminer les MSD des monomères mesurés sur SHARP sont reportés dans la figure 4.17.

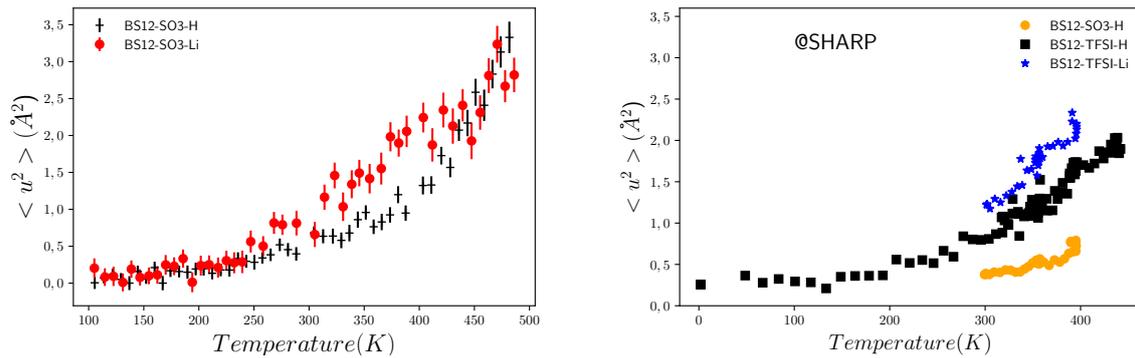


Figure 4.16 – Variation des déplacements quadratiques moyens avec la température sur les composés monomères protonés et lithiés des versions TFSI et SO<sub>3</sub> mesurés sur SHARP et SO<sub>3</sub> mesurés sur FOCUS (celle de gauche).

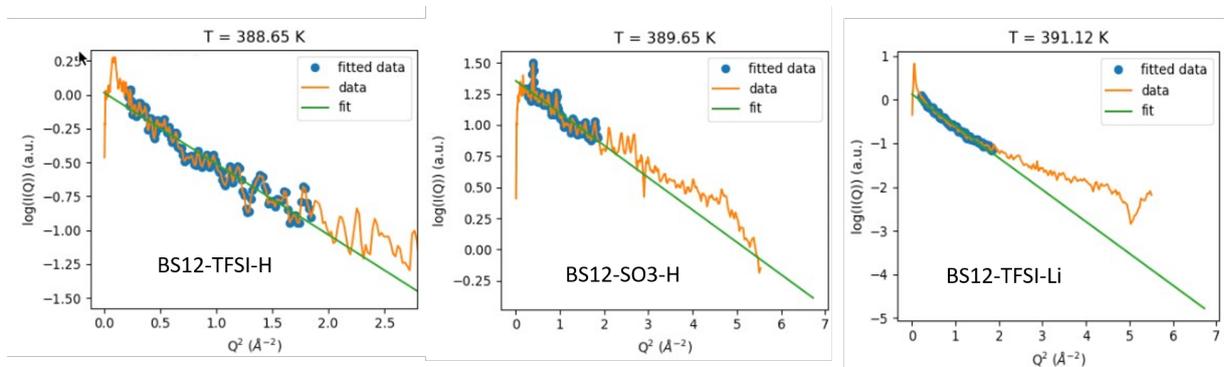


Figure 4.17 – Voici des exemples d’ajustement de pente msd à une température donnée de chaque composé monomère des versions TFSI et SO<sub>3</sub> mesurés sur SHARP.

#### 4.1.3.4 Comparaison SO<sub>3</sub> vs TFSI

Les scans élastiques (EFWS) et inélastiques (IFWS) des monomères sulfonés et des TFSI protonés sont illustrés dans la figure 4.18, couvrant une vaste plage de températures, de 2 K à 440 K pour le monomère TFSI protoné et de 300 K à 400 K seulement pour le monomère sulfoné et le monomère TFSI lithié. Toutes ces intensités (EFWS et IFWS) sont obtenues au cours de la première montée en température.

Comme les plages de températures sont différentes, il est délicat de comparer ces données. Toutefois, il semblerait que la dynamique s’active à plus basse température pour le composé TFSI-H avec une température de transition dynamique vers 300K contre une potentielle transition vers 400 K. Des mesures complémentaires à plus haute température permettrait de le confirmer.

Malheureusement, nous avons pas pu faire des mesures sur les quatre composés TILCs sur un même appareil pour pouvoir les comparer.

#### 4.1.4 Susceptibilité Dynamique

La susceptibilité dynamique,  $\chi''(Q, \omega)$ , permet une représentation des données pouvant mettre en avant différentes contributions dynamiques, et d’orienter la stratégie d’ajustement des données (nombre de composantes, appréciation de la nature des mouvements). On obtient  $\chi''(Q, \omega)$  en divisant le facteur de structure dynamique par le facteur de po-

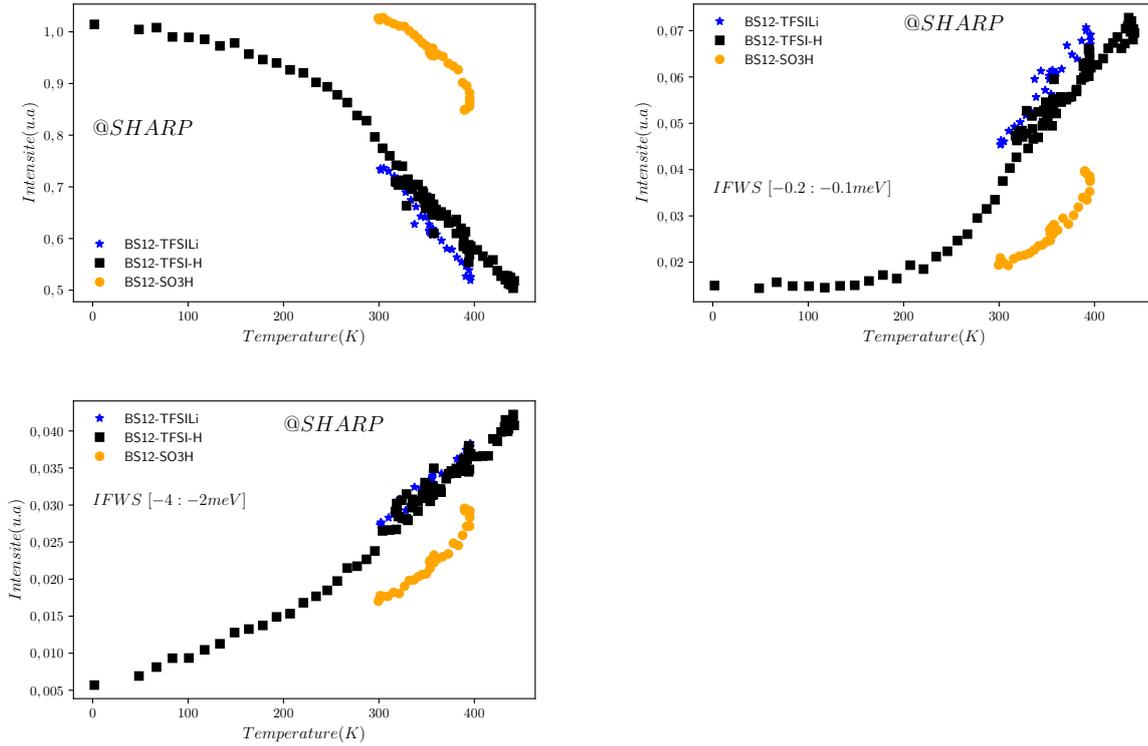


Figure 4.18 – Évolution des intensités élastiques et inélastiques des monomères sulfonés et des TFSI au cours de la montée en température mesurées sur SHARP aux différentes gamme de température. Les intensités sont normalisées par l'intégrale sur l'énergie.

pulation de Bose :

$$\chi''(Q, \omega) = \frac{S(Q, \omega)}{\eta_B(\omega, T)} \quad (4.1)$$

où  $\eta_B(\omega, T)$  est le facteur de population de Bose qui s'écrit :

$$\eta_B(\omega, T) = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} \quad (4.2)$$

Dans les systèmes où différents types de mouvements coexistent, le spectre quasi-élastique est le résultat d'une superposition de plusieurs lorentziennes (convolution ou somme). Chacune de ces lorentziennes correspond à un type spécifique de déplacements moléculaires, tels que la diffusion translationnelle, les rotations, les réorientations, les mouvements confinés, etc... Les caractéristiques de ces lorentziennes, c'est-à-dire les variations de leur largeur et de leur intensité en fonction de  $Q$ , dépendent de la nature des déplacements moléculaires présents dans le système. Ainsi, l'analyse du spectre quasi-élastique permet d'obtenir des informations sur les différents modes de mouvement qui se produisent dans le matériau étudié.

L'identification de plusieurs processus de relaxation/diffusion peut être réalisée en représentant les spectres quasi-élastiques en termes de susceptibilité dynamique [224]. En effet, dans cette représentation, les lorentziennes de largeur  $\Gamma$  se manifestent par des pics centrés à  $\omega \simeq \Gamma$ .

Nous avons généré les spectres de susceptibilité dynamique des TILCs de TFSI protonés et lithiés à 300 K, 360 K et 400 K, représentés sur la Figure 4.19. Entre 300 K et

360 K, nous observons deux bandes d'excitations très similaires dans les TILCs de TFSI, tant en termes de position que de comportement. Premièrement, un pic se situe dans la plage de [50-80]  $\mu\text{eV}$ . Il est difficile d'estimer si ce pic est légèrement dispersif en vecteur de diffusion  $Q$  ou non. Il semble le devenir aux plus hautes températures.

De plus, à des transferts d'énergie plus importants, un autre type de processus se manifeste, centré autour de 2 meV. Ce pic pourrait provenir des mouvements de rotation des chaînes alkyles. Un autre pic vers 5 meV est observé correspond à des mouvements encore plus rapides et nous ne nous y intéresserons pas.

À 400 K, nous remarquons une disparité de comportement entre les spectres de susceptibilité dynamique du composé BS12-TFSI-Li et celui de BS12-TFSI-H : le caractère diffusif de la composante étroite semble plus marqué pour BS12-TFSI-Li.

Pour les monomères sulfonés les mêmes types d'observations sont faites (Figure 4.21) : on observe 2 composantes avec la composante étroite montrant un caractère localisé à 300 K et clairement diffusif à 490 K.

En résumé, l'analyse des spectres met en évidence l'existence de deux types de processus distincts pour tous les monomères. Cette analyse reste qualitative est permet simplement de faire une estimation du nombre de composantes que nous allons utiliser pour ajuster les facteurs de structure dynamique.

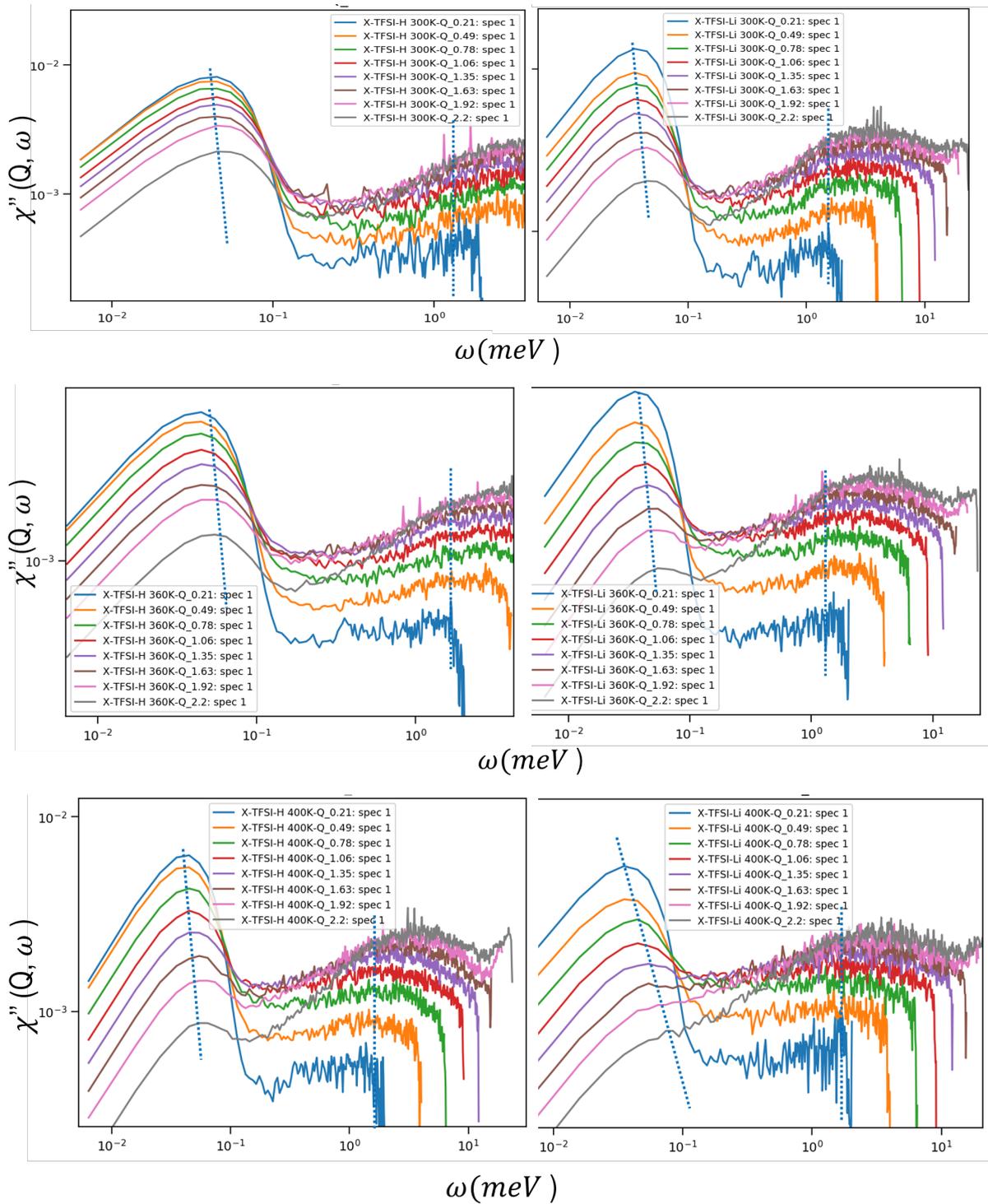


Figure 4.19 – Évolution de la susceptibilité dynamique de  $\chi''(Q, \omega)$  à différentes valeurs de  $Q$  des TILCs de système de TFSI en fonction du transfert d'énergie à différentes températures (300 K, 360 K, 400 K). Les lignes pointillées indiquent la largeur des différentes composantes dynamiques observées.

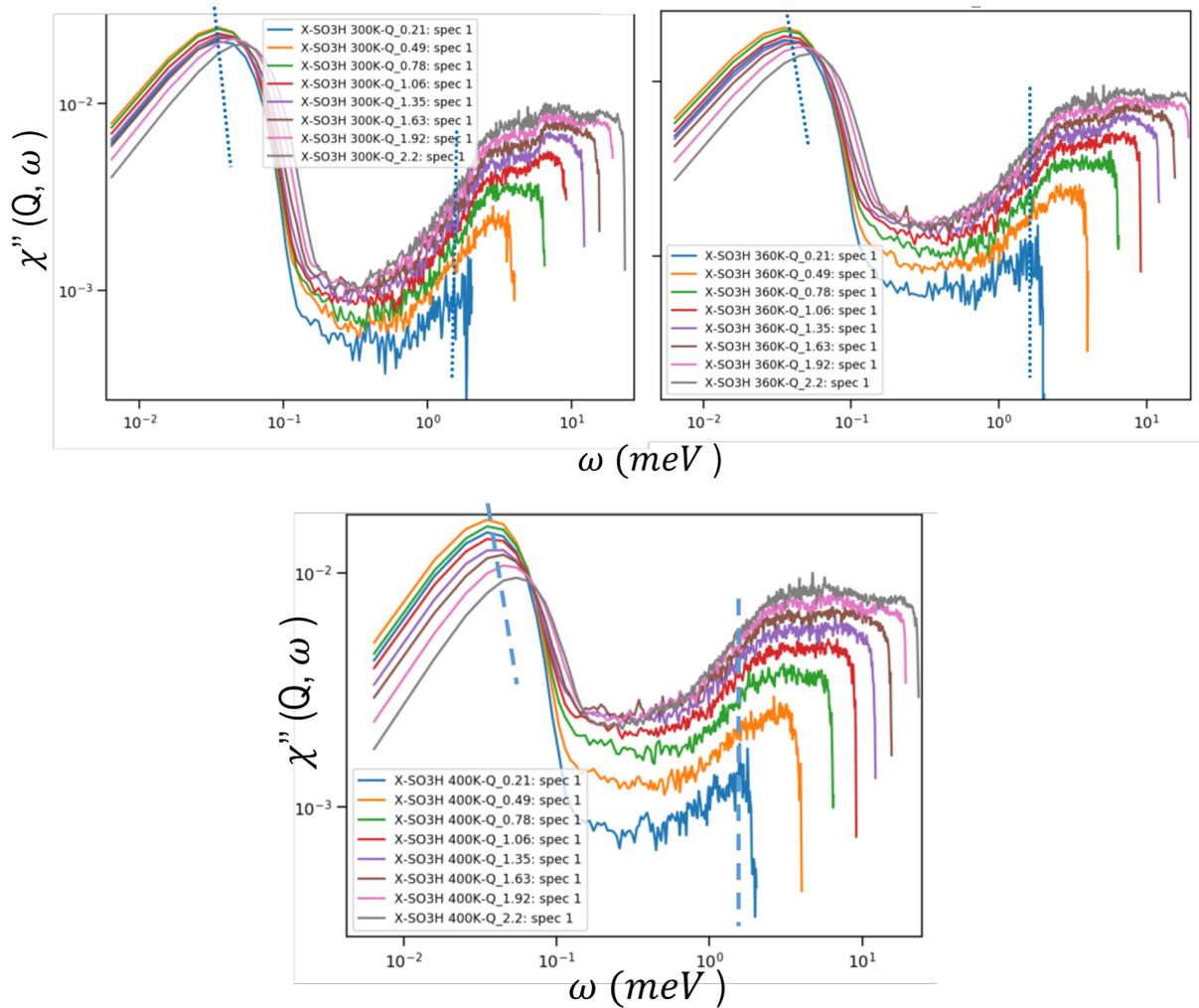


Figure 4.20 – Évolution de la susceptibilité dynamique de  $\chi''(Q, \omega)$  à différentes valeurs de  $Q$  des TILCs sulfonés en fonction du transfert d'énergie à différentes températures (300 K, 400 Ket 400 K) mesurées sur SHARP (300 K, 360 Ket 400 K).

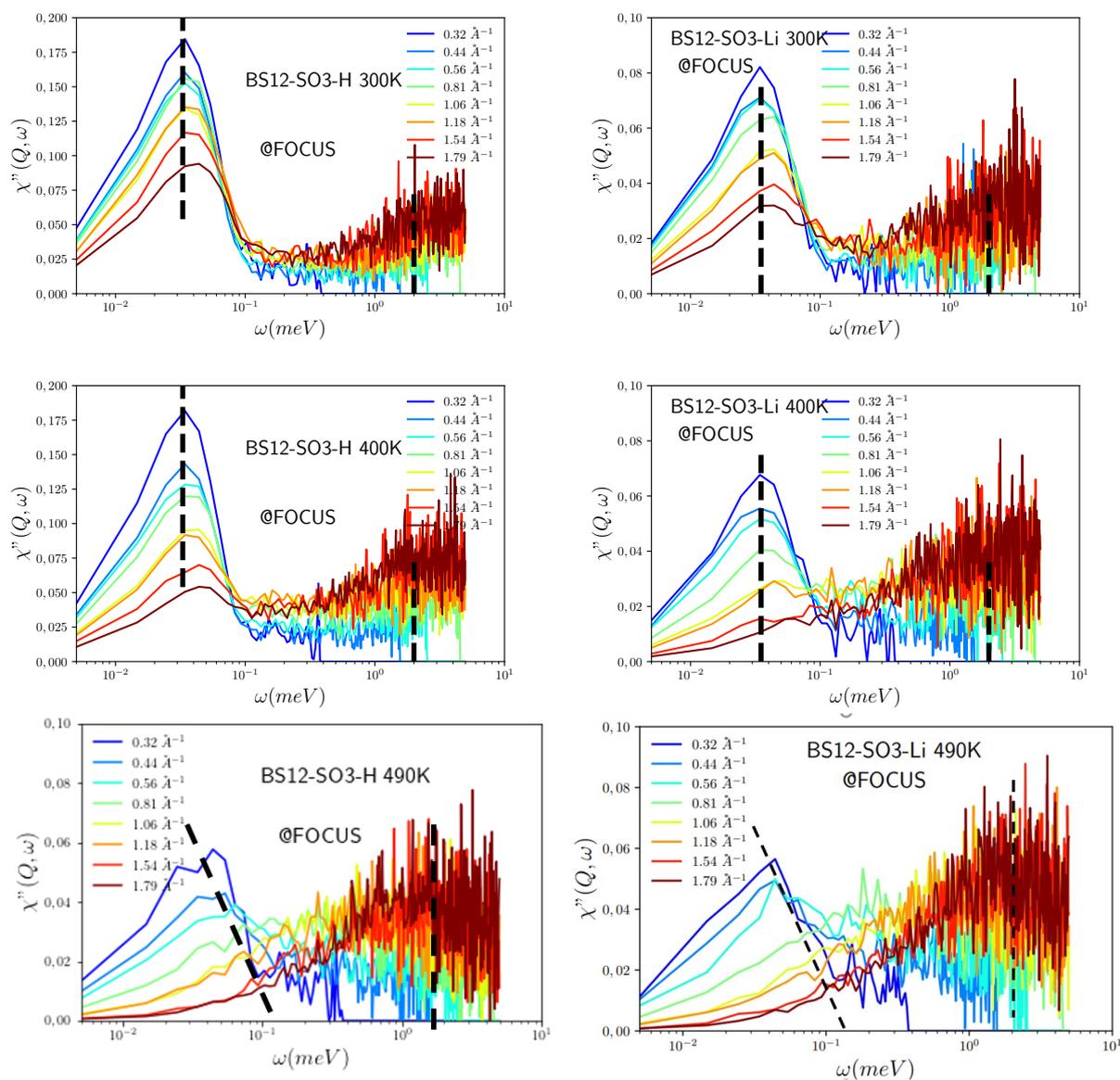


Figure 4.21 – Évolution de la susceptibilité dynamique de  $\chi''(Q, \omega)$  à différentes valeurs de  $Q$  des TILCs sulfonés en fonction du transfert d'énergie à différentes températures (300 K, 400 K et 490 K) mesurées sur FOCUS (300 K, 360 K et 400 K).

## 4.1.5 Ajustement des spectres QENS

### 4.1.5.1 Méthode d'ajustement

Dans tous les échantillons monomères de TILCs que nous avons étudiés, la stratégie d'ajustement est la même. Le signal quasi-élastique observé sur les spectres obtenus des spectromètres SHARP et FOCUS ont une forme lorentzienne à toutes les températures et gamme de vecteur de diffusion  $Q$ .

Le signal quasi-élastique dans les matériaux sulfonés et de TFSI varie en largeur et en intensité en fonction de  $Q$  comme le montre les Figures 4.22 et 4.23.

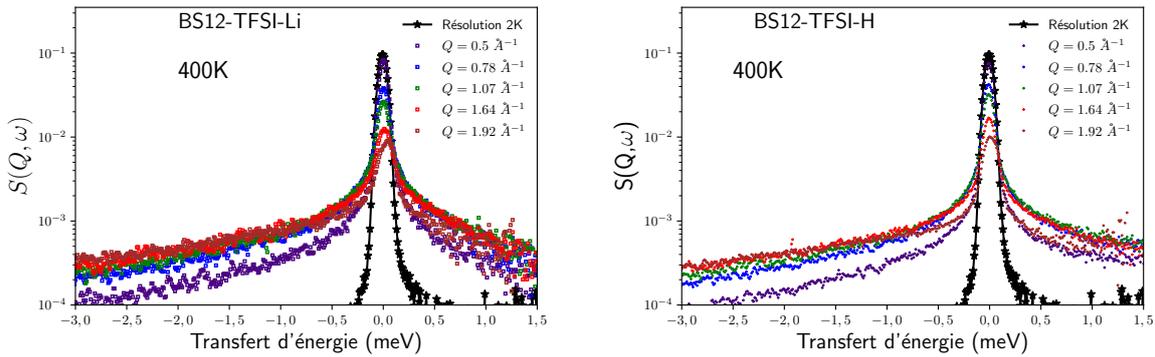


Figure 4.22 – Évolution des spectres sulfonimidurés en fonction de  $Q$  à 400 K mesurés sur le spectromètre SHARP dont la résolution est mesurée à 2 K.

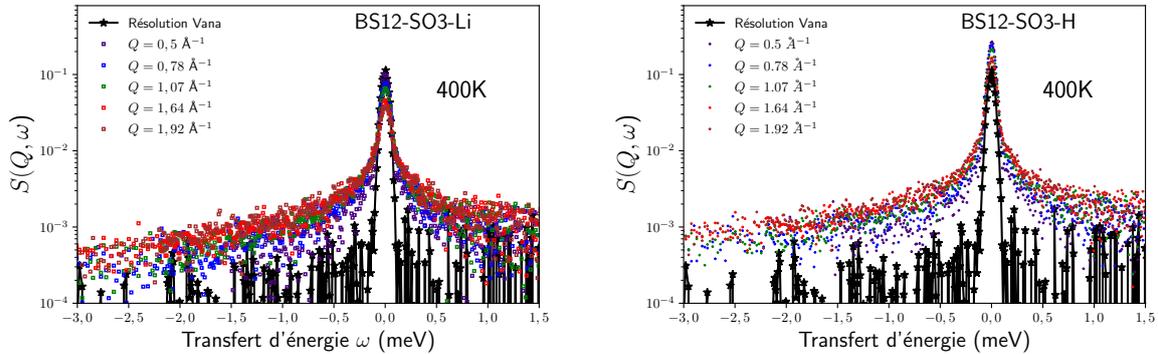


Figure 4.23 – Évolution des spectres sulfonés protonés et lithiés en fonction de  $Q$  à 400 K obtenus sur le spectromètre FOCUS dont la résolution est mesurée sur le vanadium à 300 K

D'après la susceptibilité dynamique, il est probable que le signal quasi-élastique soit constitué de deux composantes indépendantes, impliquant deux types de dynamiques à des échelles de temps différentes. En conséquence, pour ajuster les spectres quasi-élastiques, nous utiliserons dans un premier temps une somme de deux lorentziennes (large et étroite), ainsi qu'un pic élastique, comme illustré sur les Figures 4.24 4.25 et 4.26. Aucun bruit de fond supplémentaire n'est ajouté. Au final, l'ajustement sera fait à chaque valeur de  $Q$  par une fonction du type :

$$S(Q, \omega) = A_{el}\delta(\omega) + A_L\mathcal{L}_L(Q, \omega) + A_e\mathcal{L}_{rot}(Q, \omega) \quad (4.3)$$

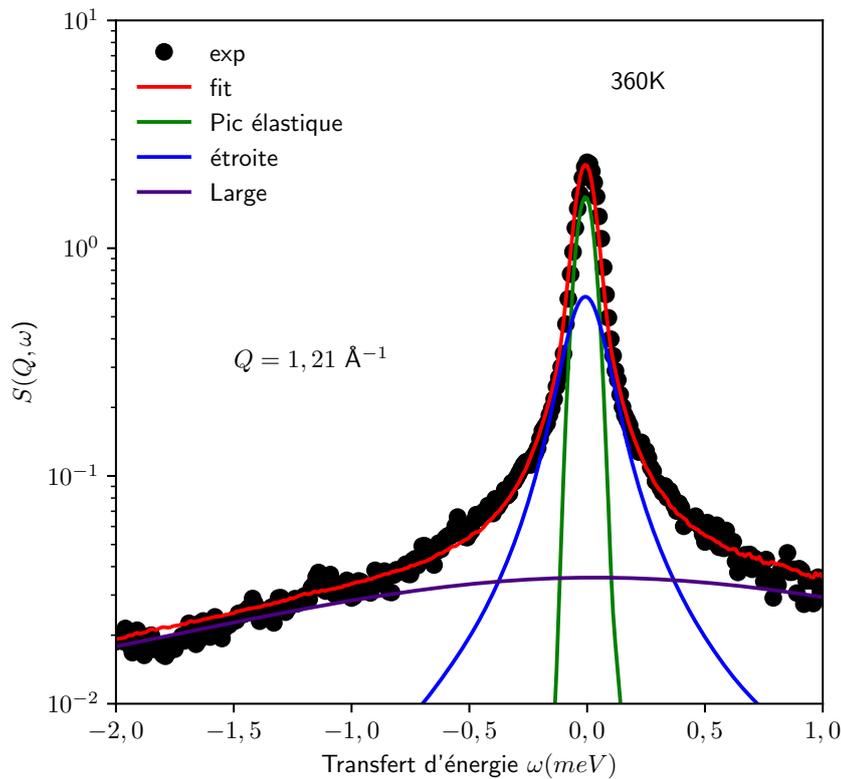


Figure 4.24 – Exemple d’ajustement à une valeur de  $Q$  caractéristique et à  $T = 360$  K pour le composé BS12-TFSI-Li. Rouge : fonction théorique. Bleu/violet : Lorentziennes large/étroite. Verte : composante élastique.

L’excellent accord entre les données expérimentales et la fonction théorique est clairement observé (voir Figure 4.24) suite à plusieurs étapes dans la procédure d’ajustement décrites ci-dessous :

- les paramètres de l’ajustement sont laissés libres pour les deux Lorentziennes ainsi que pour le pic élastique. Les paramètres ajustés pour chaque Lorentzienne sont sa demi-largeur de raie à mi-hauteur, notée  $\Gamma$ , et son intégrale.
- la largeur de la Lorentzienne large étant trouvé systématiquement constante, elle est ensuite fixée à sa valeur moyenne pour affiner l’évolution de la Lorentzienne étroite.

Les ajustements de  $S(Q, \omega)$  sont effectués  $Q$  par  $Q$ . Les paramètres d’ajustement, tels que l’intégrale et la largeur de la lorentzienne, nous renseignent sur la nature des mouvements (localisés, diffusifs).

#### 4.1.5.2 Ajustements des TILCs TFSI

Les ajustements des spectres quasi-élastiques des échantillons de TFSI protonés et lithiés aux différentes températures sont illustrés sur les Figures 4.25 et 4.26.

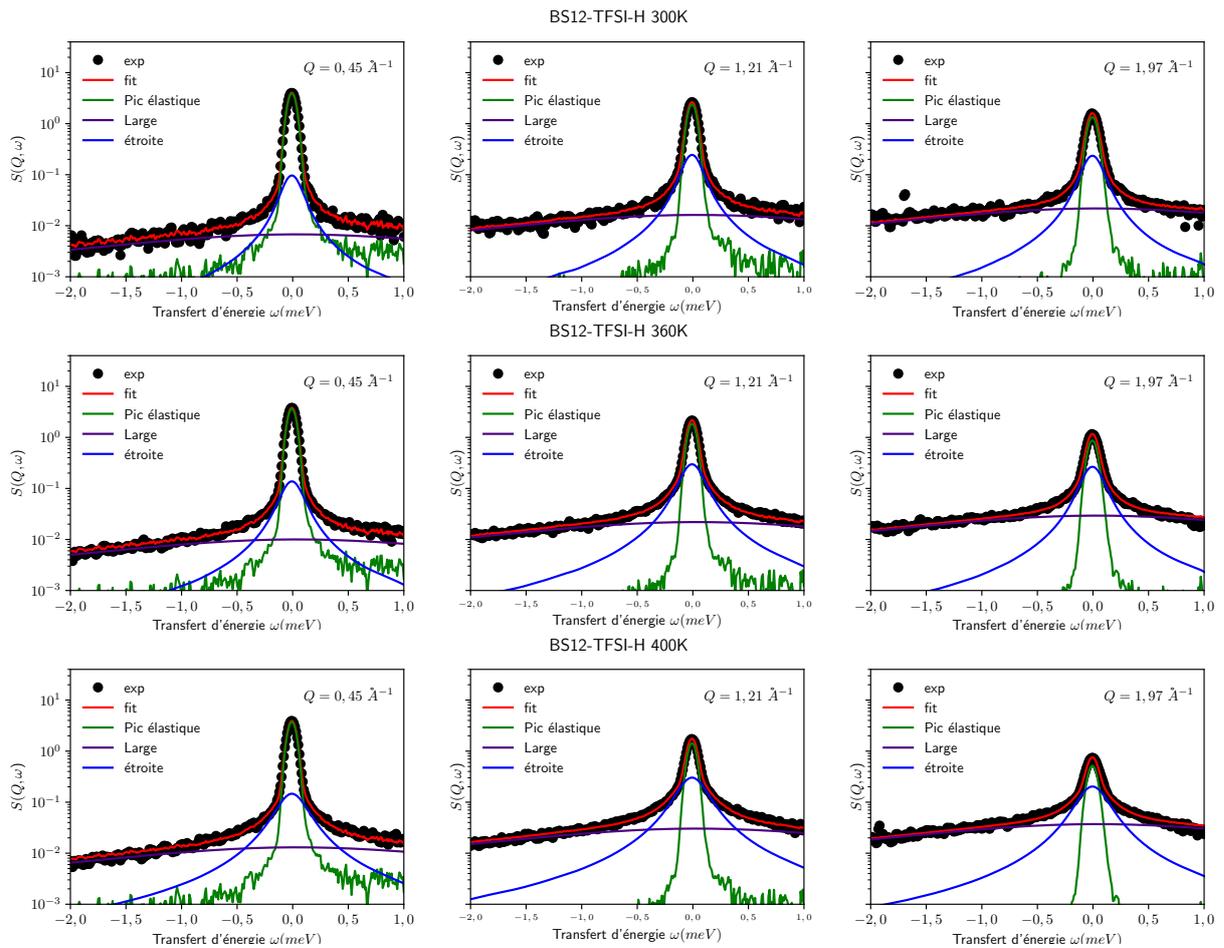


Figure 4.25 – Spectres quasi-élastiques et ajustements pour les données enregistrées sur SHARP à  $Q=0.45\text{\AA}^{-1}$  et  $Q=1.97\text{\AA}^{-1}$ , en fonction des différentes températures (300K, 360K et 400K) de l'échantillon BS12-TFSI-H

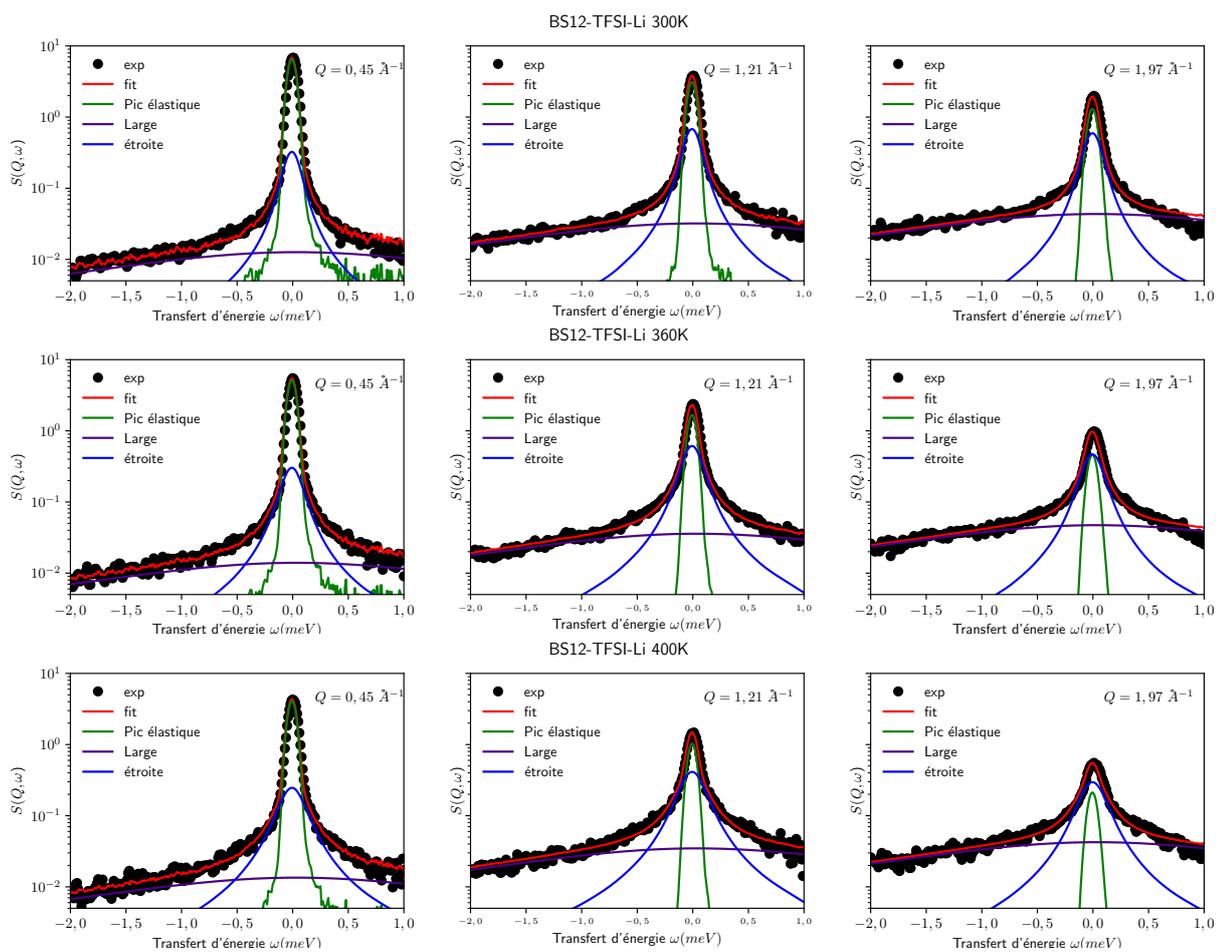


Figure 4.26 – Ajustements des spectres quasi-élastique de l'échantillon BS12-TFSI-Li avec deux lorentziennes et un pic élastique à trois valeurs de  $Q$  et aux températures 300, 400 et 400 K.

Les paramètres issus de ces ajustements sont :

- pic élastique (intégrale)
- Lorentzienne large : intégrale et largeur
- Lorentzienne étroite : intégrale et largeur

**Lorentzienne large** Nous avons observé que les valeurs de la demi-largeur de raie ( $\Gamma$ ) évoluent de la même manière que celles analysées dans les TILCs de TFSI, oscillant autour d'une valeur moyenne de  $2 \pm 0.4$  meV en fonction de  $Q$ , tandis que son intégrale augmente avec  $Q$  (Figure 4.27) Cela indique qu'il s'agit d'un mode de dynamique localisé et rapides (temps caractéristique d'environ  $0.3 \pm 0.06$  ps).

L'ajustement de la Lorentzienne étroite est déterminé soit en laissant la largeur de la lorentzienne libre, soit en la fixant à la valeur moyenne autour de laquelle elle oscille. Pour ces matériaux TILCs TFSI protonés et lithiés, à chaque température donnée, la largeur de la lorentzienne étroite reste constante sur l'ensemble de la gamme de  $Q$  et l'intégrale de la lorentzienne étroite augmente avec  $Q$  (Figure 4.26 et 4.25).

Ce comportement est encore une fois la signature d'un mouvement localisé mais nettement plus lent (temps caractéristique de l'ordre de 6 ps)

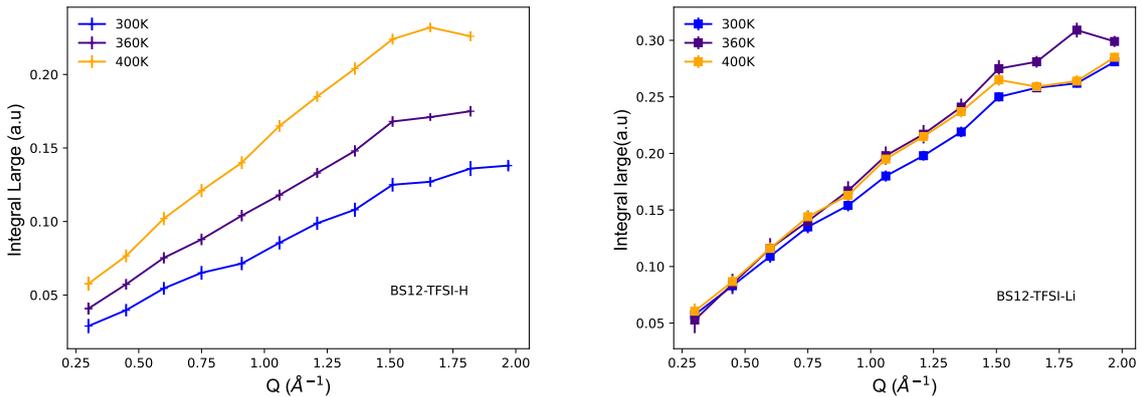


Figure 4.27 – Évolution des intégrales de la lorentzienne large en fonction du vecteur de diffusion  $Q$  à différentes températures (300 K, 360 K et 400 K) des TILCs TFSI protonés et lithiés.

Dans ces matériaux de TILCs TFSI, la largeur de raie de la lorentzienne large ne semble pas évoluer en fonction de la température. En revanche, l'intégrale quasi élastique augmente lorsque la valeur du vecteur de diffusion  $Q$  augmente. Cette augmentation de l'intégrale devient plus prononcée avec l'augmentation de la température (voir Figure 4.27). Cette augmentation est due à l'accroissement du nombre de protons mobiles dans le système. L'intégrale large du TFSI-Li évolue quant à elle très peu avec la température et est légèrement supérieure à celle des TFSI-H.

En résumé, la lorentzienne large correspond à un mouvement localisé rapide de 2 meV dans ces matériaux de TILCs de TFSI, et cette composante reste constante avec la température aux incertitudes près.

L'incertitude sur cette largeur ne permet pas d'établir une dépendance avec la température. La dynamique associée est donc un mouvement localisé avec un temps caractéristique de  $0.3 \pm 0.06$  ps.

La composante large est attribuée à la réorientation des chaînes alkyles dans les composés de TILCs de TFSI protonés et lithiés.

**Lorentzienne étroite** Elle présente une largeur de raie plus petite, ce qui indique une dynamique plus lente que celle de la composante large mentionnée précédemment. La Figure 4.28 illustre les variations de cette composante étroite pour les deux matériaux.

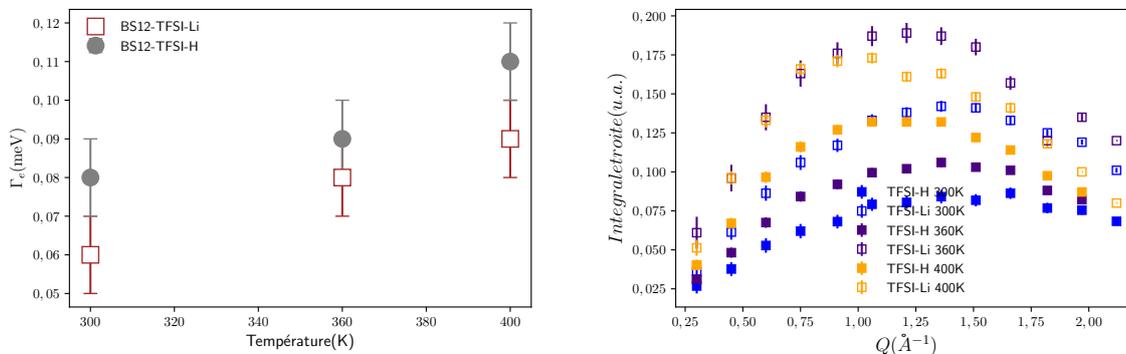


Figure 4.28 – Évolution des composantes étroites en fonction de la température (300 K, 360 K et 400 K) des TILCs de TFSI protonés et lithiés.

La largeur à mi-hauteur reste constante en  $Q$  à toutes les températures mesurées, et augmente avec la température. L'évolution des largeurs de raie à mi-hauteur de la lorentzienne étroite en fonction de la température sont présentées sur la Figure 4.28. On constate donc que la dynamique associée à cette composante étroite s'accélère avec l'augmentation de la température. L'intégrale, qui est proportionnelle au nombre de protons dans chaque composé, augmente légèrement avec la température. Cette composante étroite pourrait provenir de la dynamique de l'anion dans le cas où c'est lié le contre ion proton (car très faible intensité ici).

**Pic élastique** Les évolutions du pic élastique en fonction du vecteur de diffusion sont illustrées dans la Figure 4.29. On constate une diminution de l'intensité élastique en fonction du vecteur de diffusion  $Q$ . Cette diminution d'intensité est d'autant plus marquée lorsque la température augmente. Cette diminution d'intensité est causée notamment par le facteur de Debye-Waller et indique une augmentation de la dynamique. Notons que ce pic élastique peut contenir une dynamique lente ne pouvant être résolue sur cet instrument (mais potentiellement accessible sur un spectromètre à rétro-diffusion ou écho de spin).

#### 4.1.5.3 Ajustements de TILCs sulfonés

Nous avons appliqué le même protocole d'ajustement des données que pour les TILCs de TFSI. Les ajustements sont satisfaisants sur toute la gamme angulaire, à la condition de résolution, à toutes les températures et sur une gamme étendue en énergie. Les figures 4.31 et 4.32 illustrent les ajustements avec les différentes composantes des différents spectres aux différentes valeurs de  $Q$  mesurés sur FOCUS à  $\lambda_{inci} = 6 \text{ \AA}$  sur les TILCs sulfonés protonés et lithiés.

**Pic élastique.** Les évolutions de l'intégrale du pic élastique en fonction du vecteur de diffusion sur ces matériaux TILCs sulfonés (protoné et lithié) sont illustrées dans la Figure 4.30. On constate une diminution de l'intensité élastique en fonction du vecteur de diffusion  $Q$ . Comme pour les monomères TFSI, cette diminution d'intensité est d'autant plus marquée lorsque la température augmente. L'intensité élastique de SO<sub>3</sub>-H est

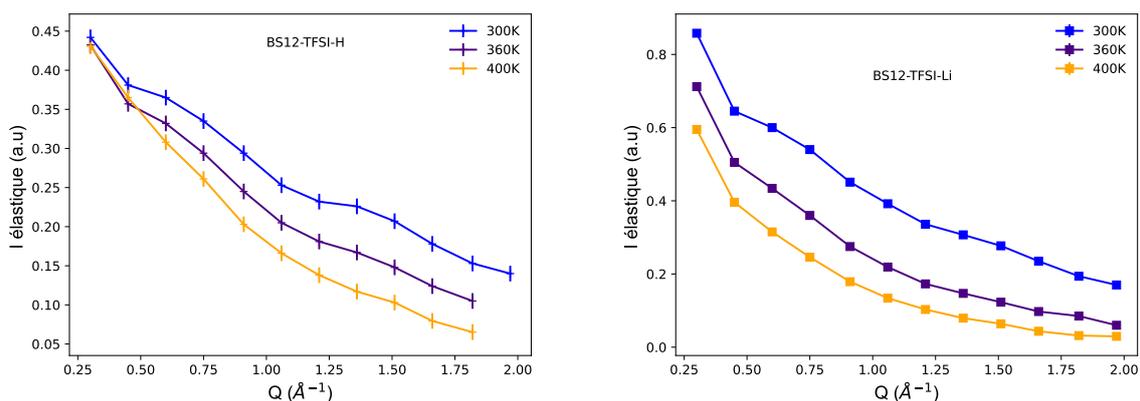


Figure 4.29 – Évolution des intensités élastiques en fonction du vecteur de diffusion  $Q$  à différentes températures (300 K, 360 K et 400 K) des TILCs de TFSI protonés et lithiés.

nettement plus importante que celle du SO<sub>3</sub>-Li, cohérent avec l'organisation structurale différente observée en SAXS. À 490 K, on observe que le pic élastique sur ces deux matériaux est presque nul aux grandes valeurs de  $Q$ . Cela s'explique par le fait que tous les atomes du système bougent, et l'on se rapproche d'un comportement d'un liquide.

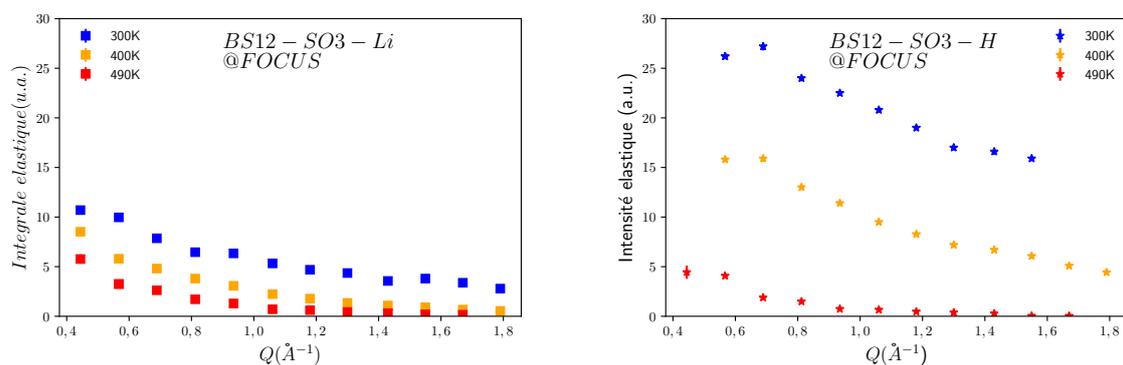


Figure 4.30 – Évolutions de l'intensité élastique issue des ajustements en fonction de  $Q$  aux différentes températures dans les systèmes de TILCs sulfonés.

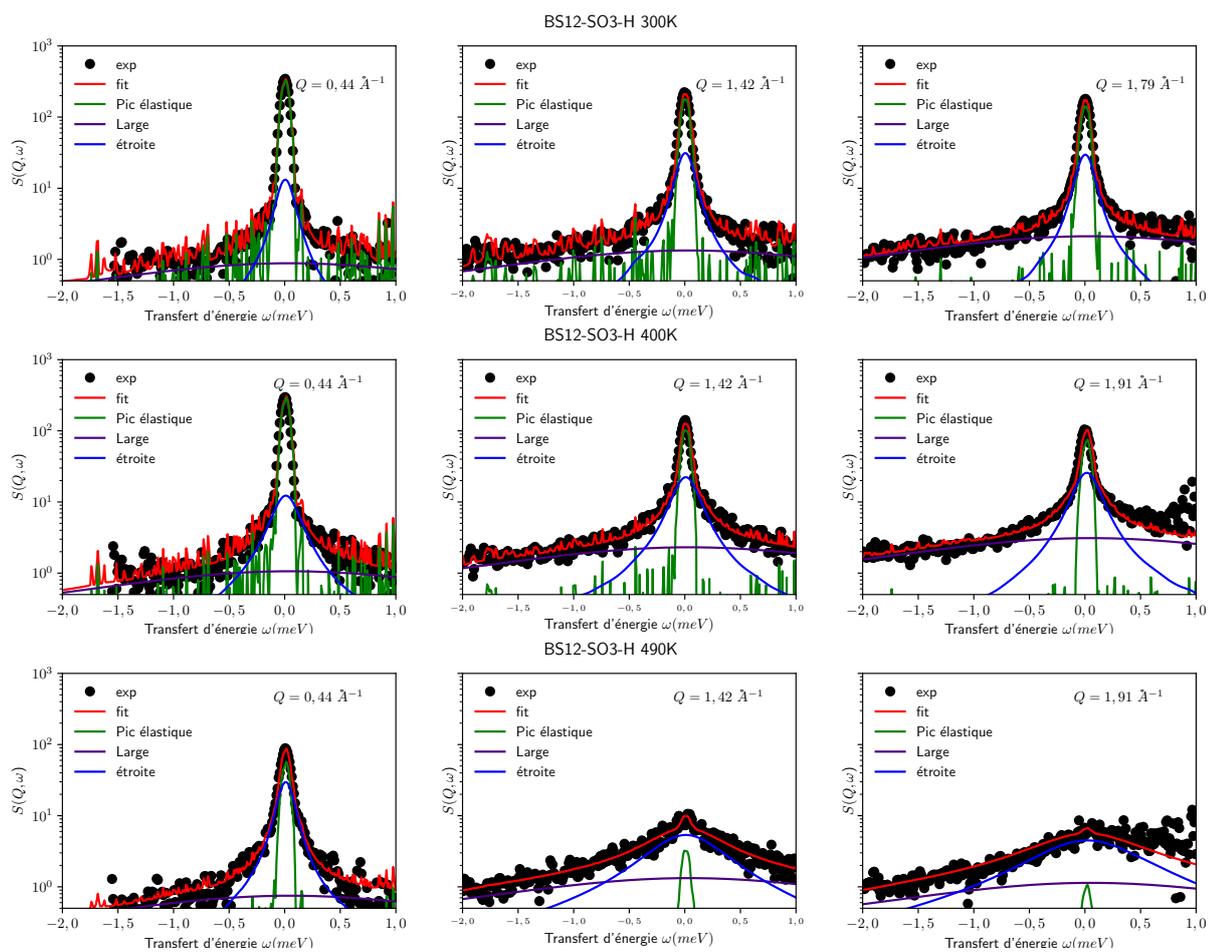


Figure 4.31 – Ajustements des spectres quasi-élastique avec deux composantes et un pic élastique aux différentes valeurs de  $Q$  et aux températures 300, 400 et 490 K de l'échantillon BS12-SO3-H.

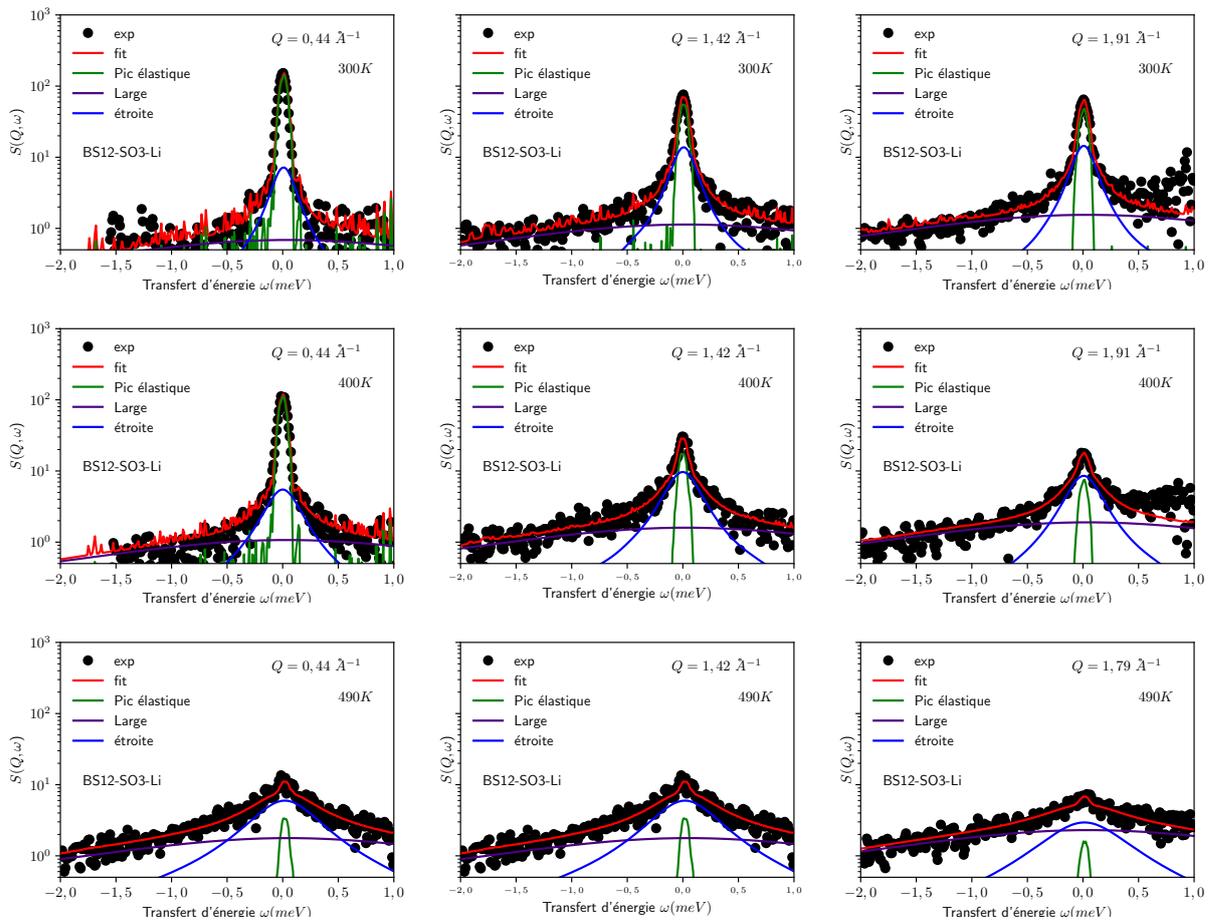


Figure 4.32 – Ajustements des spectres quasi-élastique avec deux composantes et un pic élastique aux différentes valeurs de  $Q$  et aux températures 300, 400 et 490 K de l'échantillon BS12-SO3-Li.

**Lorentzienne large.** Les valeurs de la demi-largeur de raie ( $\Gamma$ ) restent constantes, oscillant autour d'une valeur moyenne de  $2 \pm 0.4$  meV en fonction de  $Q$ , et ce à toutes les températures. Leur intégrale augmente avec  $Q$  comme représenté sur la Figure 4.33. Cela suggère que cette composante correspond à une dynamique localisée constante avec la température, dont le temps caractéristique ( $\tau$ ) est de  $0.3 \pm 0.06$  ps.

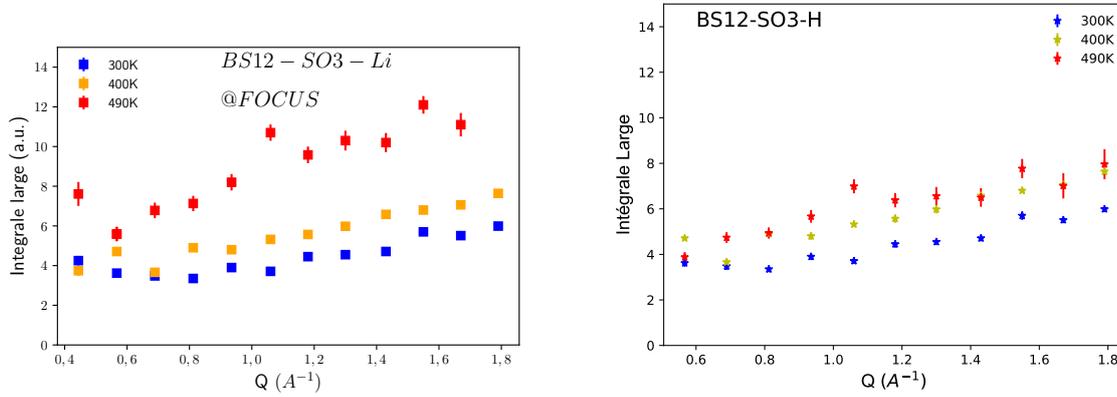


Figure 4.33 – Évolution des intégrales de la lorentzienne large en fonction du vecteur de diffusion  $Q$  à différentes températures (300 K, 400 K et 490 K) des TILCs SO3 protonés et lithiés.

**Lorentzienne étroite.** Les Figures 4.34 et 4.35 illustrent les variations de cette composante étroite pour les deux matériaux sulfonés.

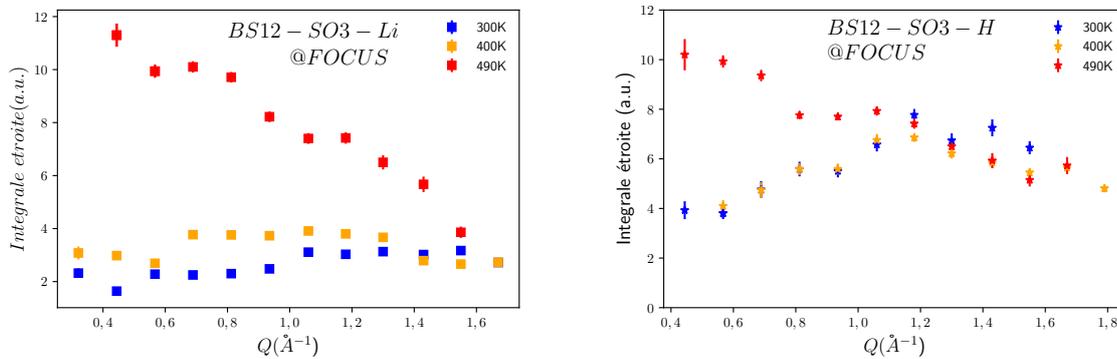


Figure 4.34 – Évolutions des intégrales des composantes quasi-élastiques étroites en fonction de  $Q$  aux différentes températures dans les systèmes de TILCs sulfonés H et Li.

Les évolutions des largeurs de raie à mi-hauteur dans la lorentzienne étroite en fonction de la température sont présentées dans la Figure 4.35. On remarque que, pour les températures 300 K et 400 K mesurées dans ces matériaux sulfonés, la largeur de raie à mi-hauteur reste constante avec le vecteur de diffusion  $Q$ , tandis que son intégrale augmente avec  $Q$ .

Cela suggère un mouvement localisé, mais plus lent que celui de la composante large. De plus, la largeur de raie reste constante avec  $Q$  mais augmente avec la température de 300 K à 400 K et leurs temps caractéristiques respectifs chez le monomère lithié sont  $7,0 \pm 1,6$  ps,  $4,0 \pm 1,6$  ps et chez le monomère protoné sont :  $11,0 \pm 3,6$  ps et  $6,0 \pm 0,3$  ps.

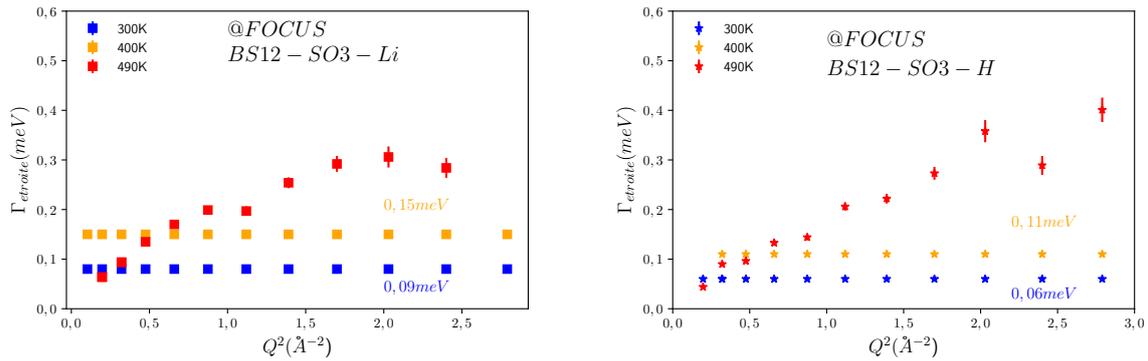


Figure 4.35 – Évolutions des demi largeurs de raie à mi hauteur des composantes quasi-élastiques large et étroite en fonction de  $Q$  aux différentes températures dans les systèmes de TILCs sulfonés H et Li.

Dans ce système, nous avons observé un changement dans le processus dynamique à des températures plus élevées pour ces matériaux sulfonés. À 490 K, la largeur de la raie à mi-hauteur augmente avec la valeur de  $Q$ , tandis que son intégrale reste constante avec  $Q$ . Cela suggère l'existence d'un mécanisme diffusif. Nous avons ajusté l'évolution de la largeur de la raie à mi-hauteur avec le modèle de diffusion par saut de Hall et Ross ainsi qu'avec le modèle de diffusion Fickien. Les résultats des ajustements sur la composante quasi-élastique étroite sur ces deux matériaux sont présentés dans la figure 4.36.

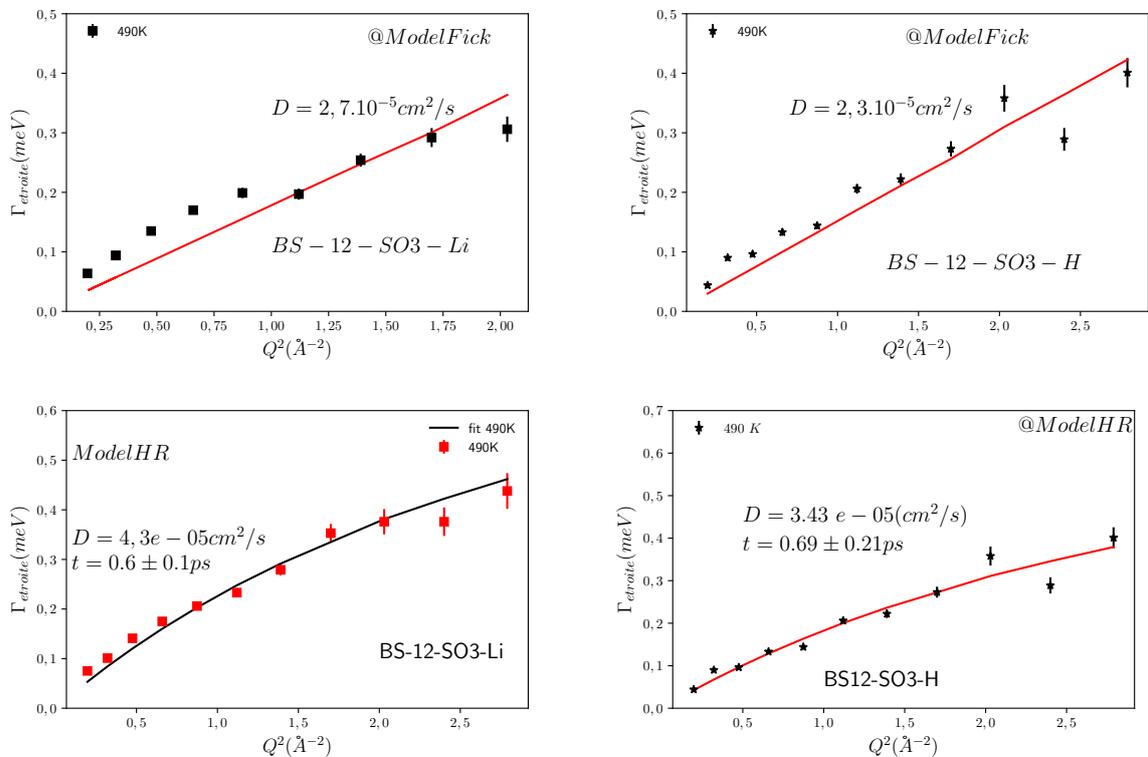


Figure 4.36 – Ajustements des évolutions des largeur de raie à mi hauteur en fonction du vecteur de diffusion à 490 K avec les modèles de Hall and Ross sur et Fickien sur BS12-SO3-Li et BS12-SO3-H.  $D$  représente le coefficient de diffusion sur ces figures et  $\tau$  le temps de saut.

L'ajustement avec le modèle de HR sur ces deux composés est mieux à celui de l'ajus-

tement fait avec le modèle Fickien. Donc on observe la dynamique par saut à 490 K sur ces monomères TILCs sulfonés protonés et lithiés de coefficient de diffusion du proton  $3,43 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $4,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  avec des temps de saut caractéristique de  $0,69 \pm 0,21 \text{ ps}$  et  $0,6 \pm 0,1 \text{ ps}$ , respectivement. La dynamique est donc légèrement plus rapide dans le monomère SO3-Li. Ceci est en accord avec les MSD obtenus sur FOCUS (Figure 4.16).

#### 4.1.5.4 Comparaison dynamique des TILCs SO3 & TFSI

Nous allons maintenant comparer la dynamique entre les systèmes de monomère de TILCs de TFSI et de SO3 à cation identique. Les graphiques présentant les variations de la demi-largeur à mi-hauteur de la raie sont illustrés figure 4.37 et les temps caractéristiques associés figure 4.38.

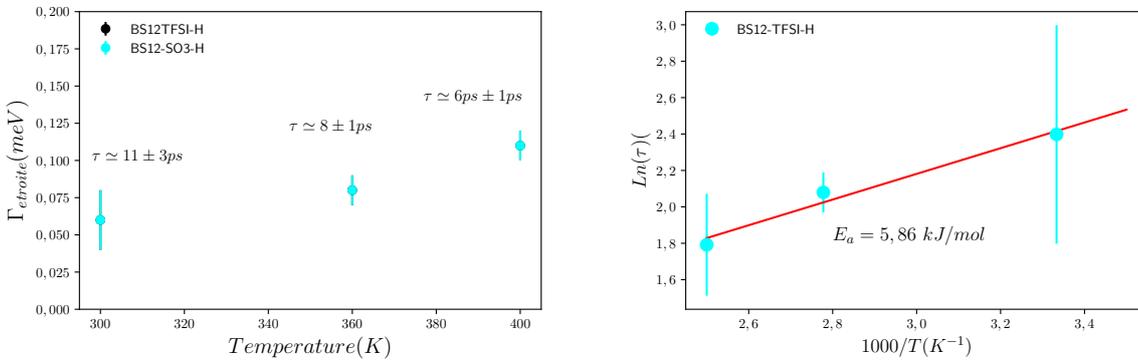


Figure 4.37 – Évolution des demi-largeurs de raie en fonction du vecteur de diffusion  $Q$  sur une même gamme température [300K-400K] dans les systèmes de TILCs sulfonés et de TFSI protonés et l’ajustement du temps caractéristique par la loi d’Arrhenius.

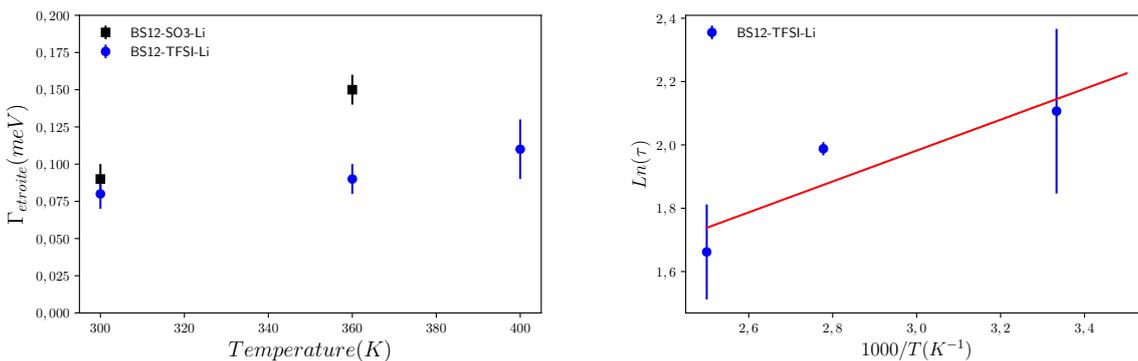


Figure 4.38 – Évolution des demi-largeurs de raie correspondantes en fonction de la température dans les systèmes de TILCs sulfonés et de TFSI lithiés, mesurés sur deux appareils de résolution différente. Comparaison SO3-Li vs TFSI-Li.  $E_a \approx 4 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour le BS12-TFSI-Li et pas d’activation pour le BS12-SO3-Li ( car changement de dynamique à 490 K et pas de mesure QENS effectuée à 400K.

Pour les systèmes contenant le proton comme contre ion, la composante dynamique très large reste constante à 2 meV, tandis que la composante dynamique étroite dans le système SO3 montre une accélération plus prononcée en réponse à l’augmentation de la

température (figure 4.37). Cela se traduit par une augmentation plus rapide de la largeur de raie et une croissance plus marquée de l'intégrale en fonction de  $Q$  dans le système SO3 avec l'élévation de la température. La même procédure est utilisée pour comparer les systèmes contenant le lithium comme contre ion dans les deux systèmes TILCs de SO3 et de TFSI. La demi-largeur de raie à mi hauteur sur ces deux systèmes de monomère de TILCs lithiés sont représentées dans la figure 4.38. On observe les mêmes comportements que ceux observés dans les systèmes protonés avec une énergie d'activation très proche.

En résumé, d'après les analyses effectuées lors des balayages en température et en observant les évolutions des composantes dynamiques dans ces deux systèmes sur la plage de température allant de 300 K à 400 K, on observe que la dynamique des chaînes alkyles et des anions dans ces système est très similaire malgré des groupes fonctionnels et des nano-structures différentes. Ces mesures ont été comparées à l'aide de deux spectromètres présentant des résolutions différentes mais similaires, et ne semble pas avoir d'incidence trop importante sur la détermination de  $\Gamma_{\text{étroite}}$  notamment.

**Résumé** Ce tableau résume les différents paramètres, coefficients de diffusion et temps caractéristiques, et la nature de la dynamique de la composante lente attribuée à la dynamique de toute la molécule des monomères de TILCs avec la température.

Table 4.5 – Évolutions des paramètres d'ajustement de la Lorentzienne étroite avec la température et la nature de la dynamique.

Échantillon	$T$ (K)	dynamique	$\tau$ (ps)	$D$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
BS12-SO3-Li	300	localisée	$7 \pm 1,6$	-
	400	localisée	$4 \pm 1,6$	-
	490	diffusive	$0,6 \pm 0,1$	$(4,3 \pm 0,4) \times 10^{-5}$
BS12-SO3-H	300	localisée	$11 \pm 3,6$	-
	360	localisée	$8,2 \pm 2$	-
	400	localisée	$5,98 \pm 0,28$	-
	490	diffusive	$0,69 \pm 0,21$	$(3,4 \pm 0,5) \times 10^{-5}$
BS12-TFSI-Li	300	localisée	$8,22 \pm 1$	-
	360	localisée	$7,3 \pm 0,81$	-
	400	localisée	$5,27 \pm 1$	-
BS12-TFSI-H	300	localisée	$11 \pm 3,6$	-
	360	localisée	$8 \pm 0,11$	-
	400	localisée	$6 \pm 0,28$	-

### 4.1.6 Modélisation et Interprétation

Dans cette section, nous entreprendrons l'interprétation de la dynamique inhérente à chaque composante issue des ajustements des facteurs de structure dynamique des monomères de TILCs. Vue la complexité des TILCs, il existe de nombreux degrés de liberté concernant la réorientation moléculaire : groupes méthyles et méthylène des chaînes carbonées, les protons du naphthalène de la partie anionique et le proton du contre-ion. Chacun pouvant résulter en plusieurs modes complexes de relaxation.

Nous avons mis en évidence que chaque système de TILCs (qu'il s'agisse des variantes sulfonées ou TFSI) contenant 12 carbones, présente deux types de dynamique distincts. Dans ces systèmes de TILCs, nous pouvons identifier trois familles de protons susceptibles de se déplacer : ceux situés dans les chaînes alkyles pendantes, ceux liés au naphthalène et le contre-ions protons s'il existe. Nous allons utiliser le modèle de Ferdeghini et al. [126]. en supposant que dans les chaînes carbonées, le temps caractéristique de relaxation des groupements des protons méthyles et des protons méthylènes sont assez proches pour être indiscernable. Avec cette supposition, nous pouvons approcher la dynamique de rotation des protons dans les chaînes carbonées comme une seule mode de dynamique.

Le nombre de protons dans les chaînes alkyles est environ 12,5 fois supérieur à celui lié au naphthalène.

Le premier type, plus rapide, est une composante dynamique caractérisée par un mouvement localisé de courte durée ( $\tau$ ) de l'ordre de 0,3 ps. Cette composante est présente à toutes les températures au sein du système de TILCs. Nous attribuons ce signal aux mouvements de réorientation des chaînes alkyles et groupements méthylènes. Ces conclusions rejoignent celles d'une étude portant sur la dynamique des chaînes alkyles à 8 carbones au sein d'un liquide ionique [126].

La deuxième composante, quant à elle, se caractérise par une dynamique plus lente, également analysée comme un mouvement localisé à basse température (jusqu'à 400K) et diffusif à haute température (490K), au dessus du point de fusion. Cette composante s'accélère donc avec l'augmentation de la température et peut être attribuée au mouvement global de la molécule au sein du système de TILCs.

#### 4.1.6.1 Modélisation

En supposant que les mouvements de rotation de la chaîne alkyle et de l'anion soient découplés, le facteur de structure dynamique est le produit de convolution des deux types de mouvements :

$$S_{\text{total}}(Q, \omega) = DW(Q) \times ((1 - p)S_{\text{loc}}(Q, \omega) + pS_{\text{rot}}(Q, \omega) \otimes S_{\text{loc}}(Q, \omega) + P(Q)) \quad (4.4)$$

avec  $DW(Q)$  le facteur de Debye Waller,  $p = \frac{50}{56}$ , la fraction des atomes d'hydrogène qui participe à la dynamique locale des chaînes carbonées de la molécule de TILC. Mais comme  $p \simeq 1$ , on fait une approximation et le facteur de structure total devient :

$$S_{\text{total}}(Q, \omega) \simeq DW(Q) \times (S_{\text{rot}}(Q, \omega) \otimes S_{\text{loc}}(Q, \omega) + P(Q)) \quad (4.5)$$

avec  $P(Q)$  la réponse élastique du système,  $S_{\text{rot}}(Q, \omega)$  le facteur de structure dynamique des mouvements de rotation de la chaîne alkyle (la composante large) et  $S_{\text{loc}}(Q, \omega)$  le facteur de structure dynamique global de toute la molécule (composante étroite).

Les mouvements associés à la chaîne alkyle sont des mouvements restreints et présentent donc un terme élastique.

L'anion peut être soit confiné (par les molécules voisines), et donc posséder un terme élastique, soit diffuser librement. Les deux cas sont exposés ci-dessous.

**Modèle de diffusion de deux mouvements localisés.** Dans ce cas les deux facteurs de structure dynamique peuvent d'écrire sous la forme suivante

$$S_i(Q, \omega) = A_i(Q)\delta(\omega) + (1 - A_i(Q))\mathcal{L}_i(Q, \omega) \quad (4.6)$$

avec

$$\mathcal{L}_i(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_i}{\Gamma_i^2 + \omega^2} \quad (4.7)$$

et donc :

$$S_{\text{total}}(Q, \omega) = [A_{\text{rot}}\delta(\omega) + (1 - A_{\text{rot}})\mathcal{L}_{\text{rot}}(Q, \omega)] \otimes [A_{\text{loc}}\delta(\omega) + (1 - A_{\text{loc}})\mathcal{L}_{\text{loc}}(Q, \omega)] + P(Q) \quad (4.8)$$

Par développement, on obtient la relation suivante :

$$\begin{aligned} S_{\text{total}}(Q, \omega) &= A_{\text{rot}}A_{\text{loc}} \\ &+ I_0\mathcal{L}_{\text{loc}}(Q, \omega) + I_1\mathcal{L}_{\text{rot}}(Q, \omega) \\ &+ I_2\mathcal{L}_{\text{rot}}(Q, \omega) \otimes \mathcal{L}_{\text{loc}}(Q, \omega) \end{aligned} \quad (4.9)$$

avec

$$I_0(Q) = A_{\text{rot}}(1 - A_{\text{loc}}) \quad (4.10a)$$

$$I_1(Q) = A_{\text{loc}}(1 - A_{\text{rot}}) \quad (4.10b)$$

$$I_2(Q) = (1 - A_{\text{rot}})(1 - A_{\text{loc}}) \quad (4.10c)$$

Par approximation, la convolution de la lorentzienne large ( $\Gamma_{\text{rot}} = 2$  meV) avec une lorentzienne étroite ( $\Gamma_{\text{loc}} \approx 0.05$  meV) donne une lorentzienne dont la largeur de raie totale est la somme des 2 largeurs de raie ( $\Gamma_{\text{rot}} + \Gamma_{\text{loc}}$ ). Puisque la largeur de raie à mi hauteur de la large est très grande devant la largeur étroite, donc :

$$\Gamma_{\text{rot}} + \Gamma_{\text{loc}} \simeq \Gamma_{\text{rot}} \quad \text{et} \quad \mathcal{L}_{\text{rot}}(Q, \omega) \otimes \mathcal{L}_{\text{loc}}(Q, \omega) \simeq \mathcal{L}_{\text{rot}}(Q, \omega)$$

On obtient donc :

$$S_{\text{total}}(Q, \omega) = DW(Q) \times (A_{\text{rot}}A_{\text{loc}} + I_1\mathcal{L}_{\text{loc}}(Q, \omega) + I_2\mathcal{L}_{\text{rot}}(Q, \omega)) \quad (4.11)$$

avec

$$I_1(Q) = A_{\text{rot}}(1 - A_{\text{loc}}) \quad (4.12a)$$

$$I_2(Q) = (1 - A_{\text{rot}}) \quad (4.12b)$$

**Modèle de diffusion d'un mouvement localisé et d'un mouvement diffusif.** À 490 K, on a observé en plus du mouvement localisé des atomes d'hydrogène dans les chaînes carbonées, un mouvement diffusif attribué à la molécule TILCs. Dans ce cas le facteur de structure dynamique total s'écrit de la façon suivante :

$$S_{\text{total}}(Q, \omega) = DW(Q) \times (S_{\text{rot}}(Q, \omega) \otimes S_{\text{diff}}(Q, \omega) + P(Q)) \quad (4.13)$$

avec  $S_{\text{diff}}(Q, \omega)$  est le facteur de structure dynamique modélisant le mouvement diffusif à haute température de tout les atomes d'hydrogènes de la molécule de TILCs sulfonés. Le facteur de structure dynamique représentant ce mouvement s'écrit :

$$S_{\text{diff}}(Q, \omega) = \mathcal{L}_{\text{diff}}(Q, \omega) \quad (4.14)$$

où la largeur (HWHM)  $\Gamma_{\text{diff}}$  suit la loi de diffusion fickienne ou par sauts. Par conséquent :

$$S_{\text{total}}(Q, \omega) = DW(Q) \times [A_{\text{rot}}\delta(\omega) + (1 - A_{\text{rot}})\mathcal{L}_{\text{rot}}(Q, \omega)] \otimes \mathcal{L}_{\text{diff}}(Q, \omega) \quad (4.15a)$$

$$S_{\text{total}}(Q, \omega) = DW(Q) \times [A_{\text{rot}}\mathcal{L}_{\text{diff}}(Q, \omega) + (1 - A_{\text{rot}})\mathcal{L}_{\text{rot}}(Q, \omega)] \otimes \mathcal{L}_{\text{diff}}(Q, \omega) \quad (4.15b)$$

$$S_{\text{total}}(Q, \omega) = DW(Q) \times (I_A\mathcal{L}_{\text{diff}}(Q, \omega) + I_B\mathcal{L}_{\text{rot+diff}}(Q, \omega)) \quad (4.15c)$$

avec

$$I_A(Q) = A_{\text{rot}} \quad I_B(Q) = (1 - A_{\text{rot}}) \quad (4.16)$$

où  $\mathcal{L}_{\text{rot+diff}}(Q, \omega)$  est une lorentzienne de largeur de raie à mi-hauteur totale  $\Gamma = \Gamma_{\text{rot}} + \Gamma_{\text{diff}} \simeq \Gamma_{\text{rot}}$ . En somme, le facteur de structure dynamique proposé dans ce modèle est composé de deux lorentziennes dont chacun est lié à un mode de dynamique et leurs intensités sont liées par leurs EISF.

Le modèle présenté permet donc de décrire la dynamique des TILCs avec une somme de deux Lorentziennes :

$$S_{\text{total}}(Q, \omega) = DW \times (I_A\mathcal{L}_{\text{diff}}(Q, \omega) + I_B\mathcal{L}_{\text{rot}}(Q, \omega)) \quad (4.17)$$

#### 4.1.6.2 Résultats et discussions

Après une analyse approfondie des variations des intégrales et largeurs quasi-élastiques, en fonction de  $Q$  et de la température, nous avons été en mesure d'identifier les modes de dynamique présents au sein de nos nouvelles structures de TILCs comprenant 12 atomes de carbone. Cette démarche nous a conduit à mettre en évidence deux catégories distinctes de mouvements moléculaires :

- La dynamique la plus rapide est associée à la réorientation des chaînes alkyles (composante à 2 meV), caractérisée par un temps caractéristique de  $0.3 \pm 0.06$  ps et pas ou peu d'évolution avec la température.
- une dynamique plus lente de l'ensemble de la molécule et s'accélère à mesure que la température augmente.

Les quatre composés étudiés se comportent globalement de la même manière, avec deux types de mouvements moléculaires très proches en terme de temps caractéristiques (voir Figure 4.37 et 4.38 pour l'évolution de la composante étroite en fonction de la température). Toutefois, l'étude en température (MSD, EFWS et IFWS) révèlent des légères différences. On observe notamment une activation de la dynamique à plus haute température pour le SO<sub>3</sub>H, liée à sa structure cristalline en dessous de 410 K.

En comparant le signal QENS des monomères protonés et lithiés nous avons cherché à identifier la dynamique du proton (1H pour 56 sur l'anion) (la section efficace de diffusion incohérente du Li étant très faible devant celle de l'atome d'hydrogène). Toutefois, nous n'avons pas réussi à mettre en avant une composante présente uniquement dans les monomères protonés en supposant que les autres composantes sont similaires quelque soit le cation. Il aurait été intéressant de faire cette comparaison avec une molécule deutérée mais la synthèse des monomères deutérés à échoué.

## 4.2 Étude par RMN de la dynamique au sein des TILCs

L'utilisation de la RMN permet d'obtenir un point de vue complémentaire du QENS notamment par la mesure de la relaxation du proton ( $^1\text{H}$ ) et des ions lithium ( $^7\text{Li}$ ) dans les TILCs.

### 4.2.1 Conditionnement des échantillons et paramètres de mesure

Avant d'introduire les TILCs dans les tubes, il est nécessaire de s'assurer que le matériau ne soit pas en contact avec l'air. Sinon on risque d'ajouter des molécules d'eau dans le matériau et qui va fausser toutes les analyses supplémentaires que doivent apporter la RMN pour être dans les mêmes conditionnements des matériaux mesurés par la technique de QENS. Le remplissage des tubes est donc effectué dans une boîte à gants Au préalable, ils sont séchés dans un four à  $80^\circ\text{C}$  sous vide pendant une nuit. Ensuite, un capillaire rempli de DMSO est placé dans le tube de 5 mm utilisé pour le lock RMN puis l'échantillon est introduit. Enfin le tube est scellé à la flamme sous vide afin de s'assurer que le matériau ne subisse pas de contact avec l'extérieur pendant l'analyse. Les échantillons BS12-TFSI-Li ont été préparés au laboratoire CEA par un partenaire du projet *Move you Ion* après plusieurs tentatives infructueuses.

Les expériences de spectroscopie RMN pour  $^1\text{H}$  et  $^7\text{Li}$  ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Avance III Liquide à 7.05 T (300 MHz pour  $^1\text{H}$  et 116.6 MHz pour  $^7\text{Li}$ ) de la plate-forme de Sorbonne Université. L'appareil est équipé d'une sonde BBFO  $z$ -gradient de 5 mm. Les spectres  $^1\text{H}$  ont été mesurés avec une impulsion  $\pi/2$  de 15  $\mu\text{s}$  avec une puissance de 8 W, tandis que les spectres  $^7\text{Li}$  l'ont été avec une impulsion  $\pi/2$  de 12,5  $\mu\text{s}$  avec une puissance de 10 W et 16 accumulations. Pour prévenir une dérive du champ magnétique lors des expériences, un capillaire de DMSO deutéré a été introduit pour le *lock*. Après l'introduction de l'échantillon l'homogénéité du champ a été optimisée en utilisant la commande `topshim` et l'accord à la fréquence de résonance du noyau choisi par un ajustement automatique (`atma` pour *automatic tuning matching automatically*)

L'acquisition des spectres sur une gamme de température a été effectuée par l'utilisation de la commande `multi_zgvt` avec une listes de températures préprogrammées (`VTLIST`).

La calibration en température a été vérifiée sur la gamme utilisée en utilisant la procédure proposée par Van Geet [225, 226]. L'évolution des déplacements chimiques de l'éthane 1,2-diol (80% glycol dans le DMSO) a été mesurée sur une gamme de température de 293 à 373 K [225, 226]. La différence de déplacements chimiques est une fonction affine connue de la température qui permet une calibration. Un écart moindre de 3 K a été observé sur l'ensemble de la gamme entre la température de consigne et la température mesurée.

Les vitesses de relaxation longitudinale  $R_1$  ont été déterminées par la méthode saturation-récupération (voir chap. 3).

### 4.2.2 Étude de BS12-TFSI-H et BS12-TFSI-Li

Nous avons obtenu, par l'intermédiaire de nos collègues du projet, le spectre RMN  $^1\text{H}$  des molécules dissoutes dans le DMSO à la température ambiante après synthèse (fig. 4.39).

Dans la plage de 7 à 9 ppm, les pics présents correspondent aux 6 H du cycle naphthalénique : 8.71 (d, 1H), 8.23 (d, 1H), 7.99 (d, 1H), 7.56 (2t, 2H), 7.20 (d, 1H). Le pic à

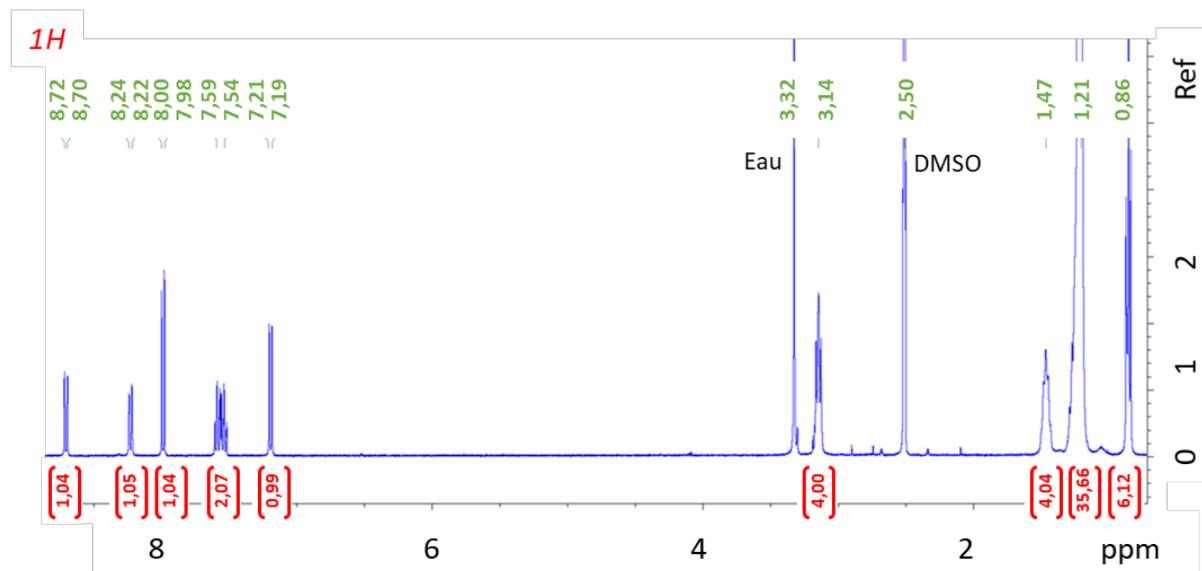


Figure 4.39 – Spectre RMN <sup>1</sup>H à 400 MHz dans le DMSO de l'échantillon BS12-SO<sub>3</sub>-Li après synthèse.

2,51 ppm correspond au proton résiduel du DMSO deutéré. Le triplet à 3,14 ppm, intégrant pour 4 protons, confirme que l'azote est substitué par deux chaînes alkyles. Le reste du spectre fait apparaître distinctement les H sur le carbone  $\beta$  à 1,47 ppm (q, 4H) et les groupements méthyles terminaux à 0,86 ppm (t, 6H). Le reste des protons aliphatiques ne sont pas discernables et ils forme un pic largement prédominant en terme d'intensité à 1,21 ppm (m, 36H). Le spectre RMN du proton de la figure 4.39 est donc cohérent avec la structure attendue, tant en ce qui concerne les déplacements chimiques des signaux que leur multiplicité et leurs intégrales.

#### 4.2.2.1 Évolution des spectres avec la température

**BS12-TFSI-Li – <sup>1</sup>H** La figure 4.40 décrit l'évolution des spectres <sup>1</sup>H en fonction de la température. À basse température, une seule composante est discernable sur le spectre du fait de la largeur des raies. À haute température, la raie s'affine et il est possible de discerner une seconde contribution vers 8 ppm et qui correspond aux protons aromatiques de la molécule, la raie principale pouvant être attribuée aux protons aliphatiques qui sont détectés à des déplacements chimiques plus faibles.

L'affinement de la raie centrale peut être suivi quantitativement par un ajustement du spectre utilisant la fonction *sol1a* (*solid lineshape analysis*) de Topspin. Un ajustement par une forme de raie lorentzienne d'amplitude et de largeur ajustable permet d'avoir une estimation de la vitesse de relaxation transversale. Les résultats sont reportés en fonction de la température sur la figure 4.41 dans la représentation de type Arrhenius.

On observe une évolution continue de cette vitesse de relaxation ne faisant pas apparaître de transition entre différents comportements dynamiques. L'ajustement avec la loi d'Arrhenius conduit à une énergie d'activation  $E_a = 29.7 \pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour cette dynamique.

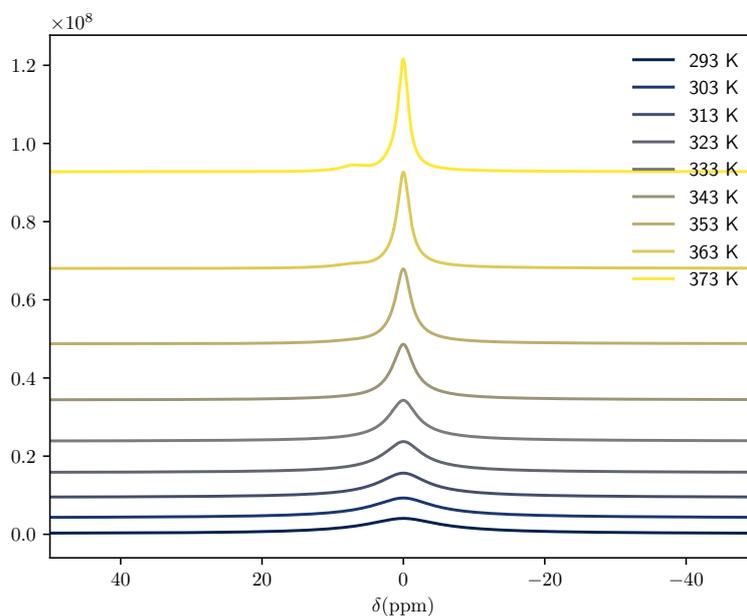


Figure 4.40 – Évolution avec la température des spectres  $^1\text{H}$  de l'échantillon BS12-TFSI-Li.

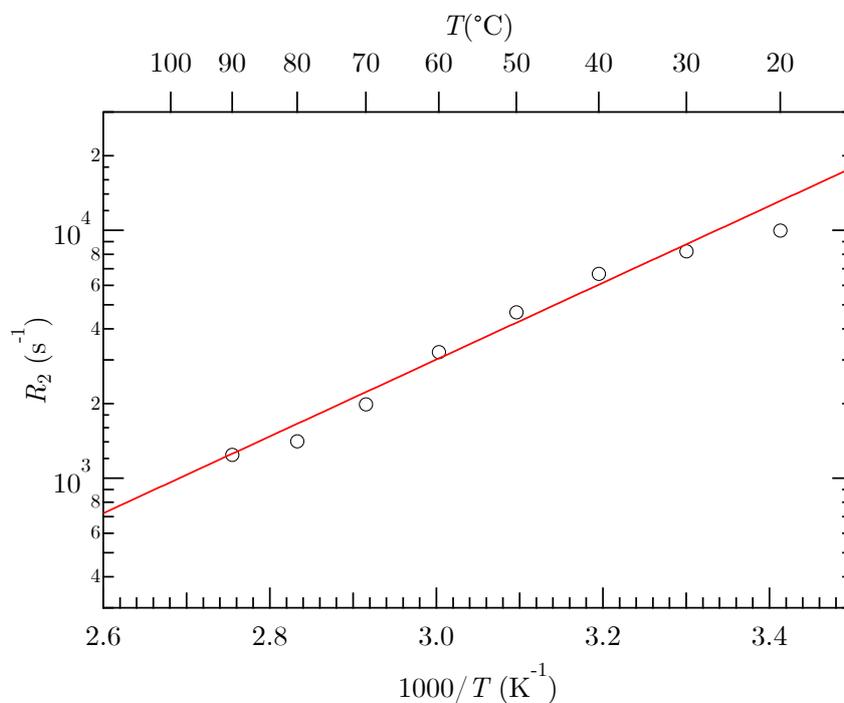


Figure 4.41 – Évolution de la vitesse de relaxation transversale  $R_2$   $^1\text{H}$  de l'échantillon BS12-TFSI-Li en fonction de la température.  $E_a = 29.7 \pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**BS12-TFSI-Li –  $^7\text{Li}$**  La figure 4.42 présente l'évolution des spectres  $^7\text{Li}$  sur une plage de température allant de 293 à 373 K.

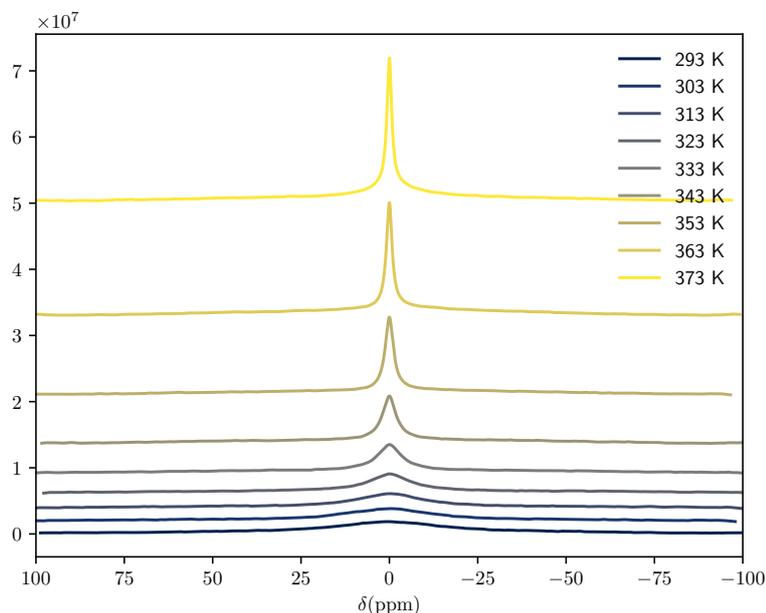


Figure 4.42 – Évolution avec la température des spectres  $^7\text{Li}$ .

On peut observer sur tous les spectres un signal centré vers 0 ppm. À basse température, les raies sont larges et on observe un pied de raie correspondant aux transitions satellites. Ceci est caractéristique du mouvement très lent des ions lithium dans le BS12-TFSI-Li, et la forme des spectres de RMN rappelle celle observée dans les spectres du lithium  $^7\text{Li}$  dans les verres [227–229] (cf. chap. 3). À haute température, la raie centrale s'affine notablement suggérant une modification significative de la dynamique.

Utilisant cette hypothèse de décomposition, l'évolution du signal avec la température a été modélisée par deux composantes : une gaussienne large pour la raie satellite et une lorentzienne plus étroite pour la raie centrale dont l'évolution des largeurs a été représentée Fig. 4.43. Les ajustements détaillés des spectres sont représentés sur la figure 4.44.

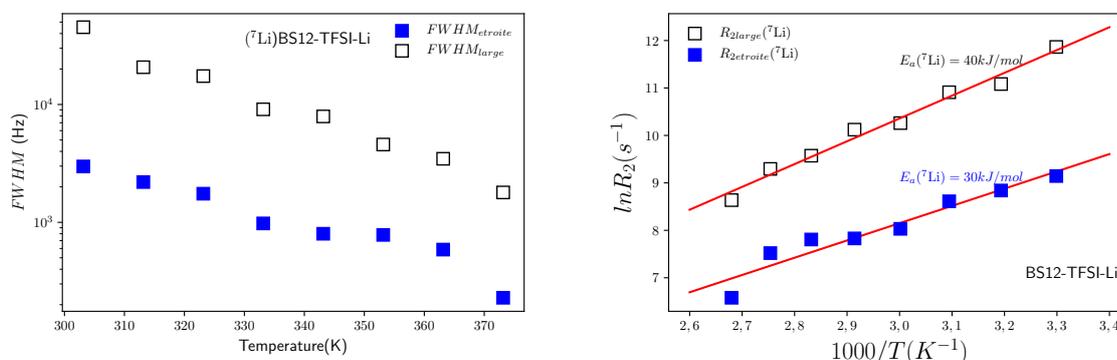


Figure 4.43 – Évolution de la demi-largeur de raie à mi-hauteur des composantes large et étroite (gauche). Détermination des énergies d'activation (droite).

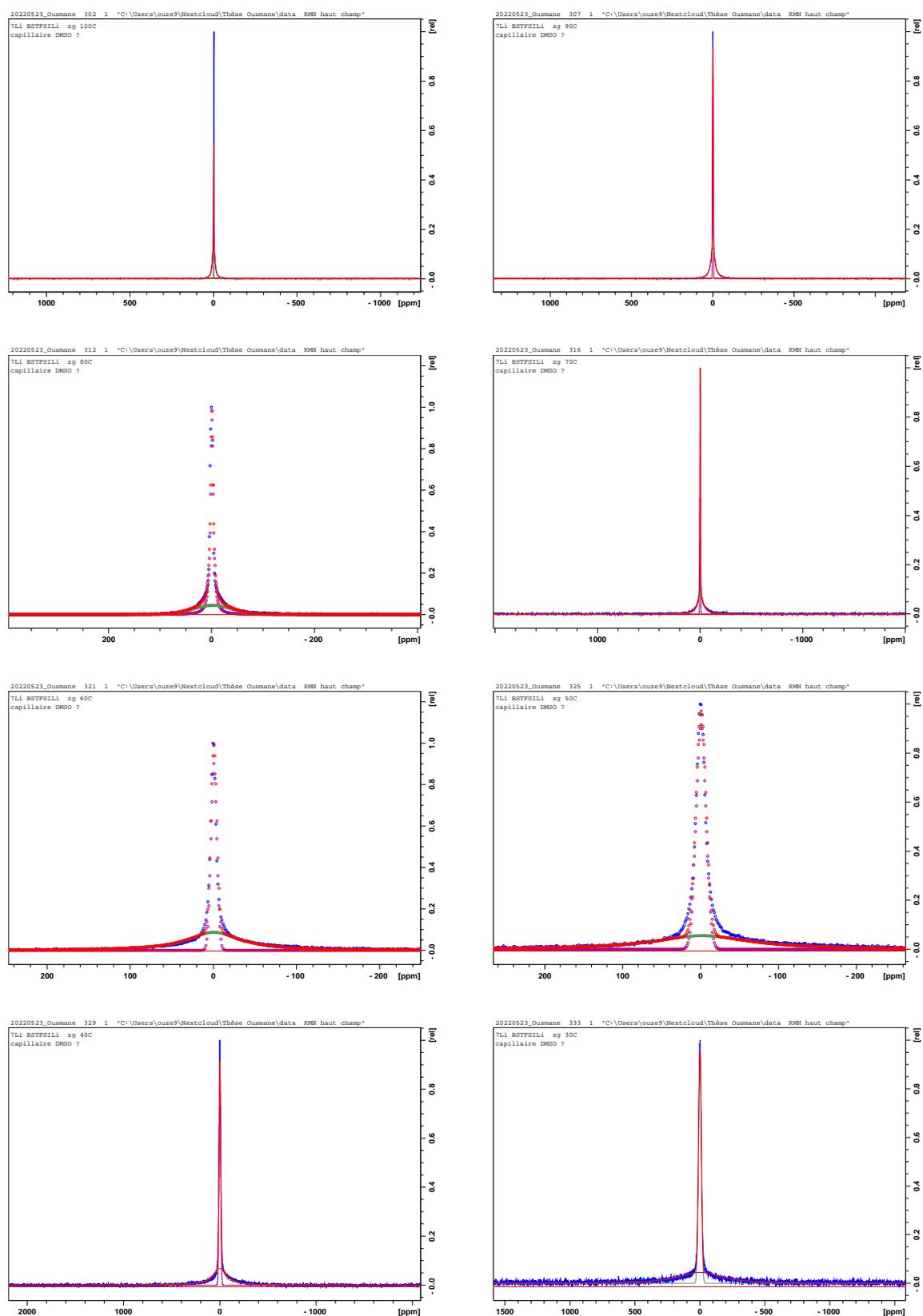


Figure 4.44 – Ajustement des spectres  $^7\text{Li}$  de BS12-TFSI-Li avec 2 composantes (gaussienne large et lorentzienne étroite) à différentes températures

Une évolution continue des deux composantes est observée en température compatible avec un comportement de type Arrhenius dont on peut extraire une énergie d'activation de l'ordre de  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour la composante étroite, proche du comportement observé pour  $^1\text{H}$ . À l'échelle de temps assez longue à laquelle la vitesse de relaxation transversale est sensible, les dynamiques de la matrice protonnée et celle des ions lithium semble donc être reliée par des processus d'activation analogues. La raie large présente une énergie d'activation de  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Elle comporte en plus des effets des interactions dipolaires ceux de l'interaction quadrupolaire, en d'autres termes la dissymétrie de la distribution de charge électrique autour du spin et donc des ions  $\text{Li}^+$ . L'évolution dynamique de ces effets de charge semble donc être davantage entravé que les interactions à l'origine des effets dipolaires, attribuables en majorité à l'environnement  $^1\text{H}$  autour des ions lithium. L'énergie d'activation du proton dans le BS12-TFSI-Li est environ deux fois plus petit que celle trouvé dans la mesure de conductivité du BS12-TFSI-Li ( $30$  vs  $67 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

**BS12-TFSI-H –  $^1\text{H}$**  Des mêmes mesures analogues aux protons dans BS12-TFSI-Li ont été conduites par RMN du proton pour l'échantillon BS12-TFSI-H. Les spectres présentés pour  $38^\circ\text{C}$  ( $311 \text{ K}$ ) et  $100^\circ\text{C}$  ( $373 \text{ K}$ ) sont reportés sur la figure 4.45. Par comparaison à BS12-TFSI-Li, les spectres obtenus sont extrêmement larges, témoignant d'une matrice encore plus rigide. Un ajustement conduit à des valeurs de largeurs à mi-hauteur de l'ordre de  $7 \text{ kHz}$  à  $100^\circ\text{C}$  et  $13 \text{ kHz}$  à  $38^\circ\text{C}$  soit environ dix fois plus que dans l'échantillon BS12-TFSI-Li. Les temps de relaxation correspondant sont donc encore plus courts et difficilement accessibles ce qui ne permet pas d'étudier plus finement cet échantillon et sa dynamique. Par ailleurs, aucun signal plus fin que ce pic large mettant en évidence une mobilité particulière du  $\text{H}^+$  contre-ion du groupe TFSI n'est observable. Il est donc difficile de discuter le transport des charges et la confrontation aux autres mesures comme la conductivité.

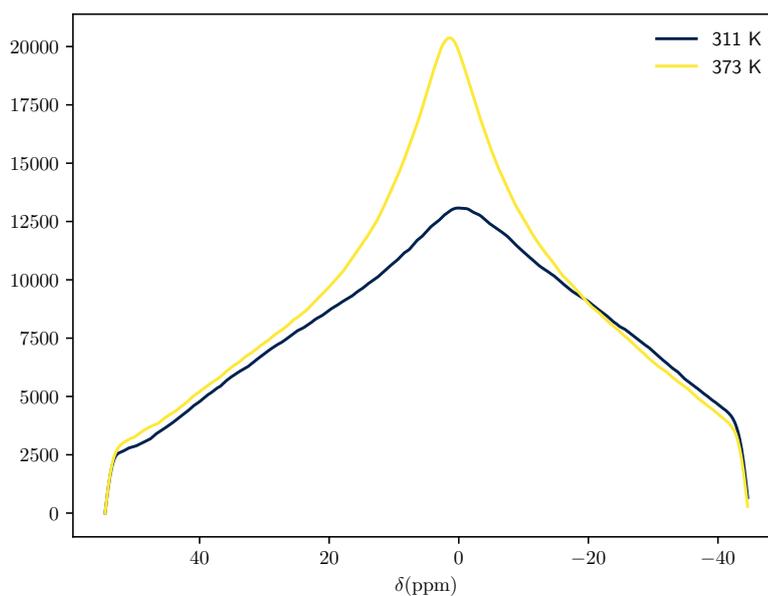


Figure 4.45 – Évolution avec la température des spectres  $^1\text{H}$  de l'échantillon BS12-TFSI-H.

### 4.2.2.2 Relaxation longitudinale dans BS12-TFSI-Li

Les vitesses de relaxation longitudinale,  $R_1$ , des protons et ions lithium du composé BS12-TFSI-Li ont été déterminées en utilisant une séquence d'impulsions de saturation-récupération avec une liste de 16 délais  $\tau$  espacés logarithmiquement et dont les valeurs varient entre 10  $\mu\text{s}$  et 10 s. Les courbes de relaxation de l'aimantation en fonction du délai de relaxation  $\tau$  peuvent être ajustées par une fonction mono-exponentielle de manière satisfaisante. L'ajustement des courbes obtenues de 20 à 100 °C pour le noyau Li du BS12-TFSI-Li sont regroupés sur la figure 4.47. Pour  ${}^7\text{Li}$ , une seule relaxation moyenne a été observée et non deux comme c'est attendu pour un noyau de spin  $\frac{3}{2}$ . C'est également le cas dans d'autres conducteurs au Li [173, 199, 216]. Comme le montre les équations 3.26, la composante rapide  $R_1^f$  est proportionnelle à  $J_{Q1}(\omega_0)$  tandis que la composante lente  $R_1^s$  à  $J_{Q2}(2\omega_0)$ , le préfacteur étant le même. La similarité de ces deux composantes indique donc l'existence d'une faible dispersion entre  $\omega_0$  et  $2\omega_0$ .

Les résultats sont reportés sur la figure 4.46 pour les deux noyaux en fonction de la température dans une représentation d'Arrhenius.

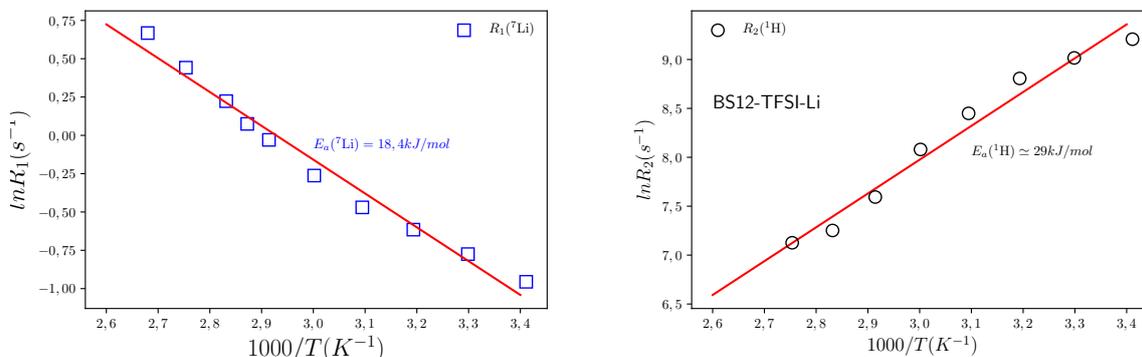


Figure 4.46 – Dépendance en température de la vitesse de relaxation  $R_1$  des noyaux protons et Lithium du composé BS12-TFSI-Li.

Si les évolutions des vitesses de relaxation transversales étaient similaires pour  ${}^7\text{Li}$  et  ${}^1\text{H}$  longitudinales, ce n'est plus le cas pour la relaxation longitudinale où les deux noyaux ont des comportements opposés. La vitesse de relaxation du lithium croît avec la température tandis que celle du proton décroît. L'énergie d'activation du premier est de l'ordre de 19  $\text{kJ mol}^{-1}$  alors que pour le proton elle est beaucoup plus faible (5  $\text{kJ mol}^{-1}$ ). Pour le lithium, un comportement assez proche en terme de relaxation longitudinale avait été observé par Bresser et al. [222] avec une énergie d'activation de 20  $\text{kJ mol}^{-1}$  à basse température. Ces résultats plaident pour des dynamiques très différentes pour la matrice protonnée et pour les ions lithium à cette échelle de temps de quelques nanosecondes. La variation inverse de  $R_1$  et  $R_2$  pour les protons correspond à un comportement très rigide et quasi-solide de la matrice. Les ions lithium semblent eux posséder un peu plus de dynamique et sont soumis à d'autres processus à ces échelles de temps rapides.

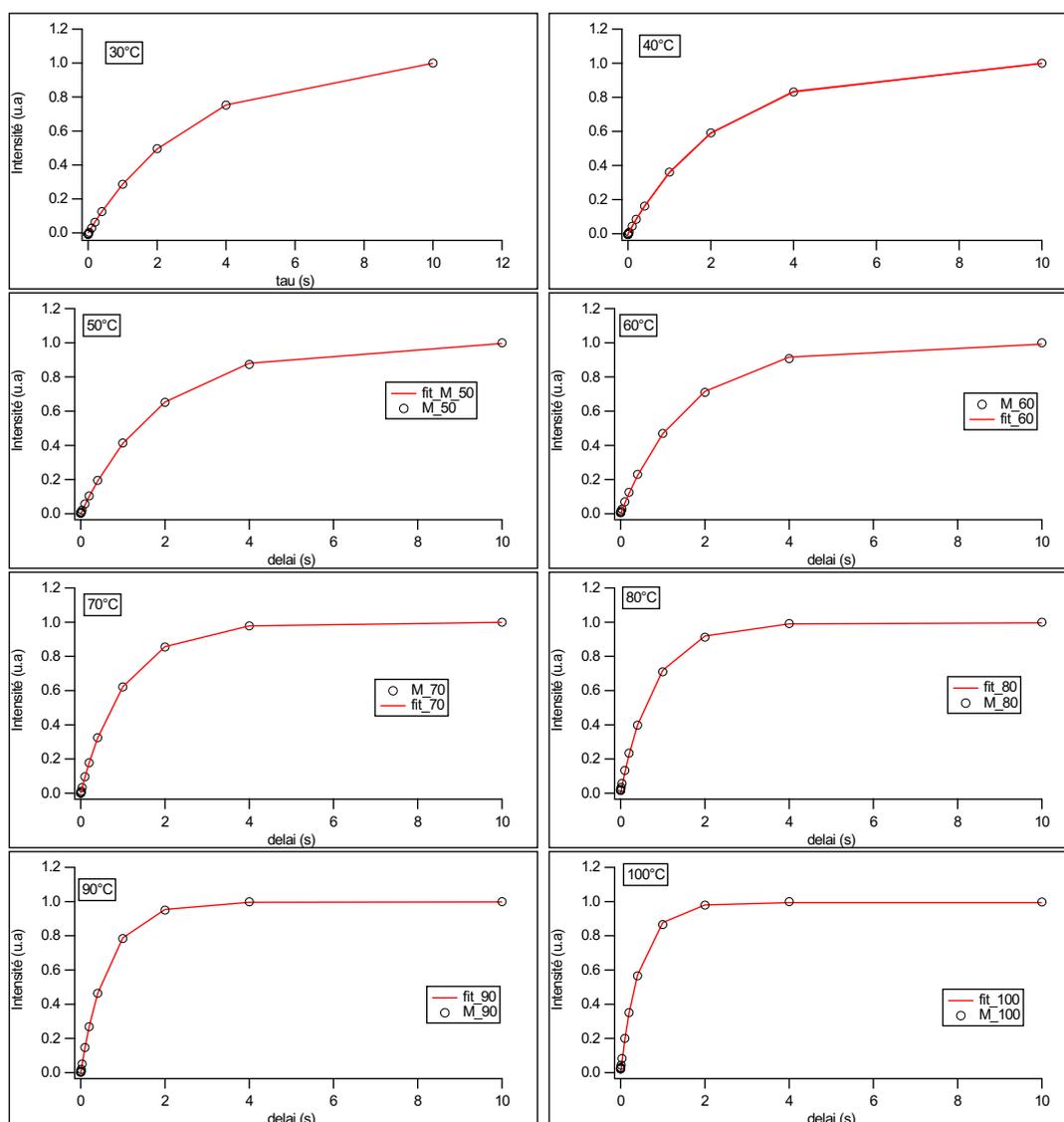


Figure 4.47 – Relaxation longitudinale du  ${}^7\text{Li}$  mesurée par saturation-récupération pour le composé BS12-TFSI-Li de 30 à 100 °C.

Les résultats obtenus jusqu'alors sont regroupés dans la figure 4.48.

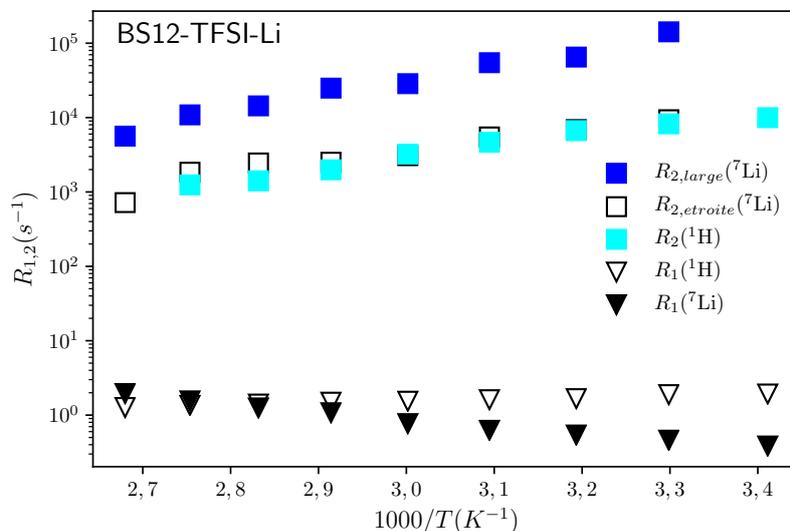


Figure 4.48 – Évolution des vitesses de relaxation du proton et du lithium dans BS12-TFSI-Li.

La grande dispersion des vitesses de relaxation entre  $R_1$  et  $R_2$  montre que les phénomènes responsables de la relaxation à ces deux échelles de temps sont soit très différents soit présentent un temps caractéristique long devant l'inverse de la fréquence de Larmor  $\omega_0$ . Ce dernier cas correspond au régime basse température  $\omega_0\tau_c \gg 1$ . Ces résultats incitent à explorer davantage la dépendance en fréquence. En pratique, la faible quantité d'échantillon avec la faible valeur de  $R_2$  et la valeur importante de  $R_1$  rendent l'utilisation de la méthode de champ cyclé difficilement utilisable mais l'emploi de la relaxation dans le repère tournant permet tout de même de sonder cette dispersion.

#### 4.2.2.3 Relaxation dans le repère tournant $R_{1\rho}$

La mesure de la vitesse de relaxation  $R_{1\rho}$  dans le repère tournant est intéressante pour sonder les mouvements lents du lithium aux basses fréquences (dans la gamme de fréquence des protons, qui va d'environ à quelques centaines de Hz à quelques dizaines de kHz) intermédiaire des mesures effectuées à la fréquence de Larmor que sonde la dynamique des phénomènes rapides et la mesure de la vitesse de relaxation transversale que sonde la dynamique des phénomènes lents. Cette technique nous permet de déterminer le ou les différents temps caractéristiques (changement de dynamique du noyau étudié) qui sont environ à l'ordre de la milliseconde en variant la température dans le cas de notre étude. Les valeurs de fréquences  $\omega_1$  de Larmor où sont effectuées les mesures de vitesse de relaxation dans le repère tournant correspondent à l'amplitude du champ radio-fréquence appliqué pour verrouiller les spins dans le plan transversal (*spin lock*) et qui est ajustée avec l'application simultanément de la puissance de l'impulsion. En pratique, la valeur de cette fréquence correspond au temps d'impulsion radiofréquence  $p$  nécessaire pour réaliser un tour complet de  $\phi$  des spins, par exemple en utilisant  $\phi = \frac{\pi}{2}$ . L'angle de rotation des spins est lié avec le temps d'impulsion  $p$  par la relation suivante :

$$\phi = \gamma B_1 p = \omega_1 p \quad (4.18)$$

Dans cette section, nous nous focalisons sur le  ${}^7\text{Li}$ . Les figures 4.50 et 4.51 présentent les évolutions de l'aimantation des ions lithium de l'échantillon BS12-TFSI-Li pour des puissances d'impulsion correspondant aux fréquences  $\nu_1 = 2 \text{ kHz}$  et  $\nu_1 = 6 \text{ kHz}$  respectivement. Les délais de relaxation, c'est-à-dire les durées des impulsions de verrouillage, ont été variés de  $10 \mu\text{s}$  à  $2 \text{ ms}$ .

Les relaxations de l'aimantation ne peuvent être ajustées correctement par des décroissances monoexponentielles et sont ajustées par une fonction biexponentielle :

$$M_{x,y}(\tau) = M_1 e^{-R_{1\rho,\text{rapide}}\tau} + M_2 e^{-R_{1\rho,\text{lente}}\tau} \quad (4.19)$$

avec  $\tau$  le délai de relaxation,  $R_{1\rho,\text{rapide}}$  et  $R_{1\rho,\text{lente}}$  les vitesses de relaxation rapide et lente, tandis que  $M_1$  et  $M_2$  sont les pré-facteurs des composantes rapide et lente.

Les évolutions de ces vitesses de relaxation du lithium, à savoir  $R_{1\rho}$ , ainsi que  $R_1$  et  $R_2$  à ces deux fréquences, sont présentées dans la figure 4.49.

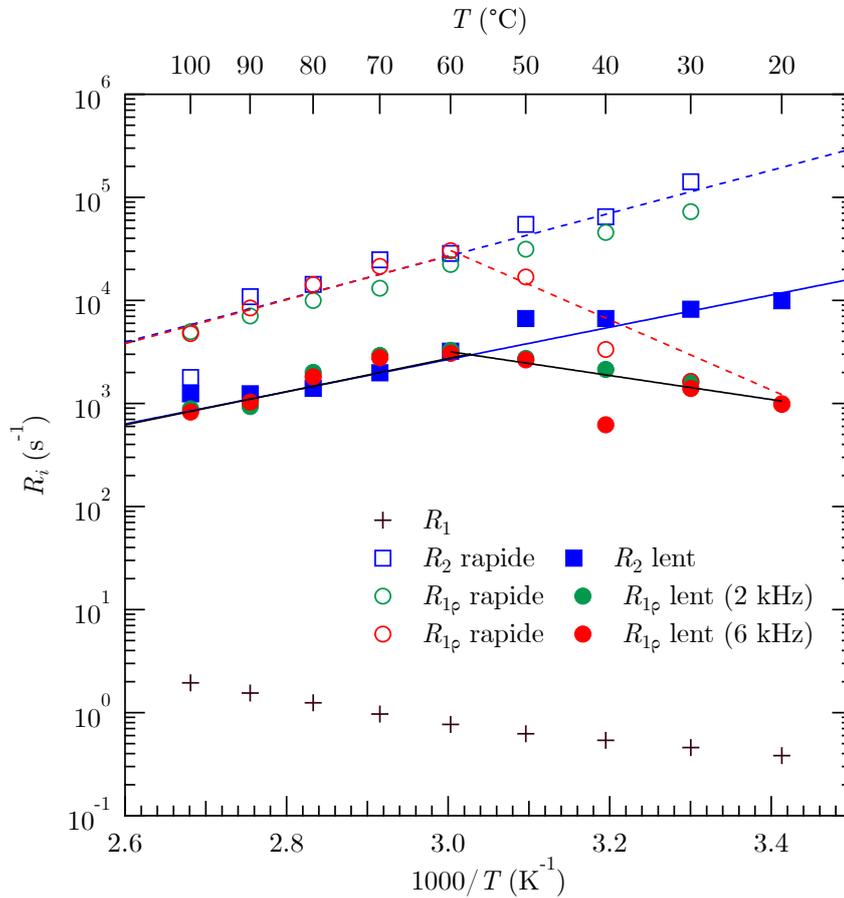


Figure 4.49 – Évolutions des différentes vitesses de relaxation du lithium dans le BS12-TFSI-Li.

Contrairement aux relaxations longitudinale et transversales du lithium, les relaxations dans le repère tournant ne sont pas toujours monotones en température.

À haute température, la composante rapide de  $R_{1\rho}$  s'apparente à la composante rapide de  $R_2$  et il est en de même avec la composante lente de  $R_{1\rho}$  et l'équivalente de  $R_2$ . Toutefois, les composantes rapides de  $R_{1\rho}$  présentent pour les deux fréquences de verrouillage un maximum de relaxation avant de diminuer pour les plus basses températures. L'énergie d'activation déterminée pour ce segment est  $E_a = 22.1 \pm 2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  soit légèrement moins que l'énergie d'activation du segment haute température  $E_a = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$  et

assez proche de ce qui a été estimé pour  $R_1$  ( $E_a = 19 \text{ kJ mol}^{-1}$ , figure 4.46). Pour la composante lente, un comportement analogue est observée pour la plus grande fréquence de verrouillage tandis que pour la plus basse fréquence cette composante reste très proche de la composante rapide de  $R_2$  sur toute la gamme de température explorée. L'énergie d'activation déterminée pour ce segment décroissant est  $E_a = 65 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$  soit significativement plus que l'énergie d'activation du segment haute température  $E_a = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Un comportement analogue a déjà été observé pour des TILCs par Bresser et al. [222] avec un maximum de  $R_{1\rho}$  obtenu vers  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  pour une fréquence  $\nu_1 = 36 \text{ kHz}$ . Seule une composante relativement lente avait alors mise en évidence.

L'existence de ce maximum de relaxation dans le repère tournant vers  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  dans les TILCs de la présente étude permet d'estimer un temps de corrélation dans l'approche développée à la fin du chapitre 3. Par cette approche, on obtient donc un temps caractéristique de l'ordre de la milliseconde pour les phénomènes à l'origine de la relaxation. Ce temps est particulièrement lent qui prouve la grande rigidité dans le système. Par ailleurs, du fait de cette valeur, l'approche perturbative employée pour l'étude de la relaxation est également remise en question pour  $R_{1\rho}$  et  $R_2$  (condition de Redfield, cf. chapitre 3).

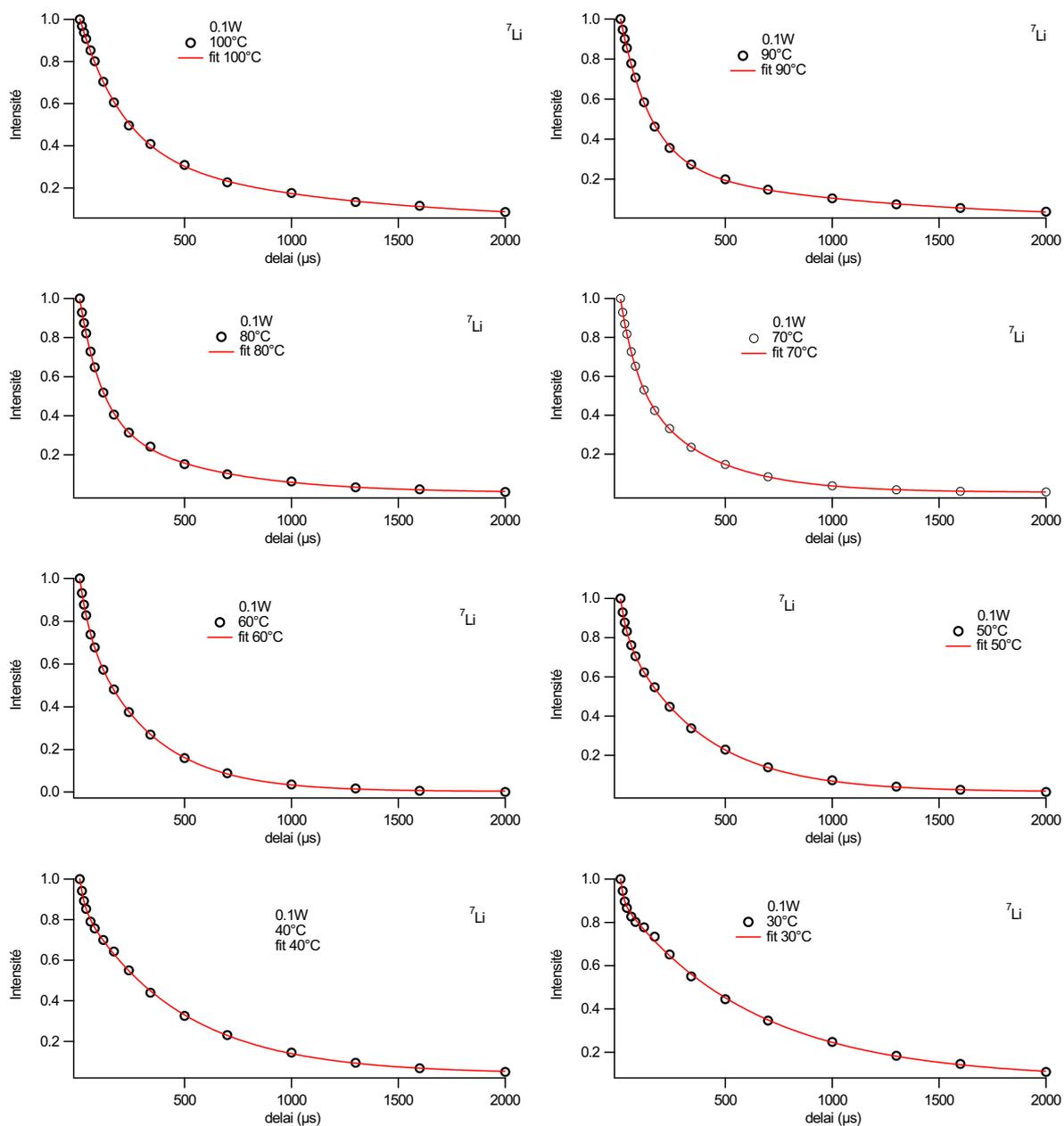


Figure 4.50 – Ajustements des courbes d’aimantation avec 2 composantes mesurés dans le repère tournant à  $\nu_1 = 2$  kHz sur le  ${}^7\text{Li}$  dans le BS12-TFSI-Li.

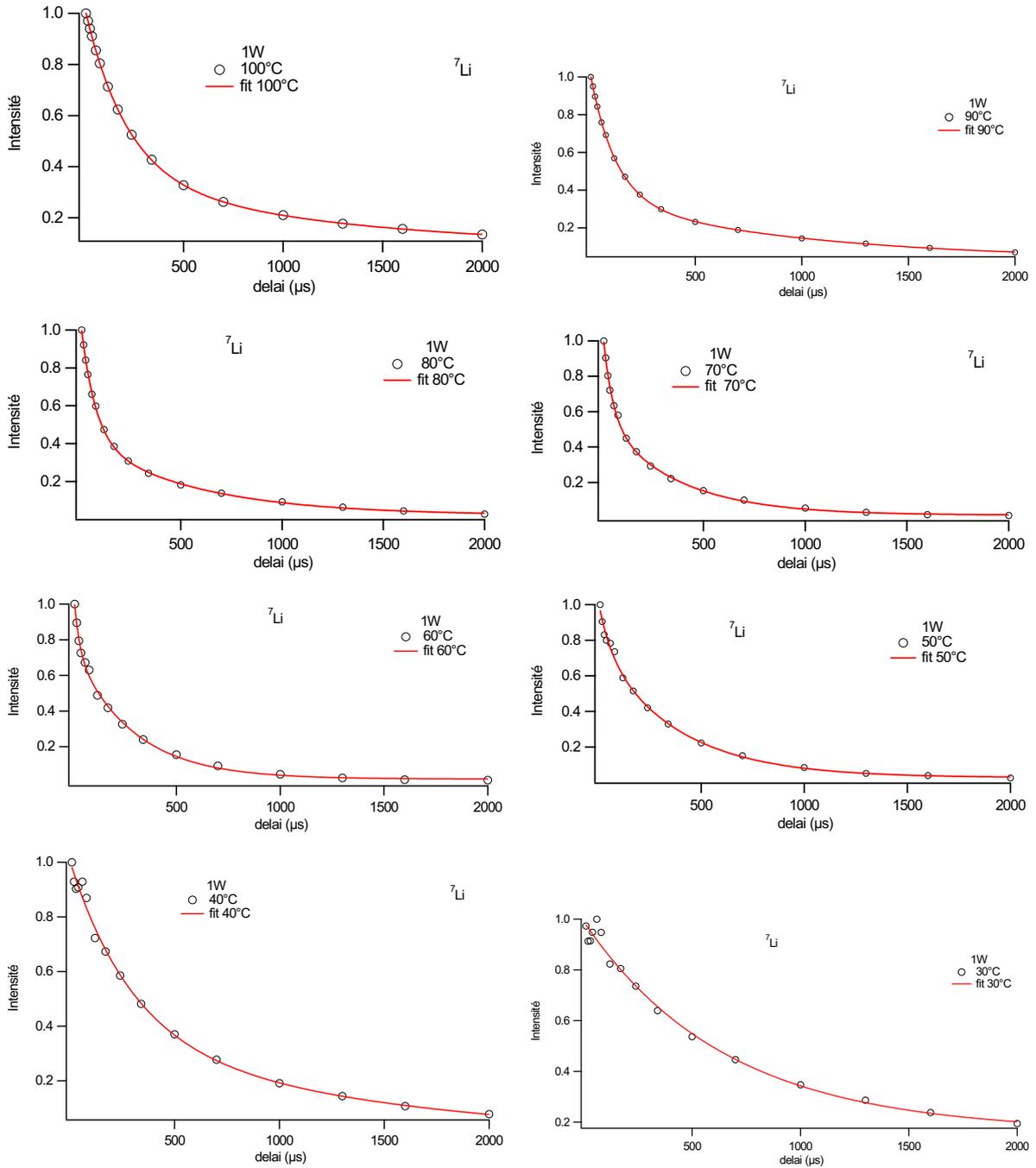


Figure 4.51 – Ajustements des courbes d'aimantation avec 2 composantes mesurés dans le repère tournant à  $\nu_1 = 6$  kHz sur le  ${}^7\text{Li}$  dans le BS12-TFSI-Li.

### 4.2.3 Étude de BS12-SO3-H et BS12-SO3-Li

Le TILC BS12-SO3-H a été aussi préparé que dans les mêmes conditions que le BS12-SO3-Li. Il a été aussi mesuré sur le spectromètre à 300 MHz même avec plusieurs scans, on arrive pas à détecter du signal car l'échantillon est très cristallin comme le montre la courbe SAXS-WAXS du chapitre 1.

#### 4.2.3.1 Conditionnement de l'échantillon

Du fait de la faible quantité de matière, l'échantillon BS12-SO3-Li est exactement celui qui a été mesuré en QENS au PSI (cf. fig 4.12). À l'ouverture de la cellule QENS, il est récupéré sous forme d'une huile visqueuse et par dissolution dans le dichlorométhane. La solution obtenue est ensuite introduite dans un tube RMN avec un capillaire de DMSO puis le dichlorométhane est évaporé par un chauffage à 60 °C pendant une nuit. Le tube est ensuite scellé à la flamme sous vide.

#### 4.2.3.2 Évolution des spectres avec la température

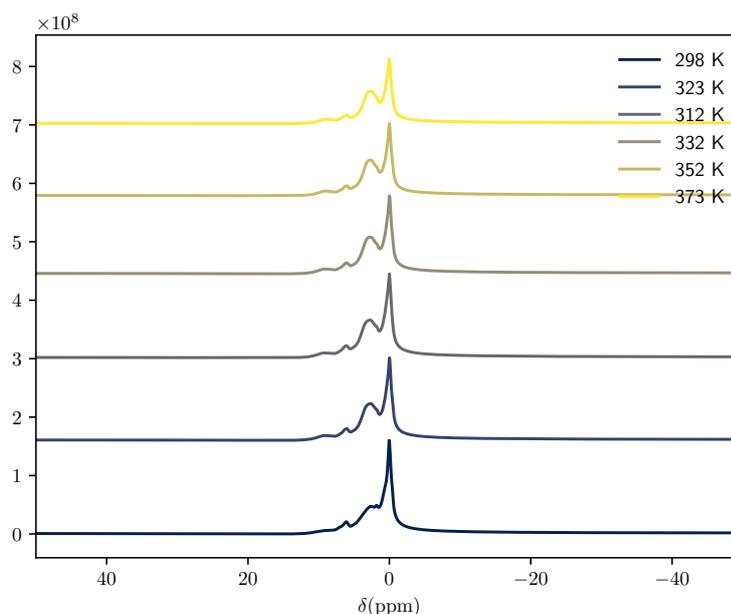


Figure 4.52 – Évolution avec la température des spectres  $^1\text{H}$  de l'échantillon BS12-SO3-Li.

La figure 4.52 décrit l'évolution des spectres  $^1\text{H}$  en fonction de la température. Les raies sont plus fines que pour l'échantillon BS12-TFSI-Li (voir figure 4.40) et permettent de distinguer les différents groupes caractéristiques de la molécule : aromatiques, groupes à proximité de l'azote et reste de la chaîne aliphatique. L'évolution en température est modérée avec par exemple une largeur de la raie située vers  $\delta = 0.6$  ppm correspondant à la chaîne aliphatique évolue de 78 Hz à température ambiante jusque vers 64 Hz à 100 °C. Les raies restent donc larges par rapport à un échantillon liquide.

La figure 4.53 montre l'évolution des spectres des ions lithium sur la même gamme de température. En plus de la raie satellite très large ayant pour origine l'effet des couplages quadrupolaires non-moyennés, il est possible de distinguer deux contributions plus fines

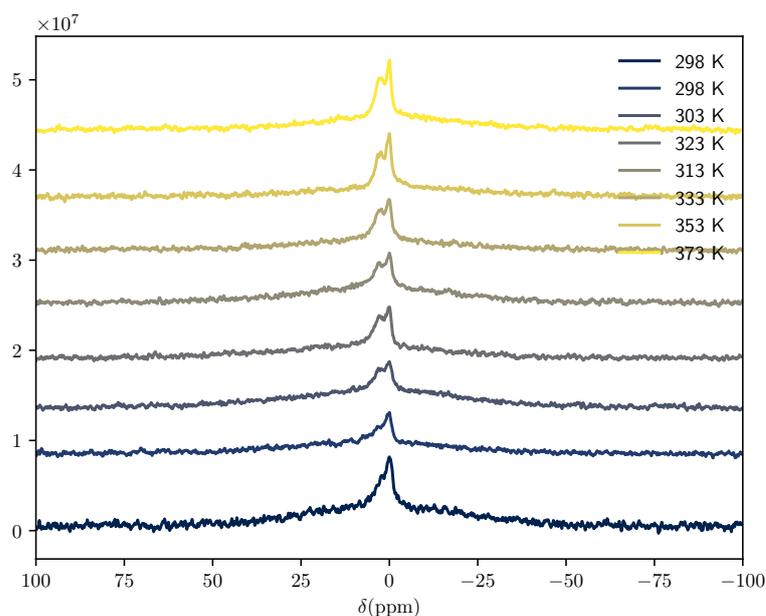


Figure 4.53 – Évolution avec la température des spectres  ${}^7\text{Li}$  de l'échantillon BS12-SO3-Li.

qui se distinguent au fur et à mesure que la température augmente du fait de l'augmentation de la résolution. La coexistence de ces deux pics suggère deux populations d'ions lithium au sein de l'échantillon discernables à l'échelle de temps de l'expérience sans qu'il soit possible d'avoir une attribution plus précise car aucune autre indication structurale ne conduit à cette conclusion.

En conséquence nous avons décidé d'ajuster les spectres  ${}^7\text{Li}$  par une gaussienne large additionnée de deux lorentziennes plus fines. Les analyses des différents spectres sont présentées sur la figure 4.54. La première fonction, étroite et intense, est associée à l'ajustement du pic de déplacement chimique le plus faible du spectre du  ${}^7\text{Li}$  et est nommée *etroite*<sub>1</sub>. La seconde fonction, moins intense, est ajustée au pic légèrement plus large et est nommée *etroite*<sub>2</sub>. La gaussienne large (en couleur verte) correspond à l'ajustement du pied de chaque spectre, causée par les interactions quadrupolaires. Le fit total est représenté en rouge dans chaque spectre.

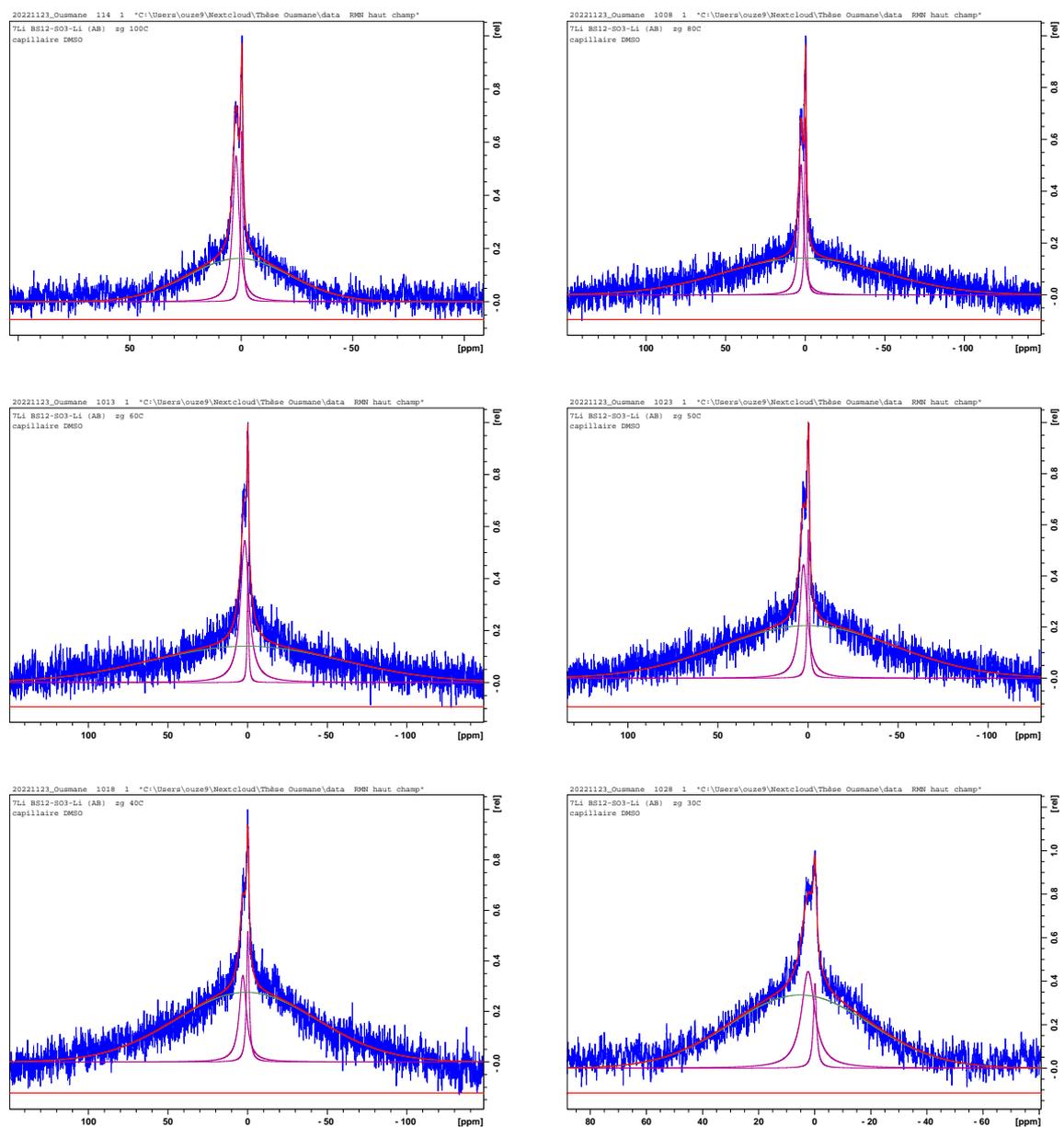


Figure 4.54 – Ajustement des spectres  $^7\text{Li}$  de BS12-SO<sub>3</sub>-Li avec 2 composantes (gaussienne large et 2 Lorentzienne étroites) à différentes températures.

Les évolutions de ces différentes largeurs de raie à mi-hauteur de chaque spectre sont reportées sur la figure 4.55 en fonction de la température.

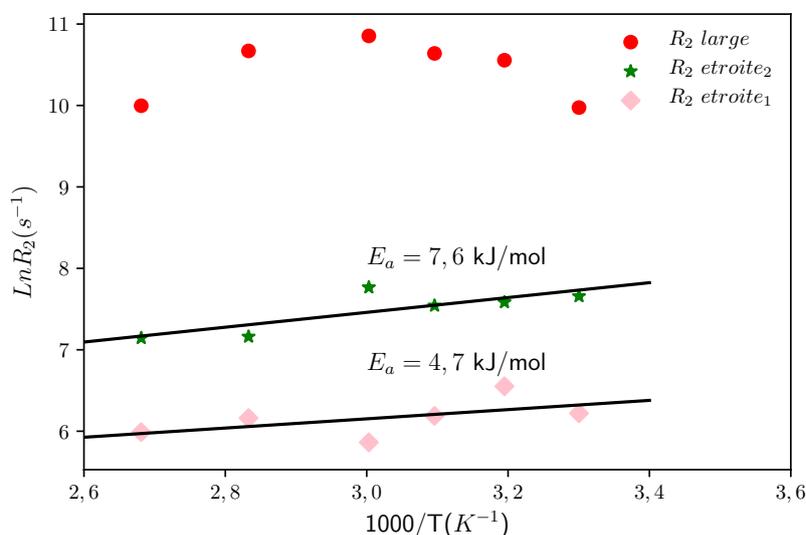


Figure 4.55 – Évolutions avec la température des largeurs de raie à mi-hauteur des spectres <sup>7</sup>Li de l'échantillon BS12-SO3-Li et les ajustements de l'énergie d'activation de leurs vitesses de relaxation transversales des composantes étroites.

On observe une légère diminution des largeurs de raie à mi-hauteur ajustées par les deux composantes étroites à mesure que la température augmente, caractérisant ainsi chacune une population de lithium. Le pic de déplacement chimique le plus faible (*étroite<sub>1</sub>*) est aussi le plus fin (une centaine de Hz) donc de plus faible  $R_2$ . L'énergie d'activation de cette contribution est assez faible de l'ordre de 5 kJ mol<sup>-1</sup>. Le pic de déplacement chimique le plus élevé est près de dix fois plus large avec une largeur proche de 1 kHz et l'énergie d'activation est à peine plus importante, vers 8 kJ mol<sup>-1</sup>. La composante très large modélisée par la gaussienne a une largeur de l'ordre de 10 kHz et ne présente pas une évolution nette en température du fait notamment de l'imprécision de sa détermination.

#### 4.2.3.3 Relaxation longitudinale dans BS12-SO3-Li

De la même manière que pour les protons et les ions lithium du composé BS12-TFSI-Li, la relaxation longitudinale a été déterminée par l'utilisation de la séquence d'impulsions saturation-récupération.

Dans ce matériau, la vitesse de relaxation longitudinale du proton <sup>1</sup>H a été mesurée à la température de 100 °C. Pour le pic correspondant à la chaîne aliphatique vers 0,6 ppm, la vitesse de relaxation est mesurée à  $R_1 = 1,7 \text{ s}^{-1}$ , valeur assez proche de celle de BS12-TFSI-Li. Une étude plus approfondie a été menée avec le cyclage de champ (cf. § 4.2.4).

Pour le <sup>7</sup>Li, les ajustements de la courbe d'aimantation en fonction de la température sont présentés dans la Figure 4.56. Dans cette représentation, l'axe des délais est présenté de manière logarithmique pour faciliter la visualisation des ajustements des premiers points de délai.

Les ajustements par une fonction exponentielle sont plutôt satisfaisants, à l'exception de celui à 100 °C et conduisent à une seule valeur de  $R_1$  à l'incertitude expérimentale près pour les deux pics présents sur le spectre. Comme pour BS12-TFSI-Li une seule relaxation

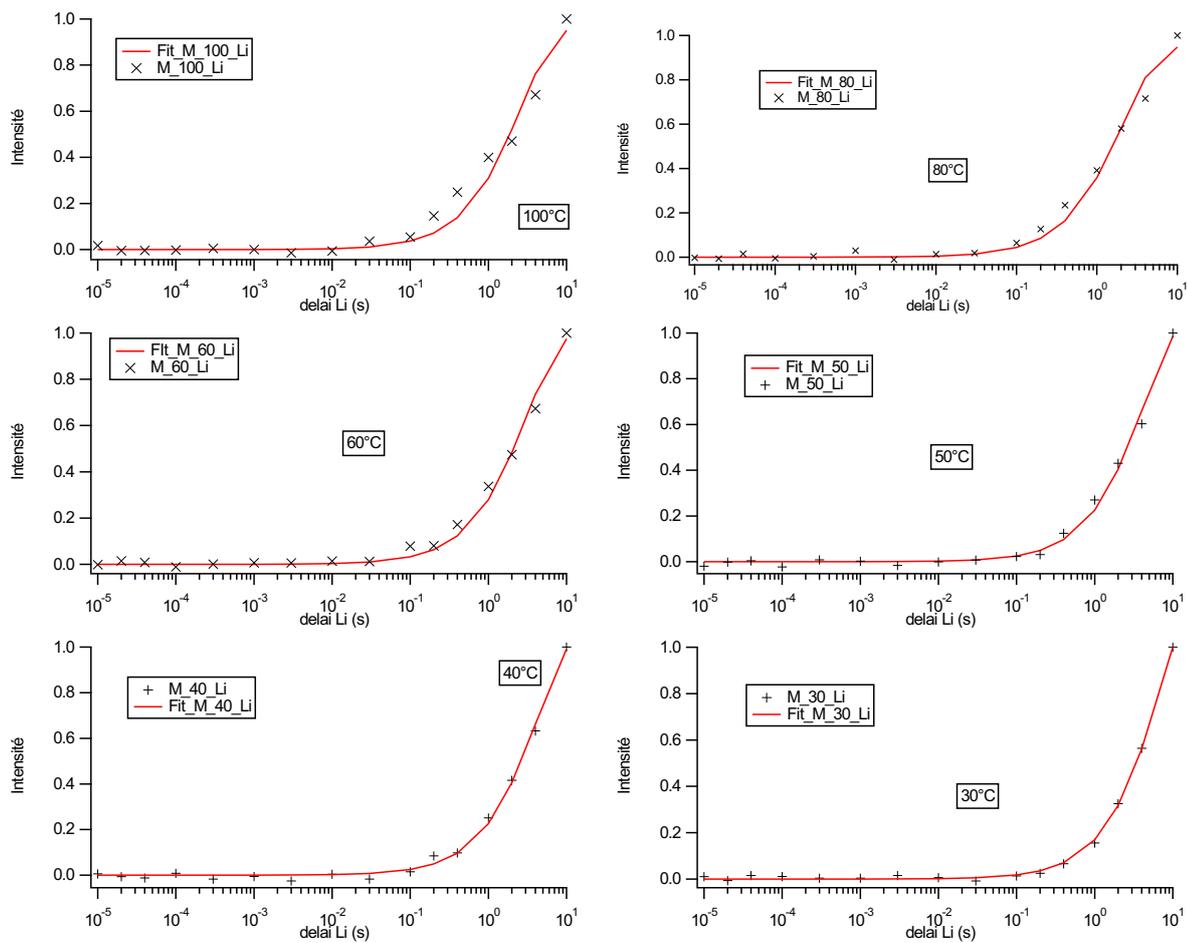


Figure 4.56 – Ajustement des évolutions de l'aimantation du  ${}^7\text{Li}$  de BS12-SO3-Li en fonction du délai

moyenne est donc observée concluant à l'indiscernabilité des composantes rapides et lentes attendues pour un spin  $\frac{3}{2}$  et à l'existence d'une faible dispersion entre  $\omega_0$  et  $2\omega_0$

Les résultats sont reportés sur la Figure 4.57 qui met en évidence une augmentation de la vitesse de relaxation à mesure que la température augmente jusque vers 80 °C et un point incertain à 100 °C. Dans la gamme de température jusque vers 80 °C on peut associer l'évolution à une énergie d'activation de  $E_a = 19.6 \pm 2.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  très proche de ce qui a été observé pour BS12-TFSI-Li d'une part et par Bresser et al. [222] dans un système analogue. La relaxation du lithium dans le BS12-SO3-Li ne suit pas totalement la loi d'Arrhenius sur toute la gamme de température. On a pas pu l'ajuster avec le modèle de VTF du fait de la température de transition vitreuse non observée lors de la mesure DSC sur la gamme de température étudiée de ce matériau.

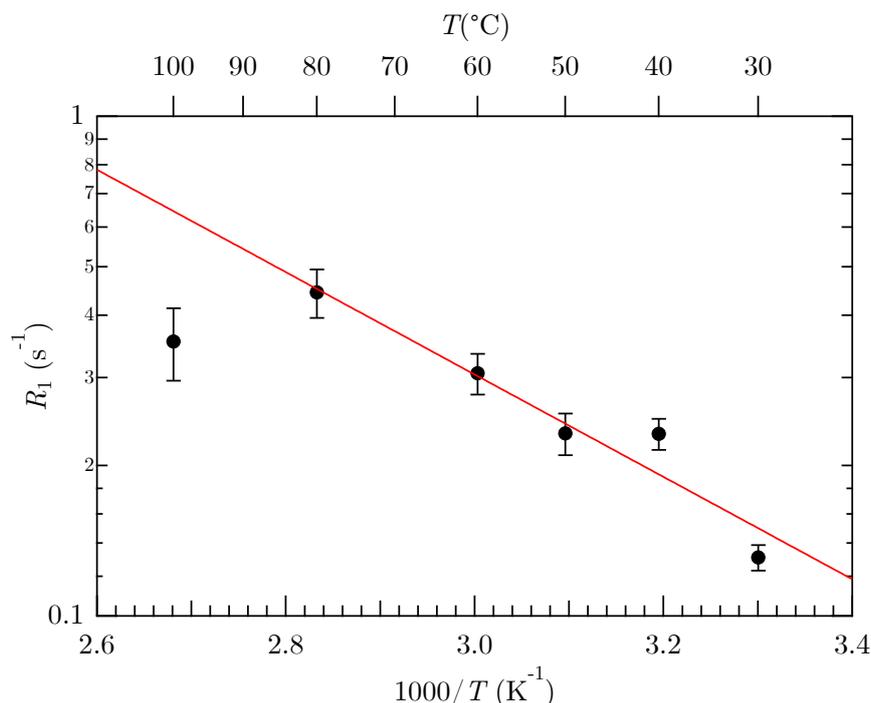


Figure 4.57 – Évolution de la vitesse de relaxation longitudinale du  $^7\text{Li}$  et ajustement en fonction de l'inverse de température du composé de BS12-SO3-Li.

Comme pour BS12-TFSI-Li, les évolutions inverses de  $R_1$  et  $R_2$  avec la température montrent que la dynamique du système est lente, dit autrement au régime basse température avec  $\omega_0\tau_c \gg 1$ .

## 4.2.4 Tentatives de mesures par relaxométrie RMN à champ cyclé

### 4.2.4.1 Conditionnement des échantillons et mesures

Le conditionnement des échantillons utilisé est identique à celui des échantillons préparés dans les tubes de 5 mm en RMN haut champ décrit plus haut. La différence réside dans l'utilisation de tubes de 10 mm de diamètre pour les expériences à champ cyclé et l'absence de capillaire de DMSO. La sensibilité de ces expériences étant plus faible la quantité d'échantillons pour réaliser les mesures est plus importante. D'autre part, la fenêtre de vitesses de relaxation accessibles est réduite. (cf. 3). Ces deux contraintes fortes ont limité grandement les mesures pour les échantillons initialement envisagées dans ce travail.

### 4.2.4.2 Dispersion de la relaxation RMN du $^1\text{H}$ dans BS12-SO3-Li

**Paramètres de mesure** La relaxation longitudinale a été mesurée avec le smartracer entre 25 °C et 100 °C dans une gamme de fréquence de Larmor allant de 10 kHz à 10 MHz. La fréquence d'acquisition était 7.0 MHz et la fréquence de polarisation 5.0 MHz. Pour des fréquences inférieures à 4 MHz, la séquence prépolarisée (PP) a été employée alors que la séquence non-polarisée (NP) a été utilisée au-delà. L'impulsion  $\pi/2$  avait pour durée 4.3  $\mu\text{s}$  et le temps de basculement (*switching time*) était 5 ms. Les courbes d'aimantation ont été déterminées avec 32 délais  $\tau$  espacés logarithmiquement de  $0.01T_1$  à  $4T_1$ .

**Résultats et discussion** Le profil de dispersion de la relaxation est tracé pour différentes températures sur la figure 4.58. On constate une dispersion très marquée de la vitesse de relaxation sur cette gamme de fréquence avec un facteur de l'ordre de 100 pour certains échantillons entre la vitesse de relaxation à 10 kHz et à 10 MHz. Cette dispersion est plus prononcée pour les hautes températures car si l'augmentation de  $T$  conduit à la diminution notable de la vitesse de relaxation à haute fréquence, ce n'est pas le cas à basse fréquence.

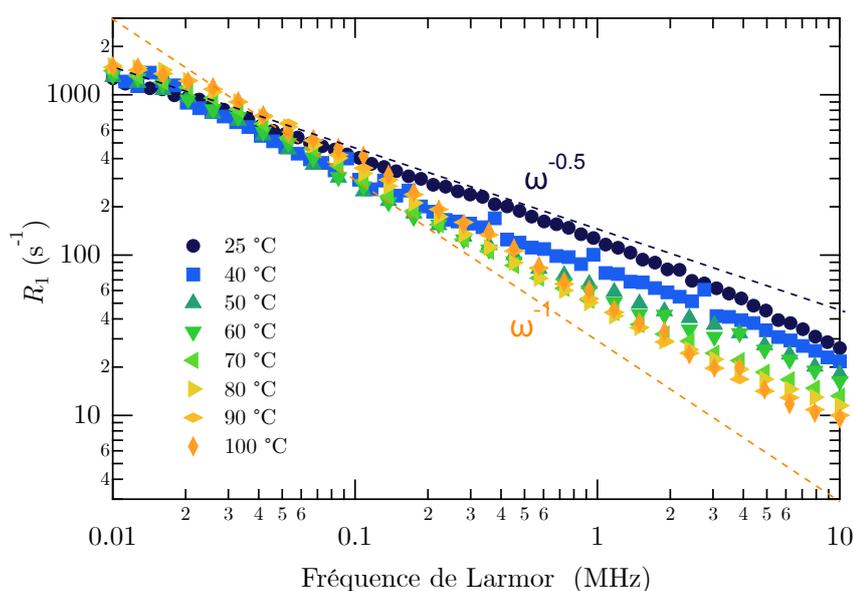


Figure 4.58 – Profils de relaxation du proton mesurés à différentes températures dans le système BS12-SO3-Li

L'évolution des vitesses de relaxation en fréquence ne font pas apparaître de ruptures marquées mais se rapprochent plutôt de comportement de type loi de puissance qui peuvent être rapprochés d'observations faites dans des systèmes de cristaux liquides. Dans ces derniers, la relaxation est dans certains régimes contrôlée par les fluctuations collectives d'orientation où le couplage à pour origine des effets élastique et hydrodynamique [178, 230]. Dans le cas de propriétés viscoélastiques isotropes (comme pour les nématiques), on a la dépendance suivante  $R_1 \propto \omega^{-\frac{1}{2}}$ . En revanche, si les constantes élastiques tendent à être fortement anisotropes (comme dans les smectiques ou des systèmes bidimensionnels, la dispersion devient  $R_1 \propto \omega^{-1}$ . Ces deux comportements sont tracés pour comparaison sur la figure 4.58.

L'évolution de  $R_1$  en fonction de la température pour une fréquence de résonance de 10 MHz est tracée sur la figure 4.59. L'énergie d'activation associée est  $12.9 \pm 0.5$  kJ mol<sup>-1</sup> et confirme que les processus d'activation sont associés à des énergies plus faibles tant pour les ions lithium que pour la matrice protonnée dans BS12-SO3-Li par rapport à BS12-TFI-Li.

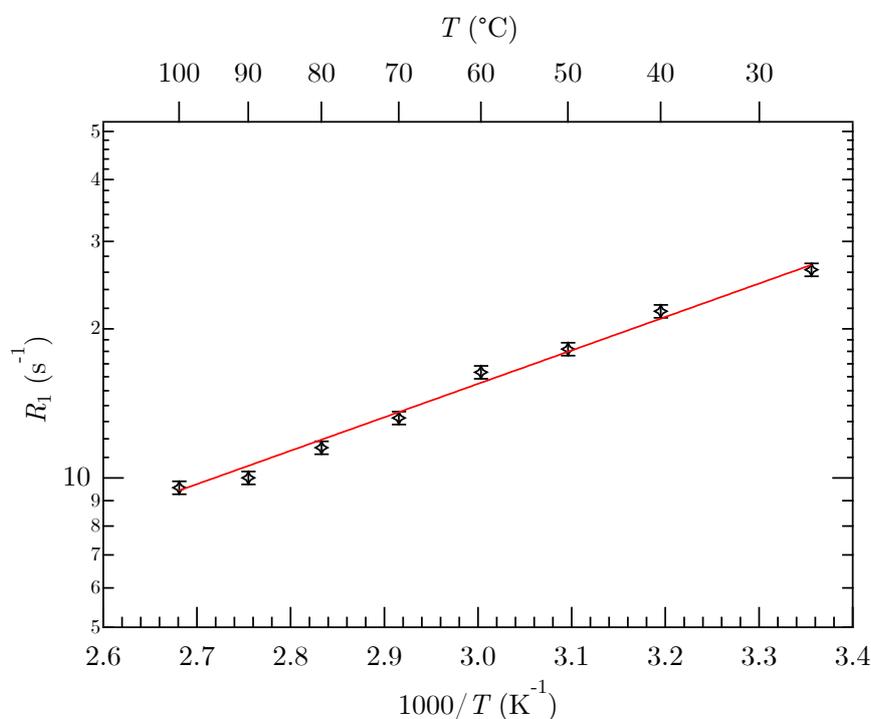


Figure 4.59 – Évolution de la vitesse de relaxation longitudinale en fonction de la température à 10 MHz.

#### 4.2.4.3 Dispersion de la relaxation RMN du <sup>7</sup>Li dans BS12-SO3-LI

**Paramètres de mesure** La relaxation longitudinale a été mesurée avec le spinmaster entre 80°C à 7.75 MHz (20 MHz <sup>1</sup>H) en utilisant la séquence non-polarisée (NP). La fréquence d'acquisition était 11.96 MHz (30 MHz <sup>1</sup>H). L'impulsion  $\pi/2$  avait pour durée 20  $\mu$ s et le temps de basculement (*switching time*) était 5 ms. La courbe d'aimantation a été déterminée avec 16 délais  $\tau$  linéairement espacés de 0.7 ms à 0.28 s. 1024 accumulations ont été nécessaires pour obtenir une courbe d'aimantation encore très bruitée. Il est à noter que ces conditions de fonctionnement sont à la limite de ce que peut réaliser l'instrument sans être endommagé.

**Résultat et discussion** À 7.75 MHz (20 MHz  $^1\text{H}$ ), la vitesse de relaxation longitudinale a été estimée à  $R_1 \simeq 15 \pm 3 \text{ s}^{-1}$  soit près de 30 fois plus de ce qui a été mesuré à 116 MHz (300 MHz  $^1\text{H}$ ). Ce résultat suggère donc l'existence d'une forte dispersion dans la gamme comprise entre la dizaine et la centaine de MHz qu'il faudrait pouvoir explorer, par exemple en utilisant un relaxomètre à champ variable, puisque cette zone n'est pas accessible par la méthode du champ cyclé.

## 4.3 Conclusions

À l'échelle moléculaire, sondée par le QENS, peu de différences significatives existent entre les différents systèmes malgré des structures assez différentes (cf. chap. 1). Pour tous en effet, il est possible d'identifier une dynamique localisée relativement rapide attribuable aux mouvements de réorientation des chaînes et une dynamique plus lente qui semble correspondre à celle de la molécule. Cette dernière s'accélère avec l'augmentation de la température et montre un caractère diffusif pour les échantillons SO3 à haute température (500 K) alors qu'elle s'avère localisée pour toutes les autres conditions. La signature d'une composante correspondant à la dynamique propre du contre ion et donc associé au transport de charge dans le système ne parvient pas à être isolée.

À une échelle intermédiaire, la RMN apporte des informations complémentaires. Les échantillons montrent tous une très forte dispersion entre les valeurs de vitesse de relaxation longitudinale et transversales indiquant ainsi une dynamique particulièrement lente comparée à l'inverse de la fréquence de Larmor (régime de basse température  $\omega_0\tau_c \gg 1$ ). Une conséquence pratique de cette forte dispersion est d'une part de rendre très difficile une partie des expériences initialement envisagées comme la mesure du coefficient de diffusion par PFG-NMR et la quantification précise de la dispersion par relaxométrie à champ cyclé. D'un point de vue plus formel, du fait de la dynamique particulièrement lente il est possible que l'approche perturbative utilisée pour décrire la relaxation ne soit plus légitime. Comme pour le QENS, il n'est pas possible de distinguer une contribution particulière associée à la dynamique propre des ions  $\text{H}^+$  dans les structures. La sélectivité isotopique de la RMN permet tout de même de distinguer les ions lithium qui montrent une dynamique plus rapide et une barrière d'activation plus faible dans BS12-SO3-Li que BS12-TFSI-Li. Le comportement observé est assez similaires à celui présent dans d'autres systèmes TILCs [222] ou plus généralement solides [173, 228].

Ces résultats ne permettent pas d'éclairer les comportements singulièrement différents constatés en termes de conductivités pour ces systèmes entre les deux natures de groupe-ment anioniques, SO3 vs TFSI [71].



# Chapitre 5

## Dynamique dans les TILCs réticulés

Les polymères solides représentent une alternative intéressante pour s'affranchir les problèmes de sécurité et améliorer les performances des batteries lithium-ion.

Des études sur l'auto-assemblage de polymères ont déjà été documentées dans la littérature [67, 231, 232]. Toutes ces études reposent sur la conduction du lithium à travers des chaînes de polymères tels que le PEO ou les polycarbonates. En tenant compte des limitations discutées dans les chapitres précédents, il apparaît que la conduction au sein de structures de type cristal liquide est peut être une opportunité pour obtenir des conductivités élevées [233].

Les polymères cristaux liquides ioniques constituent une catégorie particulière. Il s'agit de polymères capables de s'auto-assembler grâce à leurs propriétés de cristal liquide. Une approche alternative pour intégrer avec succès les propriétés des cristaux liquides dans un polymère consiste à utiliser des copolymères [234].

### 5.1 Propriétés des polymères TILCs réticulés

Parmi les différentes voies possibles pour former un film ou une membrane auto-supporté à partir d'une molécule, nous avons choisi la photo-réticulation du monomère. La synthèse de ces polymères réticulés à base de TILCs a été réalisée par les partenaires du projet ANR *Move Your Ion*.

#### 5.1.1 Synthèse du polymère réticulé BSV-12-SO3-H

La synthèse du BSV-12-SO3H a été adaptée pour ajouter un groupement vinyle à l'extrémité des chaînes alkyles et permettre la réticulation. Le polymère réticulé BSV12-SO3-H est obtenue par réaction thiol-ène activée par irradiation UV. L'agent réticulant employé, le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), du fait de ces quatre groupements thiol permet d'obtenir un réseau tridimensionnel, comme représenté dans la figure 5.1, en réagissant avec les fonctions vinyliques [5, 96].

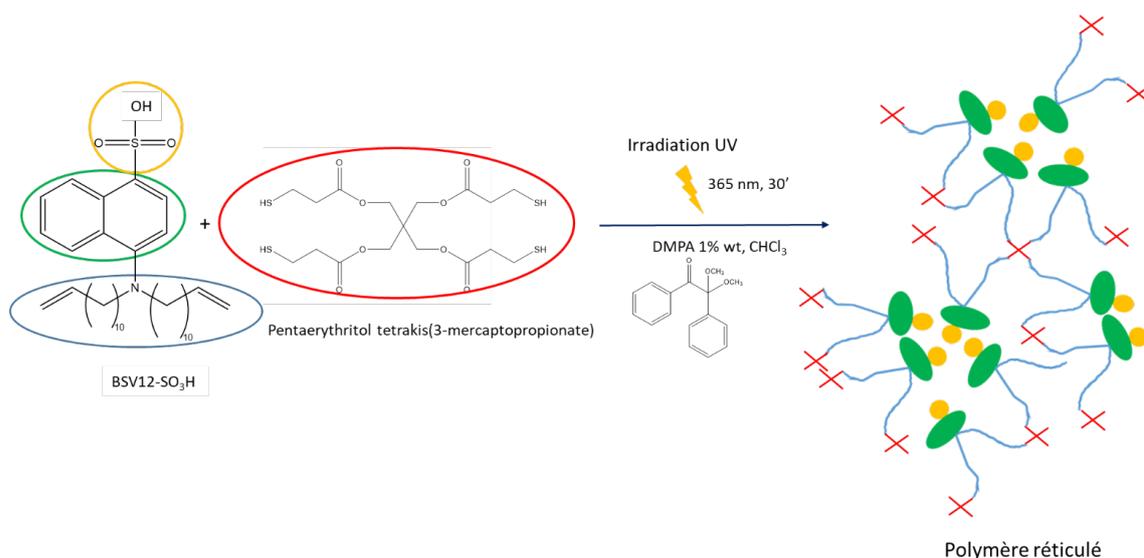


Figure 5.1 – Schéma réactionnel de la synthèse des polymères réticulés de TILCs [5, 96].

Le polymère réticulé BSV12-SO<sub>3</sub>-Li est obtenu par échange ionique avec LiOH avant réticulation. Les conditions de transformation sont décrites ci-après. Sous atmosphère inerte, le BSV12-SO<sub>3</sub>-H (0,5 g, 0,90 mmol, 1 eq.) puis l'hydroxyde de lithium monohydrate (0,038 g, 0,90 mmol, 1 eq.) sont successivement ajoutés dans un ballon contenant du méthanol (10 mL). Après 2 h de réaction à température ambiante, le solvant est évaporé. Le produit obtenu est un vernis marron (rendement 99 %).

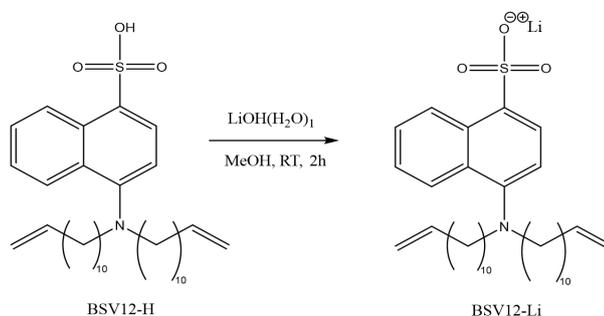
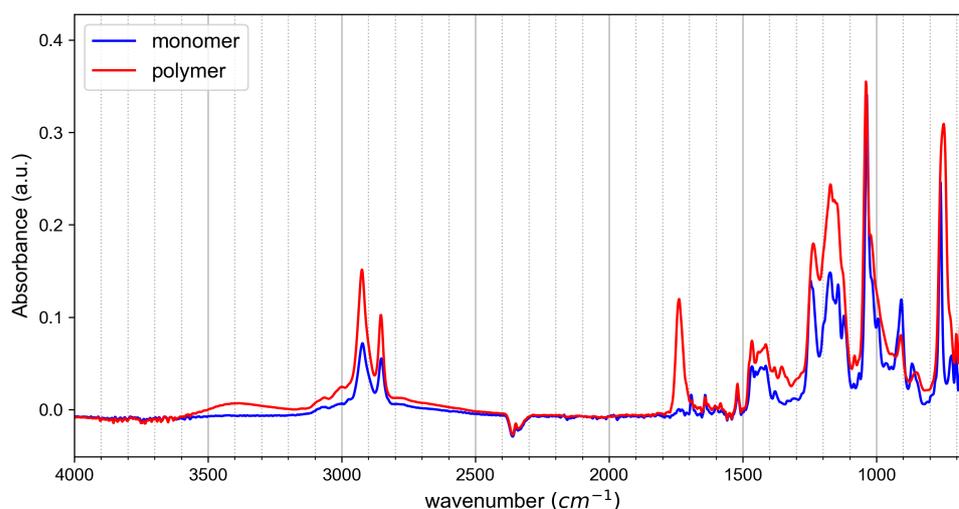


Figure 5.2 – Obtention du monomère Li à partir du monomère BSV12-SO<sub>3</sub>-H avec les conditions effectuées.

## 5.1.2 Propriété et structure des polymères sulfoniques

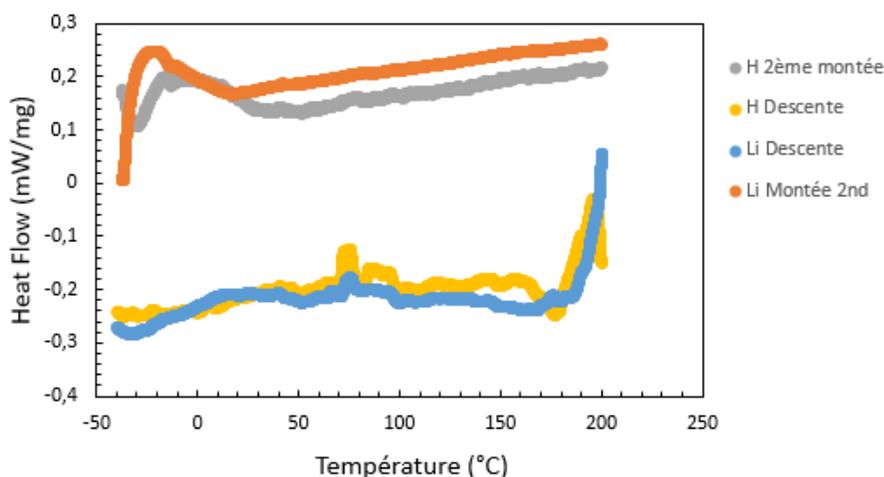
### 5.1.2.1 Spectroscopie infrarouge

Les mesures de spectroscopie infrarouge ont été effectuées par Caroline Keller (LISE) sur les monomères et polymères SO<sub>3</sub>H. Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre IR-ATR Bruker Vertex 70 (100 acquisitions pour l'échantillon et le bruit de fond). On voit clairement apparaître une bande vers 1730 cm<sup>-1</sup> correspondant au groupe ester de l'agent réticulant. On observe également une bosse large vers 3000-3500 cm<sup>-1</sup> pouvant provenir de molécules d'eau, les matériaux sulfoniques étant généralement très hygroscopiques. La réticulation n'a pas été réalisée sous atmosphère contrôlée et le polymère n'a pas été séché avant les mesures infrarouge.

Figure 5.3 – Spectre infrarouge du monomère et du polymère SO<sub>3</sub>H.

### 5.1.2.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les thermogrammes des deux échantillons polymères ont été mesurés par L. Bernard (CEA) à l'aide d'un appareil DSC NETZSCH 404F1. L'échantillon est introduit dans un creuset fermé en aluminium de 40  $\mu$ L. La mesure a été effectuée entre  $-40$  °C et  $+200$  °C avec une rampe de  $10$  °C  $\text{min}^{-1}$  sous un flux d'hélium. Les données représentées sur la figure 5.4 représentent le dernier cycle descente/montée.

Figure 5.4 – Thermogramme des échantillons BSV12-SO<sub>3</sub>-Li et BSV12-SO<sub>3</sub>-H.

Aucune transition de phase n'est observée sur la gamme de mesure. On observe un comportement similaire pour la forme protonée et lithiée en montée en température. Le signal est très bruité, en particulier en descente en température, car la quantité d'échantillon utilisée est trop faible.

### 5.1.2.3 Conductivité ionique

Les mesures de conductivité ont été effectuées par le partenaire CEA de l'ANR par spectroscopie d'impédance complexe (à l'aide d'un Potentiostat Biologic VMP-300 via

le logiciel EC-Lab). Un potentiel de 100 mV est appliqué entre 1 MHz et 100 mHz. L'échantillon est placé sous une forme de pastille de 8 mm de diamètre, dans une cellule de mesure KP-Solid Cell avec un couple de serrage de 7 N m. La conductivité obtenue entre 330 K et 425 K est représentée Figure 5.5.

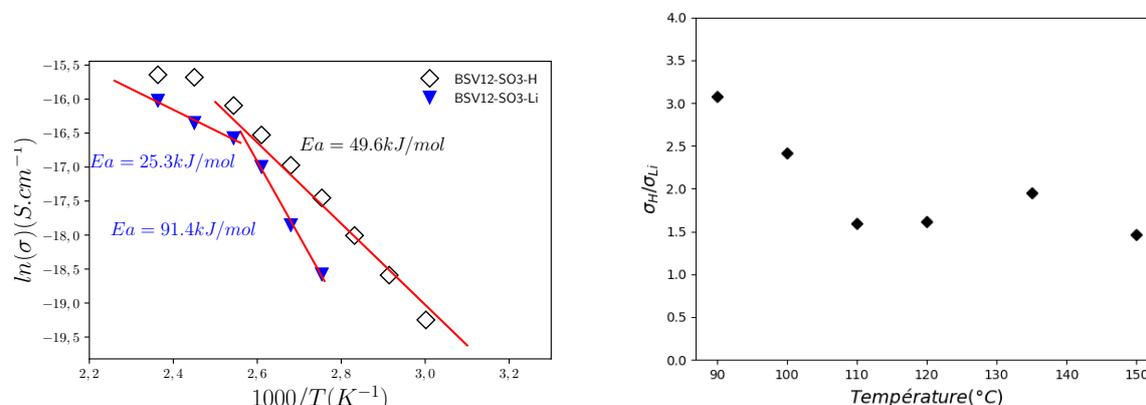


Figure 5.5 – Évolutions de la conductivité de BSV12-SO3-H et BSV12-SO3-Li et leurs ajustements avec la loi d'Arrhenius en fonction de la température. À droite, rapport des conductivités des polymères SO3H et SO3Li.

La conductivité de BSV-12-SO3H évolue entre  $4,37 \times 10^{-9} S \cdot cm^{-1}$  et  $1,6 \times 10^{-7} S \cdot cm^{-1}$  de 60 °C à 150 °C. Ces valeurs sont inférieures à celles de l'état de l'art pour des TILCs polymérisés présentant des conductivités atteignant  $10^{-5} S \cdot cm^{-1}$  à 180 °C [235]. La conductivité de BSV12-SO3-Li évolue entre  $10^{-9} S \cdot cm^{-1}$  et  $10^{-7} S \cdot cm^{-1}$  sur une gamme de température de 90°C à 150°C. La conductivité ionique est globalement plus faible pour le polymère lithié (facteur 1,5 à 3, Figure 5.5). Les faibles conductivités des polymères peuvent être dues à leurs auto-organisations nano structurées ( $\pi$ - $\pi$  stacking).

Pour déterminer l'énergie d'activation du processus suivant une loi d'Arrhenius, on peut ajuster la dépendance du logarithme de  $\sigma$  en fonction de  $1000/T$  par une droite :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5.1)$$

$\sigma_0$  est un terme pré-exponentiel,  $E_a$  est une énergie d'activation en  $kJ \cdot mol^{-1}$  et  $R$  la constante des gaz parfait. La conductivité semble suivre une loi d'Arrhenius dans le polymère H en dessous de 410 K avec une énergie d'activation  $E_a = 49,6 kJ \cdot mol^{-1}$ .

Dans le cas du polymère Li on observe deux régimes différents avec une transition autour de 390 K. On trouve  $E_a(Li) = 25,3 kJ \cdot mol^{-1}$  au dessus de 390 K et  $91,4 kJ \cdot mol^{-1}$  en dessous.

Dans les électrolytes solides organiques, typiquement à base de PEO, on observe généralement une loi de type VTF (cf. chapitre 1, § 1.3.2) :

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} e^{-\frac{B}{R(T-T_0)}} \quad (5.2)$$

$T_0$  est généralement estimée à  $T_g - 50 K$ ,  $T_g$  étant la température de transition vitreuse du polymère. N'ayant pas observé de  $T_g$  dans la gamme de température sondée par DSC nous avons essayé plusieurs  $T_0$  (Figure 5.6). Nous n'observons pas de comportement linéaire pour aucune des valeurs de  $T_0$  testées avec les ajustements de VFT.

L'énergie d'activation pour le produit BSV12-SO3-H dans ces conditions de mesures est de  $39 kJ \cdot mol^{-1}$ . Soberats et al. ont reporté une énergie d'activation de  $64 kJ \cdot mol^{-1}$  dans le cas d'une phase cubique bicontinue  $Cub_{bi}$ .

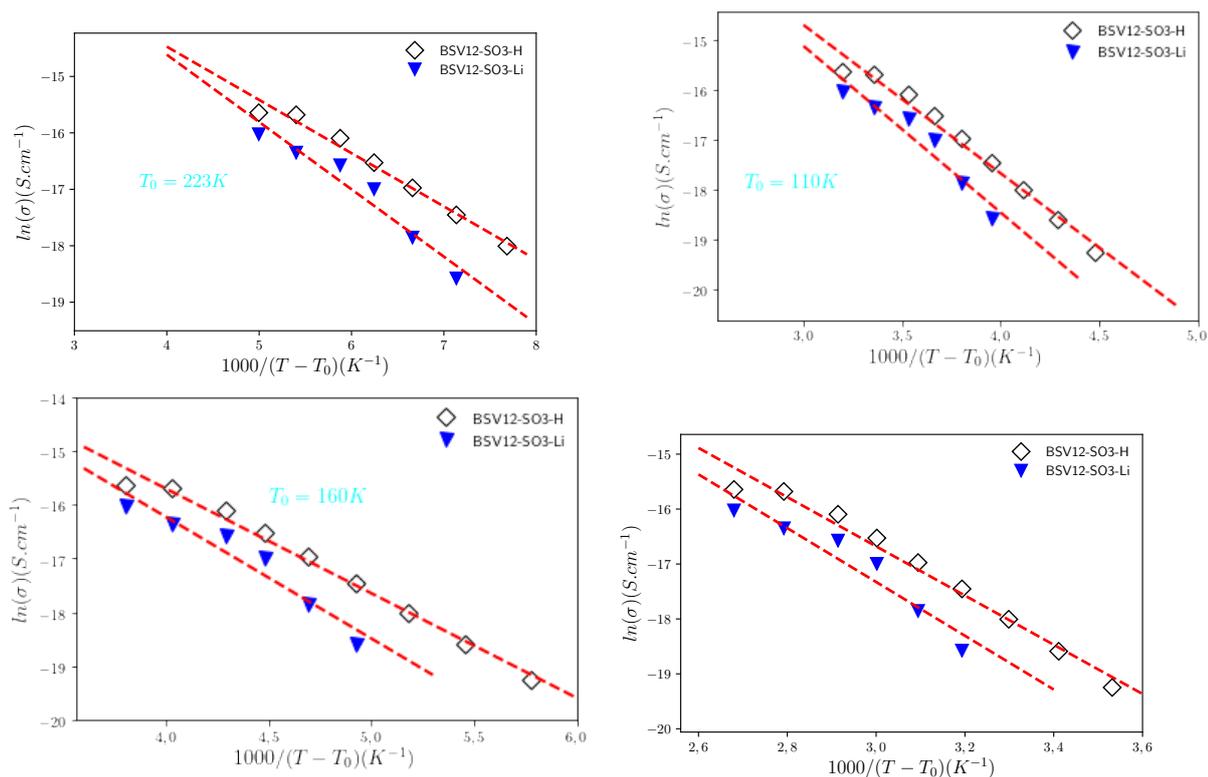


Figure 5.6 – Ajustement de la conductivité de BSV12-SO3-H et BSV12-SO3-Li avec un modèle VTF testé pour plusieurs valeurs de  $T_0 = T_g - 50$  K.

#### 5.1.2.4 Organisation structurale

Les mesures ont été réalisées sur Xeuss 3.0 (XENOCs) avec une platine de support en température Linkam MFS350 permettant de mesurer simultanément le SAXS et le WAXS sur une gamme de température allant de l'ambiante à 190°C.

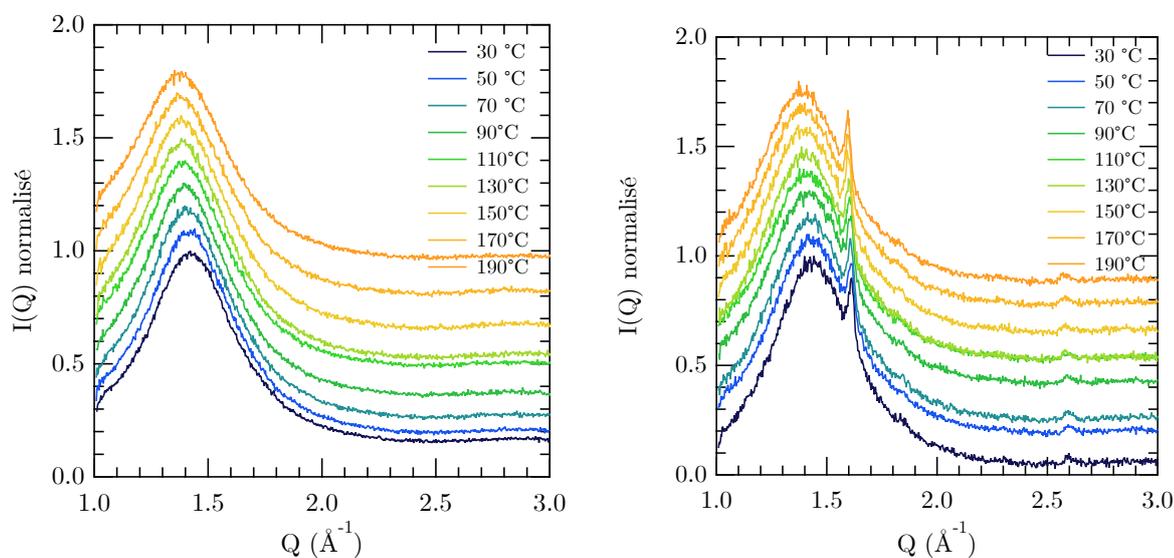


Figure 5.7 – Intensité diffusée au grands angles normalisées WAXS pour une gamme de température. Li gauche, H droite

**WAXS** Les courbes obtenues sont très similaires pour les deux polymères et évoluent peu avec la température. La distance caractéristique correspondant à ce pic est de l'ordre de  $4.5 \text{ \AA}$ , caractéristique du  $\pi$  *stacking*. On note un léger décalage vers les plus grandes distances avec la température (voir figure 5.8). On note également la présence de pics fins pour le BSV12-SO3-H. Des mesures complémentaires sont nécessaires pour attribuer ces pics. Ils est possible qu'une impureté soit présente dans la version protonée et qu'elle ait été évacuée lors de la lithiation.

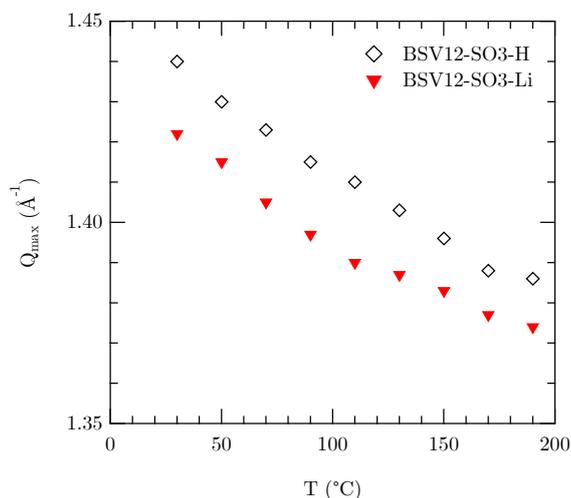


Figure 5.8 – Position du maximum du pic WAXS en fonction de la température

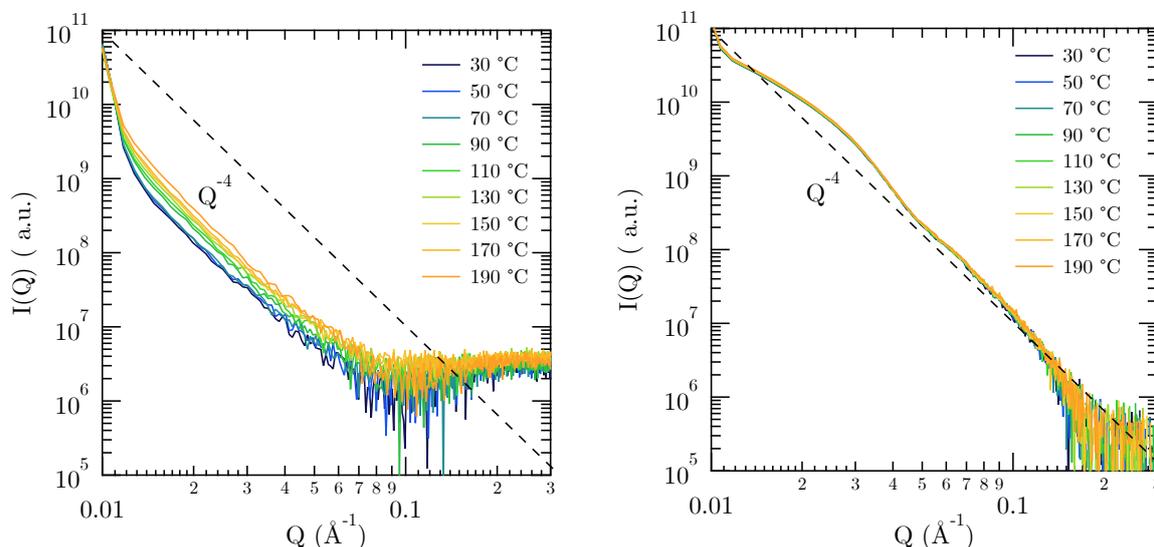


Figure 5.9 – Intensité diffusée aux petits angles, SAXS, du polymère Li (à gauche) et du polymère H (à droite) en fonction de la température (30°C à 190°C).

**SAXS** Les courbes brutes non soustraites de la cellule vide ni corrigées de la transmission, qui ne devrait a priori pas évoluer avec la température, sont représentées sur la figure 5.9. À petites valeurs de  $Q$  ( $< 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ ), la forte remontée aux petits angles est due au faisceau direct (pas de *beam stop*). Pour BSV12-SO3-H, on observe une courbe continûment décroissante vers un plateau de bruit de fond entre  $0.2$  et  $0.3 \text{ \AA}^{-1}$ . Ce plateau

est soustrait pour obtenir les courbes de la figure 5.9. On observe sur la gamme mesurée une décroissance globale proche de  $Q^{-4}$ , signalant l'existence d'une interface franche entre deux milieux, avec toutefois une oscillation près de  $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ . Il n'y a pas d'effet de température mesurable.

Le comportement est assez différent pour BSV12-SO3-Li pour lequel il y a à petites valeurs de  $Q$  une légère décroissance de l'intensité qui évolue également en  $Q^{-4}$ . À plus forte valeurs de  $Q$ , il n'y a pas de plateau mais une remontée entre  $0.1$  et  $0.3 \text{ \AA}^{-1}$  suggérant l'existence d'une corrélation dans cette gamme de vecteur d'onde. Le polymère étant réticulé il est surprenant de voir apparaître un pic de corrélation pour la version protonée et pas pour la version lithiée. Il est possible que la version protonée soit absorber un peu d'eau avant la mesure, pouvant gonfler un peu le matériaux. La zone  $0.1 - 0.3 \text{ \AA}^{-1}$  est particulièrement sensible au traitement du signal par la soustraction de celui de la cellule vide. Des mesures complémentaires sont donc nécessaires pour vérifier ces deux aspects.

## 5.2 Dynamique rapide de TILCs polymérisés par QENS

Le tableau 5.1 récapitule les mesures QENS effectuées sur FOCUS (PSI) sur les échantillons de TILCs réticulés.

Table 5.1 – Liste des échantillons polymères mesurés sur les spectromètres à temps de vol (FOCUS).

Échantillon	Températures (K)	Mesures
BSV12-SO3-Li	300	QENS
	400	QENS
	500	QENS
	100K - 500K	EFWS et IFWS
BSV12-SO3-H	300	QENS
	400	QENS
	500	QENS
	100K - 500K	EFWS et IFWS

### 5.2.1 Données brutes

Les spectres des composés BSV12-SO3-H et BSV12-SO3-Li ont été mesurés à différentes températures (300 K, 400 K et 490 K) et sont illustrés à petite valeur de  $Q$  et grande valeur de  $Q$  sur la Figure 5.10.

Dans les matériaux BSV12-SO3-H et BSV12-SO3-Li, les spectres correspondant aux différentes températures révèlent tous un signal quasi-élastique dans la plage de transfert d'énergie. Plusieurs observations peuvent être faites à cet égard :

- Aux faibles valeurs de  $Q$ , le signal présente un élargissement progressif à mesure que la température augmente.
- Aux valeurs élevées de  $Q$ , l'intensité du signal décroît de manière plus marquée, et l'élargissement devient encore plus prononcé avec l'augmentation de la température.

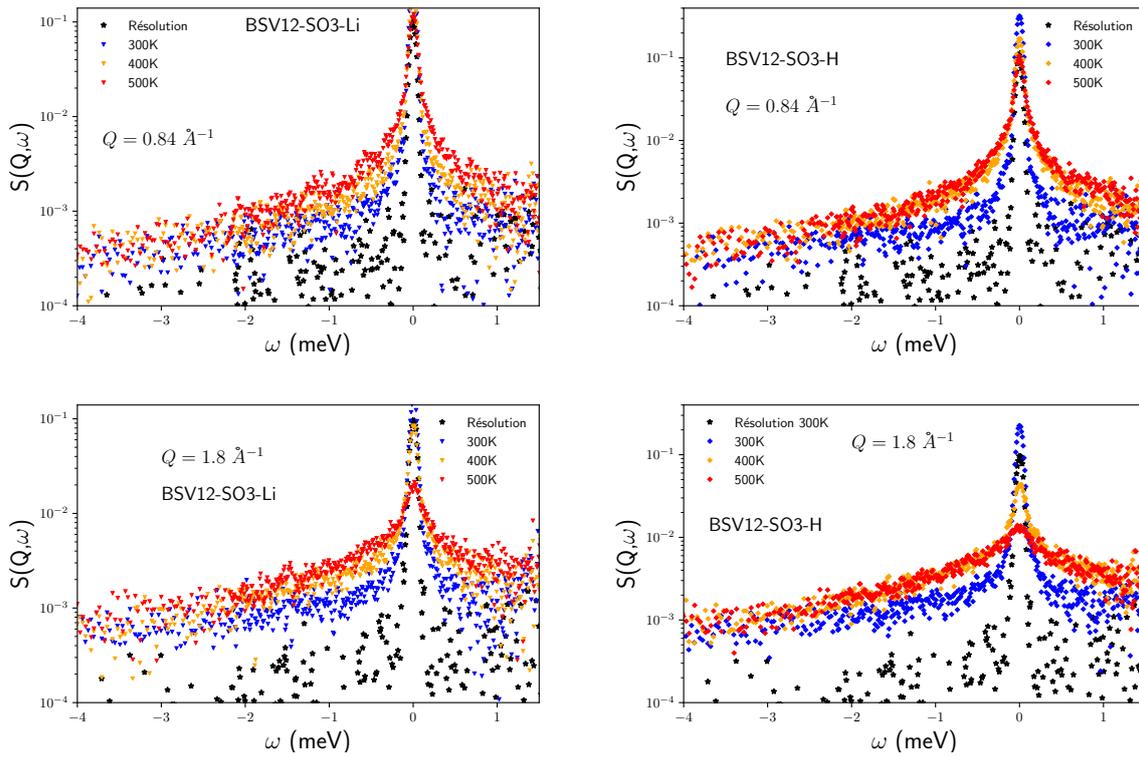


Figure 5.10 – Spectres de facteur structure dynamique à petite valeur de  $Q$  et grande valeur de  $Q$  sur les polymères réticulés BSV12-SO3-H et BSV12-SO3-Li

## 5.2.2 Analyse en température : EFWS, IFWS et MSD

### 5.2.2.1 EFWS & IFWS

Les scans élastiques et inélastiques effectuées sur les échantillons BSV12-SO3-H et BSV12-SO3-Li sont analysées en suivant la même approche que celle utilisée pour les monomères de TILCs.

Concernant les scans élastiques (EFWS) réalisés sur les échantillons BSV12-SO3-H et BSV12-SO3-Li, l'intervalle de transfert d'énergie choisi se situe dans la plage de résolution de l'appareil, avec une largeur totale à mi-hauteur de 47  $\mu\text{eV}$  (similaire à celle des monomères sulfonés).

En ce qui concerne les scans inélastiques (IFWS) effectués, deux intervalles de transfert d'énergie distincts ont été utilisés ( voir 5.5) :

- région de l'élargissement quasi-élastique très proche du pic élastique d'énergie moyenne 100  $\mu\text{eV}$ ,
- région de l'élargissement quasi-élastique très éloignée du pic élastique, 2 meV.

Table 5.2 – Zones de transfert d'énergie choisies dans les spectres  $S(Q, \omega)$ .

Échantillon	$T$ (K)	EFWS ( $\mu\text{eV}$ )	IFWS large (meV)	Zone IFWS étroite (meV)
BSV12-SO3-Li	100 - 500	$\pm 23.5$	-2.5 ; -1.5	-0.15 ; -0.05
BSV12-SO3-H	100 - 500	$\pm 23.5$	-2.5 ; -1.5	-0.15 ; -0.05

La Figure 5.11 illustre les évolutions de l'intensité élastique en montée et descente en température sur ces deux polymères. L'échantillon est d'abord refroidi de l'ambiante à 100 K (en vert), puis en chauffant à partir de 100 K jusqu'à 490 K (en rouge) avec une rampe en température de 1,5 K par minute. Enfin le refroidissement final (en bleu) se fait avec la même vitesse, de 490 K à 300 K. Chaque point expérimental est obtenu avec des temps d'acquisition de 2 minutes.

Sur le polymère réticulé Li, une distinction significative est observée entre la montée en température et les diverses phases de refroidissement. En revanche, sur le polymère H, aucune hystérésis n'est clairement observée.

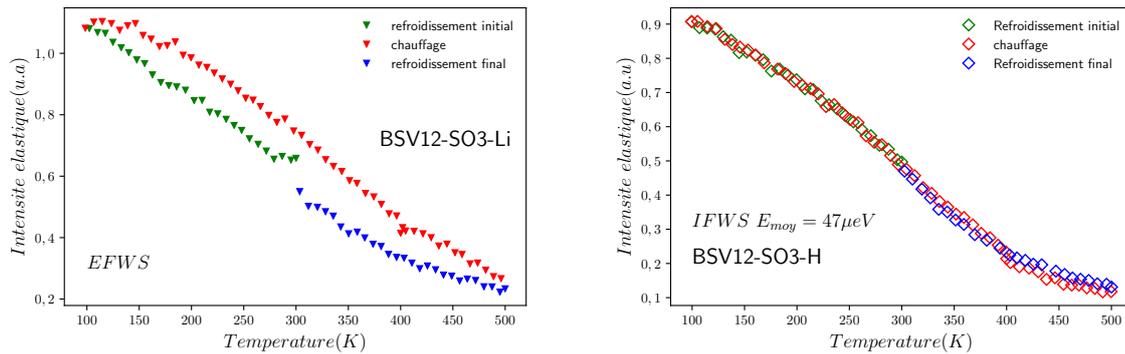


Figure 5.11 – Scan élastique à  $\Delta E = 47 \mu\text{eV}$  des polymères BSV12-SO3-H et BSV12-SO3-Li entre 100K et 500K en refroidissement et en chauffage.

Les figures 5.12 et 5.13 comparent les évolutions des intensités inélastiques (IFWS étroite et IFWS large) des deux polymères BSV12-SO3-H et BSV12-SO3-Li moyennées sur tous les  $Q$  dans les zones large et étroite mentionnées au tableau 5.2. On observe sur la figure 5.11 (EFWS) des ruptures de pente vers  $T = 200 \text{ K}$  et  $400 \text{ K}$ . De manière analogue la figure 5.12 montre également des transitions inélastiques à faible transfert d'énergie vers 200 K et 400 K.

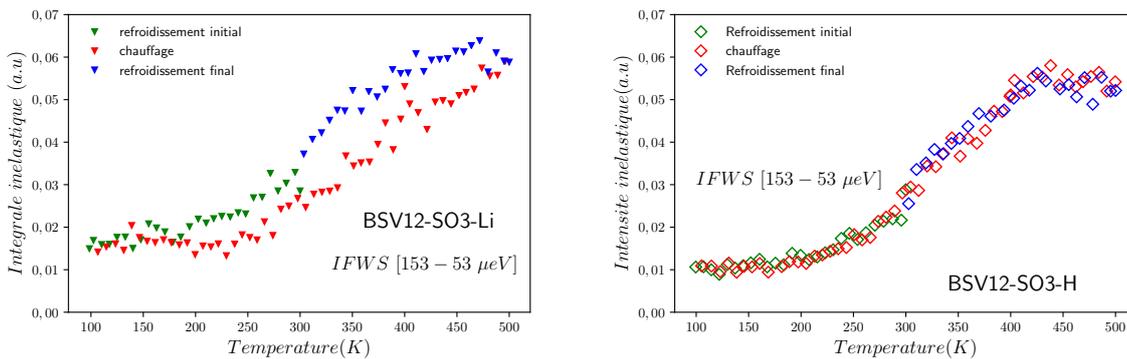


Figure 5.12 – Scan inélastique à faible transfert d'énergie (IFWS) à  $\Delta E = 100 \mu\text{eV}$  des polymères BSV12-SO3-H et BSV12-SO3-Li entre 100 K et 500 K en refroidissement et en chauffage

À plus grand transfert d'énergie, on observe une augmentation continue de l'intensité inélastique dans les deux polymères montrés sur la figure 5.13. Les deux polymères se comportent de manière très similaire dans cette région.

Pour analyser plus en détail les processus observés, les spectres QENS sont mesurés aux températures suivantes : 300 K, 400 K et 500 K.

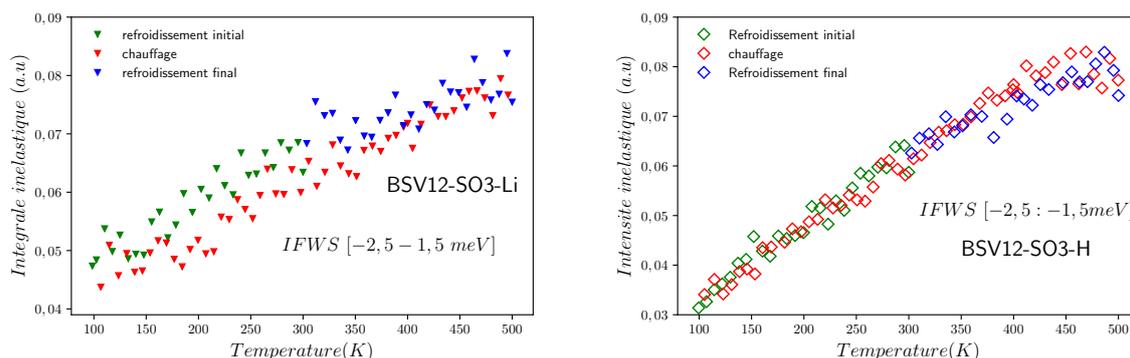


Figure 5.13 – Scan inélastique à haut transfert d'énergie (IFWS) à  $\Delta E = 1000 \mu\text{eV}$  des polymères BSV12-SO3-H et BSV12-SO3-Li entre 100 K et 500 K en refroidissement et en chauffage.

### 5.2.2.2 Déplacement quadratiques moyens (MSD)

La même méthode de détermination des déplacements quadratiques moyens (MSD) utilisée pour les monomères a également été appliquée à ces polymères. Voici à titre d'illustration les ajustements des évolutions du logarithme de l'intensité en fonction de  $Q$  du composé BSV12-SO3-H aux températures 300 K, 400 K et 500 K (Figure 5.14).

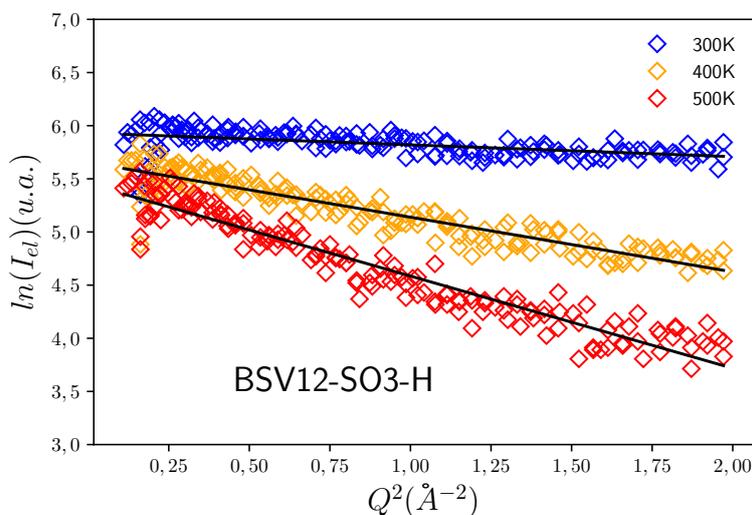


Figure 5.14 – Exemple d'ajustement sur l'intervalle  $[0.1, 2] \text{ \AA}^{-2}$  pour l'obtention du MSD du composé BSV12-SO3-H aux températures 300 K, 400 K et 500 K.

Nous examinons les variations logarithmiques de l'intensité élastique en fonction de  $Q^2$  (non normalisées par rapport aux valeurs obtenues à 100 K), que nous ajustons avec une régression linéaire afin d'obtenir le MSD à chaque température. La pente est ajustée sur l'intervalle compris dans l'intervalle  $Q^2 [0.1, 2] \text{ \AA}^{-2}$  comme dans les monomères sulfonés.

L'évolution des MSD pour les polymères est représentée sur la Figure 5.15.

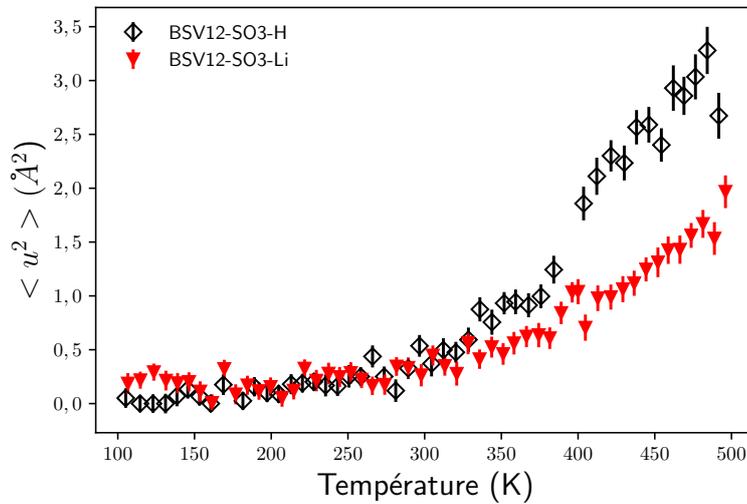


Figure 5.15 – Variation des déplacements quadratiques moyens avec la température sur les polymères réticulés protonés et lithiés.

Entre 100 K et 300 K, nous constatons un comportement similaire au sein de ces polymères réticulés. Vers 330 K le polymère protoné présente une accélération des mouvements moléculaires plus marquée (MSD deux fois plus grand pour le polymère protoné à 500 K). Cette différence met en évidence une mobilité plus prononcée dans le polymère H par rapport au polymère Li.

## 5.2.3 Comparaison des polymères et monomères sulfonés

### 5.2.3.1 EFWS & IFWS

Les évolutions des intensités élastiques (EFWS) et inélastiques (IFWS) des polymères et des monomères sulfonés sont reportées sur la figure 5.16 (sur les mêmes intervalles de transfert d'énergie et de gamme de  $Q$  moyennée).

Pour la version lithiée, des différences de comportement sont observées, avec notamment une activation de la dynamique à plus basse température, ou étant plus franche, pour les composés monomères. Cela semblerait signifier que la réticulation a pour effet de retarder l'activation de la dynamique sur ces polymères de TILCs.

Pour la version protonée, l'activation de la dynamique est très similaire pour le monomère et le polymère (elle semble toutefois un peu plus continue dans le polymère). Ceci est cohérent avec les observations faites précédemment : le monomère SO3H est cristallin en dessous de 410 K.

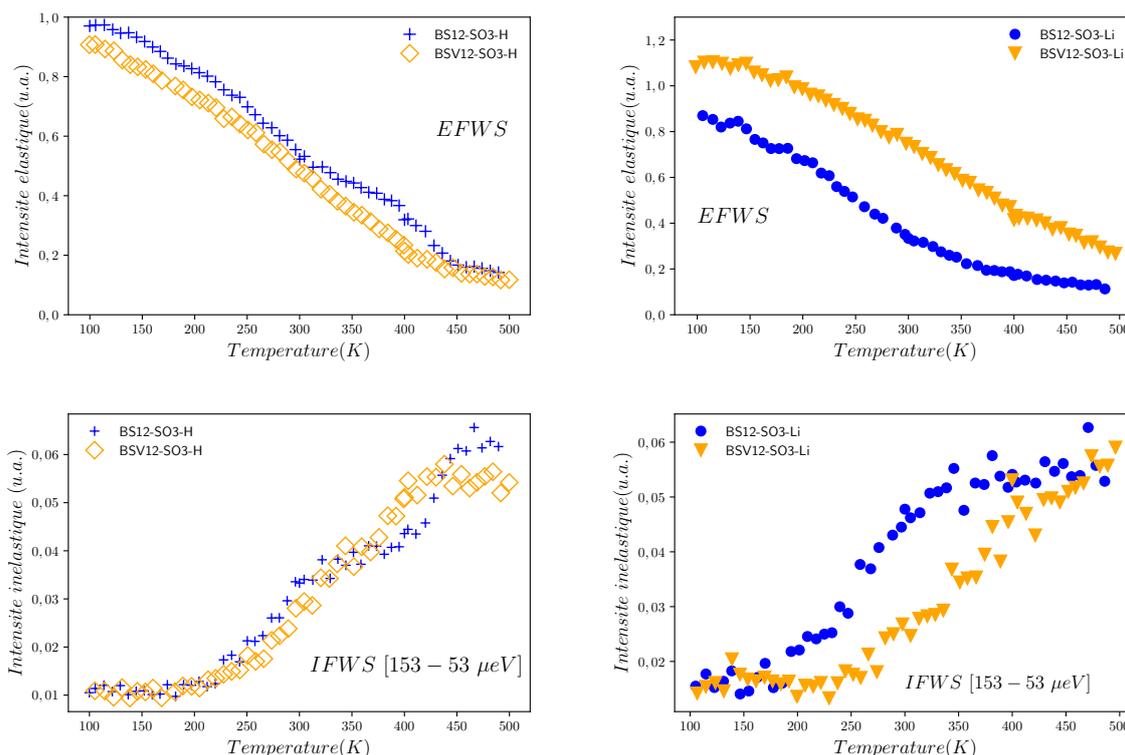


Figure 5.16 – Évolutions des intensités élastiques et inélastiques normés à  $S(Q, \omega)$  pour les polymères et les monomères sulfonés au cours de la montée en température entre 100 K et 490 K mesurés sur le spectromètre FOCUS.

### 5.2.3.2 Déplacement carré moyen

Les résultats de la comparaison des monomères et polymères sulfonés sont tous reportés sur la Figure 5.17.

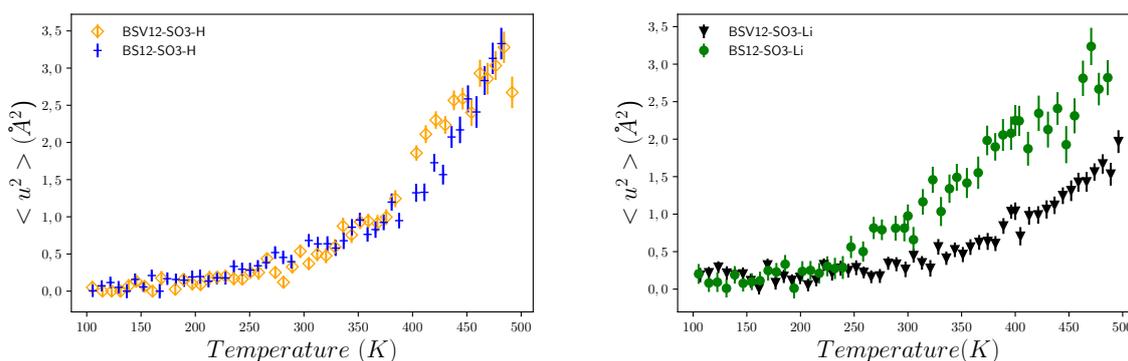


Figure 5.17 – Variation des déplacements quadratiques moyens avec la température sur les monomères et polymères réticulés sulfonés protonés et lithiés.

Les résultats sont cohérents avec les observations faites à partir des IFWS :

- les MSD des polymères et monomères SO3H sont très similaires (augmentation plus continue pour le polymère).
- les MSD du monomère Li sont nettement supérieurs à ceux du polymère Li au dessus de 250 K.

### 5.2.3.3 Susceptibilité dynamique

Nous avons généré aussi de la même façon que précédemment les spectres de susceptibilité dynamique des polymères réticulés de TILCs sulfonés protonés et lithiés à 300 K, 400 K et 500 K. Ils sont représentés sur la Figure 5.18.

À 300 K, nous observons deux bandes d'excitations très similaires dans ces deux polymères réticulés, tant en termes de position que de comportement. Premièrement, un pic se situe dans la plage de [30-80]  $\mu\text{eV}$ . Il est difficile d'estimer si ce pic est légèrement dispersif en vecteur de diffusion  $Q$  ou non. De plus, à des transferts d'énergie plus importants, un autre type de processus se manifeste, centré autour de 2 meV. Ce pic pourrait provenir des mouvements de rotation des chaînes réticulés. Cette observation est très similaire à celles observés dans le BSV12-SO3-Li à 400 K et 500 K.

À 400 K et 500 K, nous remarquons une disparité de comportement entre les spectres de susceptibilité dynamique du composé BSV12-SO3-H et celui de BSV12-SO3-Li : le premier pic devient clairement dispersif dans le cas du BSV12-SO3-H pour atteindre 0,2 meV à grands  $Q$ . Notons qu'il est très difficile de dire s'il s'agit de la première composante qui devient diffusive ou s'il s'agit d'une troisième composante (diffusive ou localisée vers 0,2 meV).

En résumé, la susceptibilité dynamique semble mettre en évidence l'existence de deux ou trois processus distincts dans le cas du BSV12-SO3-H à 400 K et 500 K, et seulement deux à 300 K et pour le BSV12-SO3-Li à toutes les températures.

Cette analyse permet simplement de faire une estimation des nombres de composantes que nous allons utiliser pour ajuster les facteurs de structure dynamique.

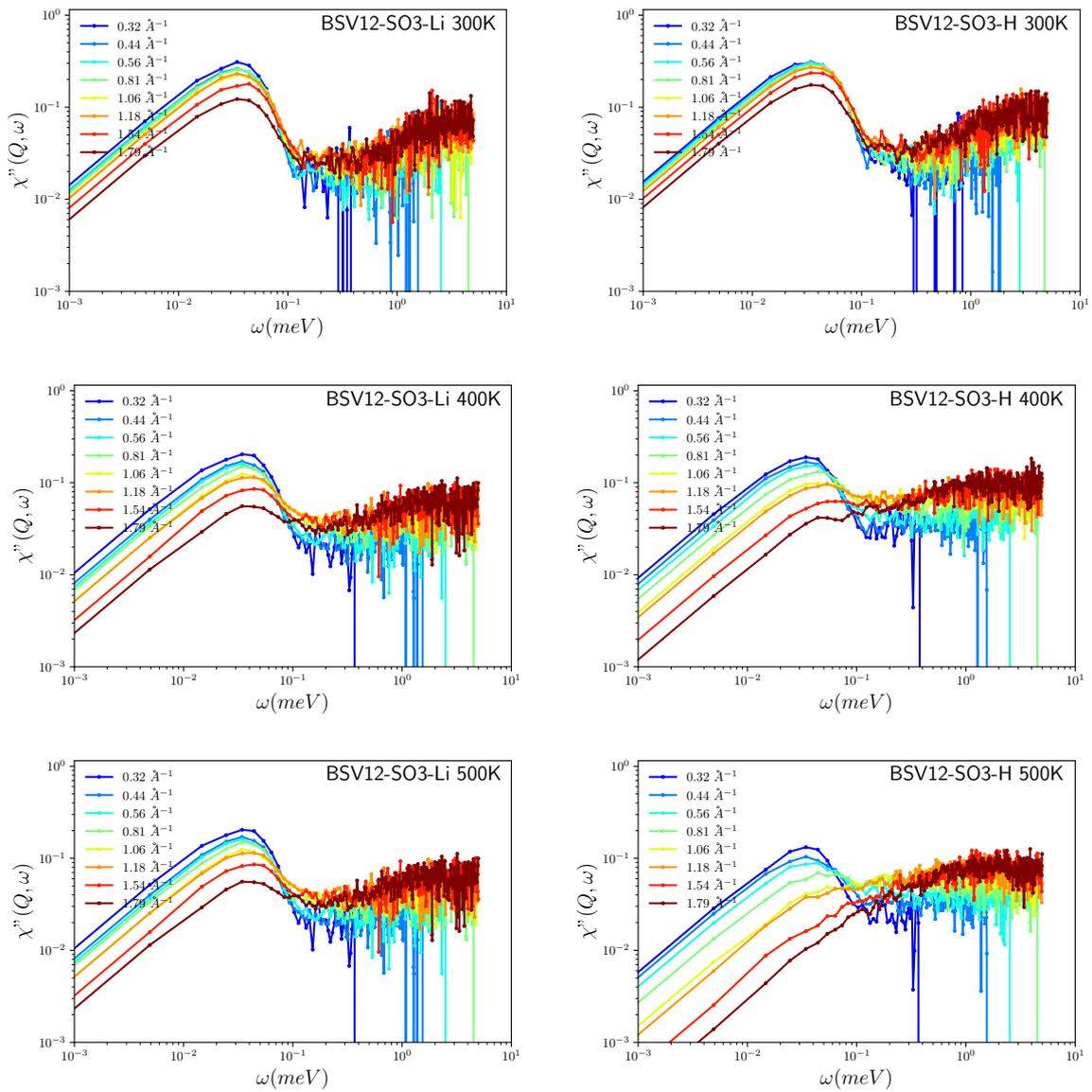


Figure 5.18 – Susceptibilité dynamique  $\chi''(Q, \omega)$  de BSV12-SO3-Li et BSV12-SO3-H à 300 K, 400 K et 500 K représentée en fonction du transfert d'énergie sur toute la gamme disponible. La longueur d'onde incidente des neutrons est 5  $\text{\AA}$  et la gamme accessible en  $Q = [0, 32 - 1, 79] \text{\AA}^{-1}$ .

### 5.2.3.4 Comparaison des spectres QENS : polymères H vs Li

Les deux échantillons, BSV-12-SO<sub>3</sub>-H et BSV-12-SO<sub>3</sub>-Li, ne présentent pas la même masse. Afin de les comparer de manière plus équitable, il est nécessaire de les normaliser à la même masse.

Les évolutions distinctes des facteurs de structure dynamique de ces deux matériaux à différents vecteurs de diffusion ( $Q$ ) en fonction de la température sont illustrées dans la figure 5.19. Les graphiques représentent les  $S(Q, \omega)$  aux faibles et aux grandes valeurs de  $Q$ , normalisées en fonction de leurs masses, à trois températures spécifiques : 300 K, 400 K et 500 K. Le signal quasi-élastique dans les matériaux polymères varie en largeur et en intensité en fonction de  $Q$  avec la température. Cette comparaison initiale permet de mettre en évidence les différences dans la dynamique de ces deux polymères.

- À 300 K, les spectres sont similaires aux différentes valeurs de  $Q$ .
- À 400 K et 500 K, on remarque une intensité élastique plus importante pour le polymère Li (surtout à grand  $Q$ ).
- À 400 K et 500 K on observe également un élargissement quasi-élastique plus prononcé aux grands  $Q$  pour le polymère H.

Cette comparaison met en évidence une disparité de dynamique entre ces deux polymères au dessus de 400 K.

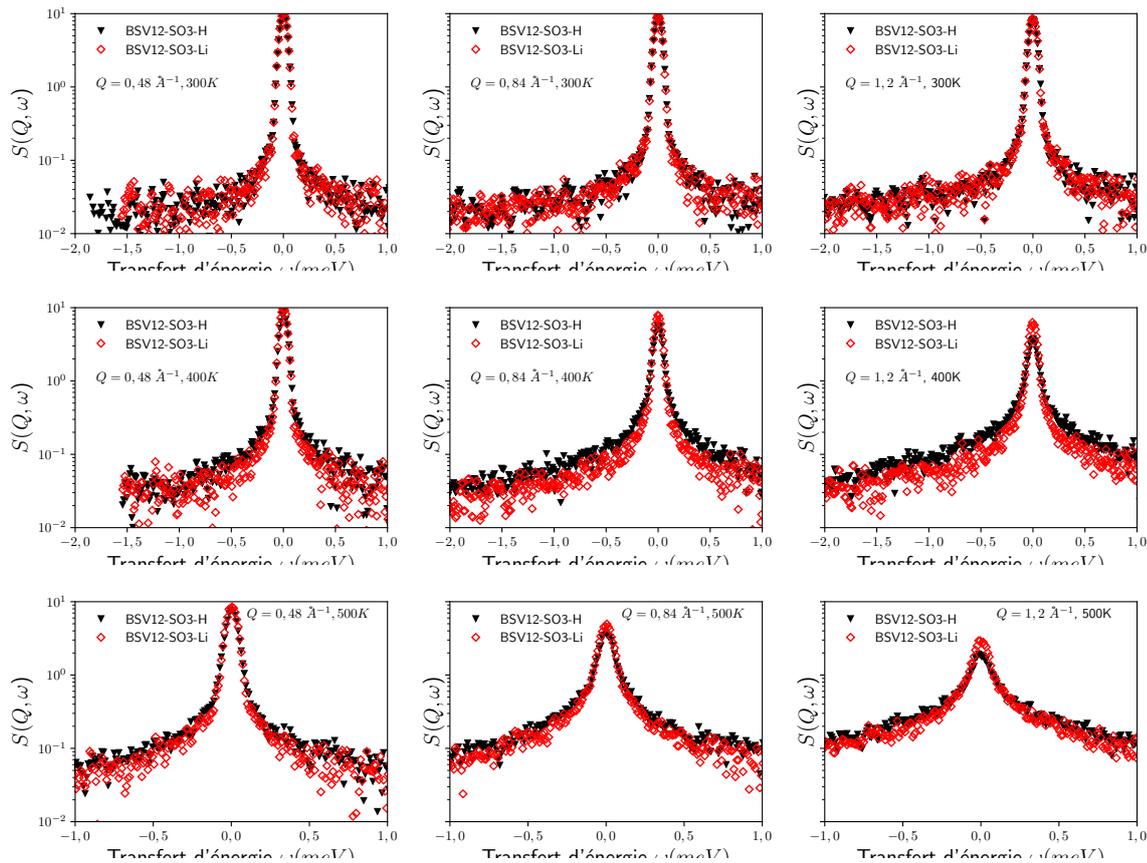


Figure 5.19 – Spectres quasi-élastiques normalisées par la masse de BSV12-SO<sub>3</sub>-H (en noir) et BSV12-SO<sub>3</sub>-Li (en rouge) aux différents valeurs de  $Q$  et aux différentes températures 300 K, 400K et 500K.

### 5.2.3.5 Stratégie d'ajustement des données

**Ajustement de BSV12-SO3-Li** La stratégie d'ajustement pour les polymères sulfonée est la même que celle appliquée pour les monomères (deux lorentziennes et un pic élastique). On obtient un excellent accord entre les données expérimentales et la fonction théorique sur toute la gamme angulaire aux différentes températures (Figure 5.20).

À chaque température, la largeur de la composante lorentzienne large est constante sur toute la gamme angulaire  $Q$  et vaut  $\sim 2$  meV, comme pour le monomère. L'incertitude sur cette largeur ne permet pas d'établir une dépendance avec la température. La dynamique associée est donc un mouvement localisé avec un temps caractéristique de 0,3 ps.

En ce qui concerne la composante ajustée étroite, nous observons que la largeur à mi-hauteur reste constante à toutes les températures mesurées, quelle que soit la valeur du vecteur de diffusion  $Q$ . Cela suggère l'existence d'un mouvement localisé, plus lent que celui observé dans la composante large. De plus, la largeur à mi-hauteur augmente avec la température. Cette observation suggère que la dynamique liée à cette composante étroite s'accélère avec l'augmentation de la température. Les temps caractéristiques correspondant aux températures 300 K, 400 K et 500 K sont respectivement :  $65,8 \pm 43,8$  ps ,  $13,2 \pm 5,4$  ps et  $4,7 \pm 0,7$  ps.

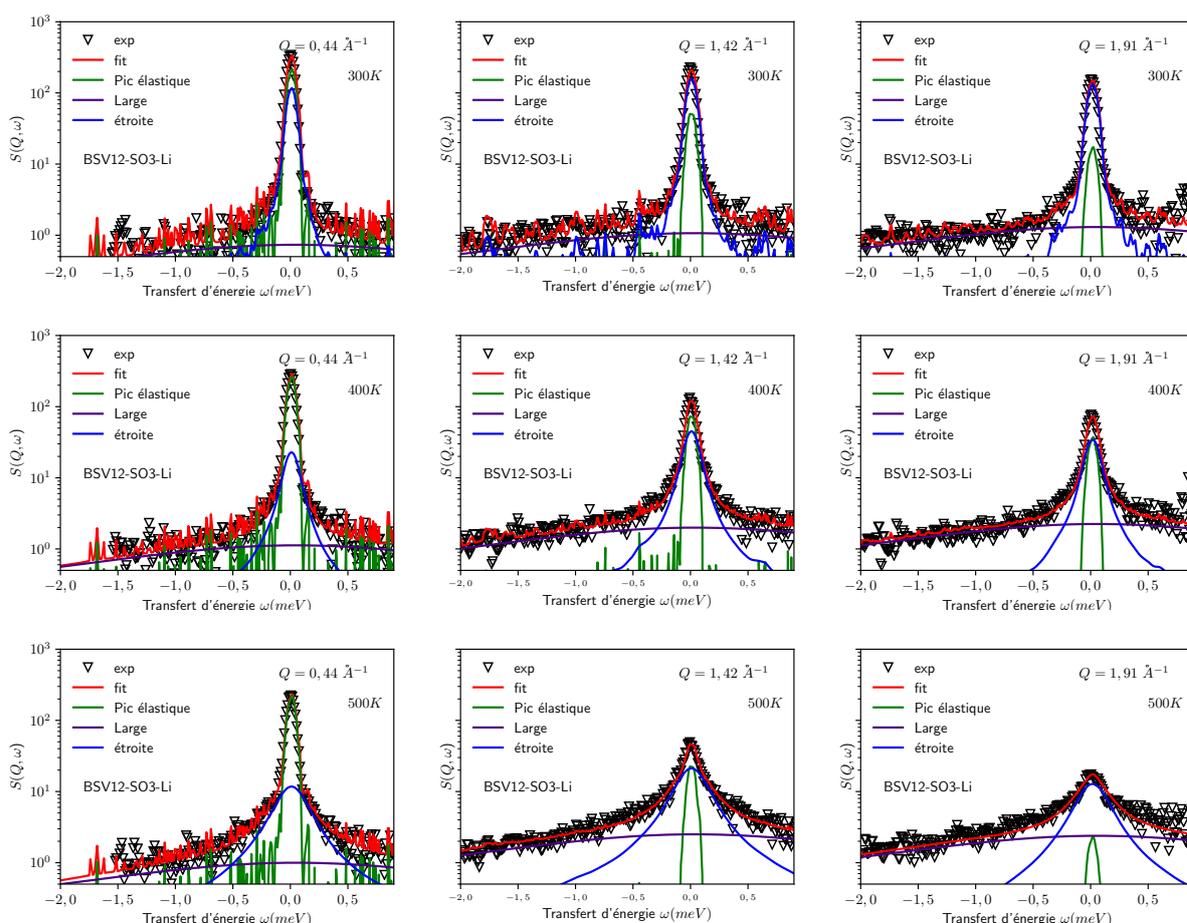


Figure 5.20 – Spectres quasi-élastiques obtenus sur FOCUS à 300 K, 400 K et 500 K pour le polymère Li aux valeurs de  $Q$  de 0.44, 1.42 et 1.91  $\text{\AA}^{-1}$ . Les données sont représentées par les symboles noirs, le fit total par un trait rouge, le pic élastique en vert, et les deux composantes quasi-élastiques sont en bleu et en violet.

Les évolutions des paramètres issus des ajustements sont représentés sur la figure 5.21. L'énergie d'activation associée à l'élargissement de la composante étroite de BSV12-SO3-Li avec la température est de  $E_a = 17 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$

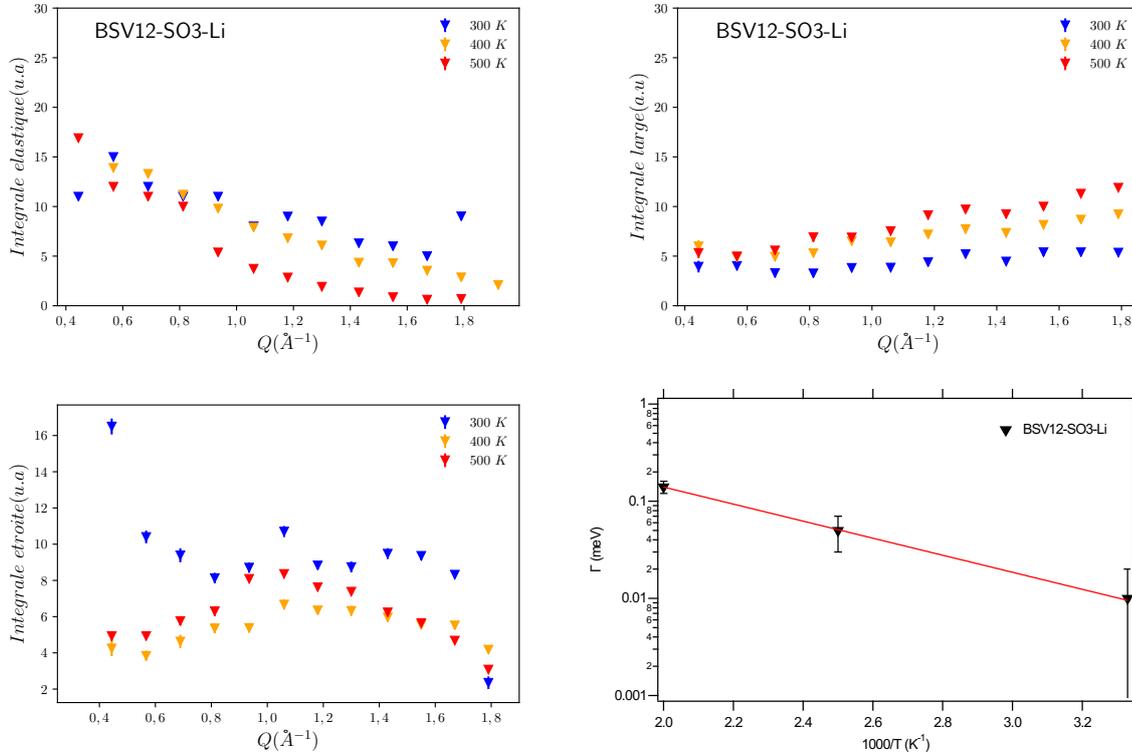


Figure 5.21 – Évolutions des demi largeurs de raie à mi-hauteur des composantes quasi élastiques large et étroite et leurs intégrales correspondantes en fonction de  $Q$  aux températures 300 K, 400 K et 500 K du polymère réticulé Li à base de TILCs.

**Ajustement de BSV12-SO3-H** À 300 K, la même procédure d'ajustement est utilisée pour le polymère H. L'ajustement à 400 K et 500 K est différent de celui à 300 K à cause de la dynamique plus prononcée dans ces polymères avec la température dans le BSV12-SO3-H. En première approche, nous avons ajusté les spectres de BSV12-SO3-H à 400 et 500 K avec la même stratégie que le BSV12-SO3-Li. Leurs évolutions des largeurs de raie à mi hauteur et les intégrales suggèrent la présence de mouvements diffusifs (Figure 5.22).

La nouvelle approche d'analyse appliquée sur le matériau BSV12-SO3-H à 500 K a pour but de déterminer la dynamique du contre-ion  $\text{H}^+$  dans ce polymère. Les structures des polymères H et Li sont similaires et la seule différence entre ces deux matériaux est la différence de contre-ion ( $\text{H}^+$  et  $\text{Li}^+$ ), or la section efficace de diffusion du proton est nettement plus grand que celle du lithium (cf. chapitre 2 §2.1.2.3). On fait donc l'hypothèse que la dynamique de la matrice est la même sous sa forme polymère réticulé H ou polymère réticulé Li et que le signal diffusif observé pour la forme H provient de la dynamique du cation  $\text{H}^+$ . On impose donc les paramètres d'ajustements obtenus pour le polymère Li et on ajoute une troisième lorentzienne, appelée signal proton, dont on laisse les paramètres libres pour le polymère H.

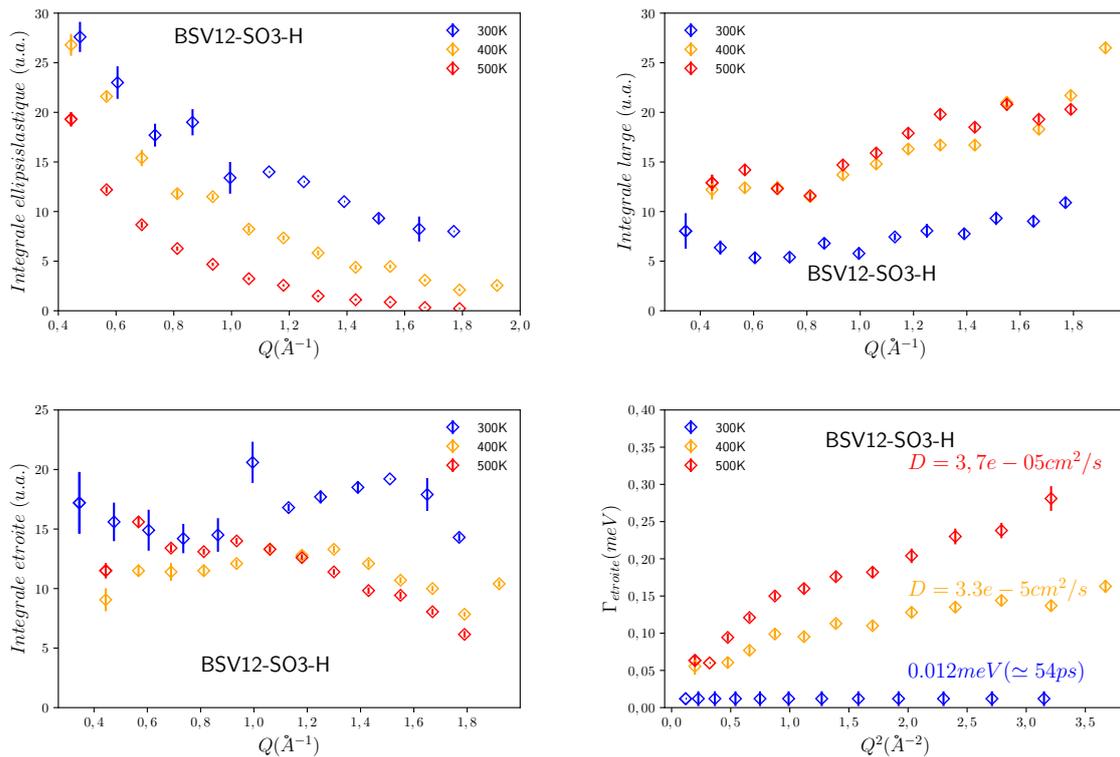


Figure 5.22 – Évolutions des demi largeurs de raie à mi hauteur des composantes quasi-élastiques large et étroite et leurs intégrales correspondantes en fonction de  $Q$  aux températures 300 K, 400 K et 500 K de BSV12-SO3-H.

La figure 5.23 représente un exemple d'ajustement à 500 K à une valeur de  $Q$  dans le BSV12-SO3-H et les ajustements aux différentes valeurs de  $Q$  sont représentés dans la figure 5.24.

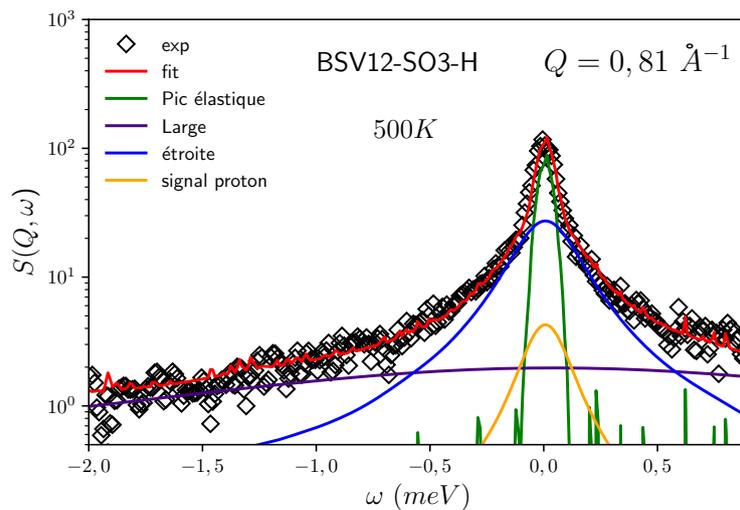


Figure 5.23 – Exemples d'ajustement avec 3 lorentziennes à  $Q = 1.42 \text{ \AA}^{-1}$  et à  $T = 500 \text{ K}$  pour le BSV12-SO3-H pour déterminer la dynamique du proton. Rouge : fonction théorique. violet/Bleu : lorentziennes large/étroite. Orange : signal du proton Vert : composante élastique.

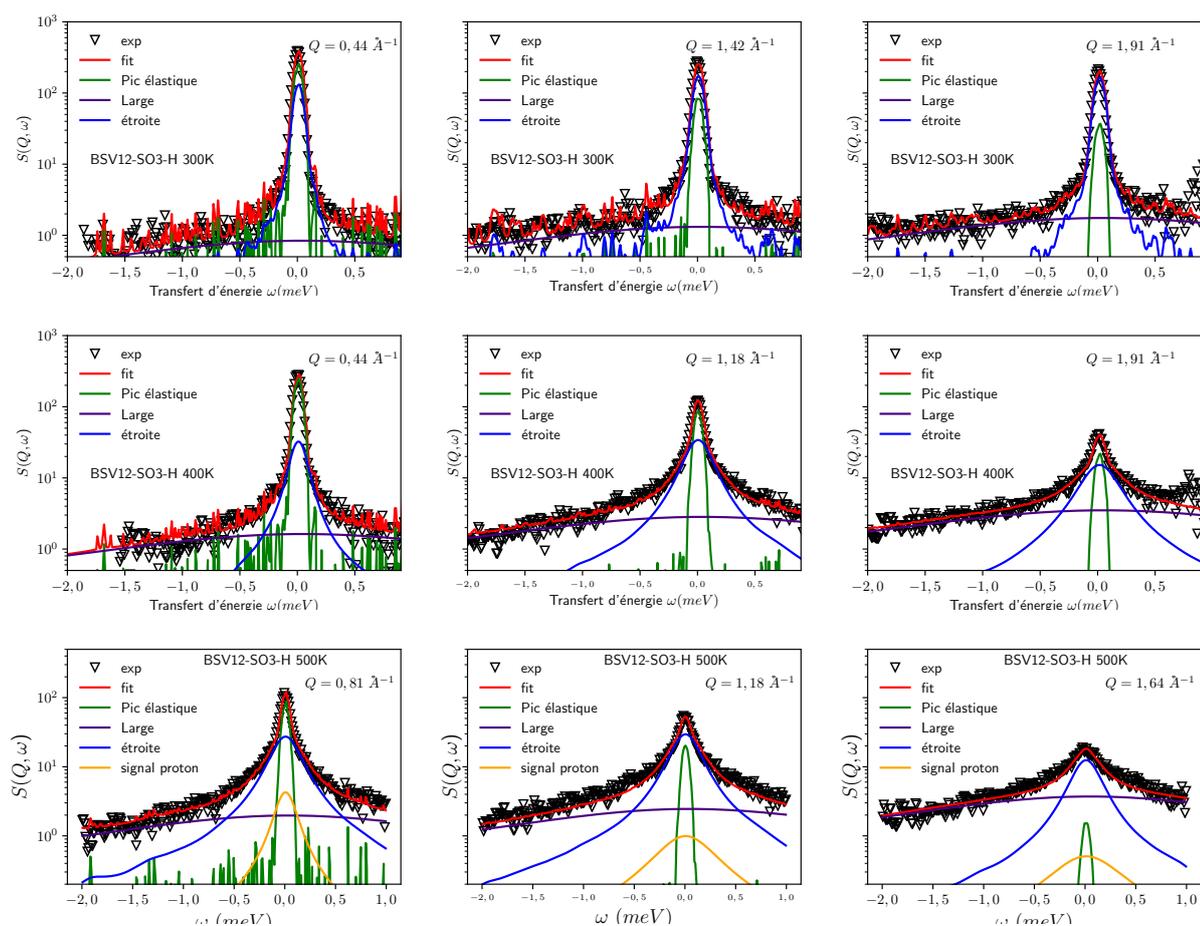


Figure 5.24 – Spectres quasi-élastiques obtenus sur FOCUS à 300 K, 400 K et 500 K pour le polymère H aux valeurs de  $Q$  de  $0.44 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $1.42 \text{ \AA}^{-1}$  et  $1.91 \text{ \AA}^{-1}$ . Les données sont représentées par les symboles noirs, le fit total par un trait rouge, le pic élastique en vert, et les deux composantes quasi-élastiques sont en bleu et en violet. À 400 et 500 K, la troisième composante quasi élastique est représentée en orange.

Les évolutions des paramètres de la lorentzienne du signal H ( $\Gamma$  et intégrale) sont représentées dans la figure 5.25.

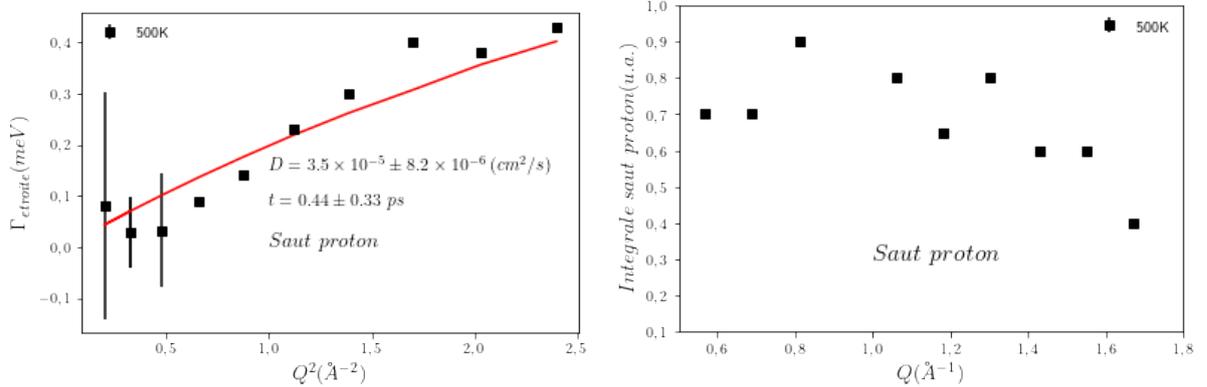


Figure 5.25 – Dynamique du proton à 500 K ajusté avec le modèle de Hall et Ross [118].

On observe que les valeurs de l'intégrale oscillent autour de 0.8 aux petites valeurs de  $Q$  et diminuent à grandes valeurs de  $Q$  à cause du Debye-Waller, et la demi-largeur de raie à mi-hauteur augmente avec  $Q$  jusqu'à  $\Gamma \simeq 0,4 \text{ meV}$  et puis reste constante à cette valeur. Cette évolution est compatible avec une diffusion par saut avec un coefficient de diffusion  $(3,5 \pm 0,8) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  et un temps de saut de  $0,44 \pm 0,33 \text{ ps}$ .

## 5.2.4 Modélisation et interprétation

Dans cette section, nous allons procéder de la même manière que dans les systèmes de monomères de TILCs pour modéliser la dynamique dans les système de polymère réticulés. Nous faisons l'hypothèse de deux ou trois types de mouvements correspondant aux :

- réorientations de la chaîne alkyle et mouvements localisés de l'anion pour le polymère Li
- réorientations de la chaîne alkyle, mouvements localisés de l'anion et saut de protons pour le polymère H.

### 5.2.4.1 Polymère Li

Le facteur de structure dynamique total de ce système est le même que celui déterminés pour les monomères à basse température :

$$S_{\text{total}}(Q, \omega) = DW \times [(1 - p)S_{\text{loc}}(Q, \omega) + pS_{\text{rot}}(Q, \omega) \otimes S_{\text{loc}}(Q, \omega) + P(Q)] \quad (5.3)$$

avec ici  $p = 62/68$  le nombre de protons dans les chaînes carbonées réticulés (dont 14 protons proviennent du tétrathiol, l'agent de réticulation),  $P(Q)$  représente la réponse élastique du système,  $S_{\text{rot}}(Q, \omega)$  le facteur de structure dynamique de la composante large ( $\Gamma = 2 \text{ meV}$  modélisant la réorientation des chaînes alkyles), et  $S_{\text{loc}}(Q, \omega)$  le facteur de structure dynamique de la composante étroite modélisant le mouvement global des protons de l'anion. En faisant une approximation sur  $p \simeq 1$ , le facteur de structure nous conduit aux mêmes équations montrées dans la partie modélisation du chapitre résultats monomère TILCs :

$$S_{\text{total}}(Q, \omega) = DW \times [(A_{\text{rot}}A_{\text{loc}} + I_0\mathcal{L}_{\text{loc}}(Q, \omega) + I_1\mathcal{L}_{\text{rot}}(Q, \omega) + I_2\mathcal{L}_{\text{rot}}(Q, \omega)] \quad (5.4)$$

avec

$$I_0(Q) = A_{rot}(1 - A_{loc}) \quad (5.5a)$$

$$I_1(Q) = A_{loc}(1 - A_{rot}) \quad (5.5b)$$

$$I_2(Q) = (1 - A_{rot})(1 - A_{loc}) \quad (5.5c)$$

### 5.2.4.2 Polymère H

Dans cette partie nous avons modélisé la dynamique diffusive du polymère H déterminée à haute température. En faisant la même approximation sur  $p \simeq 1$ , le facteur de structure dynamique total s'écrit de la façon suivante :

$$S_{total}(Q, \omega) = DW \times [N_{anion}S_{rot}(Q, \omega) \otimes S_{loc}(Q, \omega) + N_H \cdot S_{diff-H}(Q, \omega) + P(Q)] \quad (5.6)$$

avec  $S_{diff-H}(Q, \omega)$  le facteur de structure dynamique modélisant le mouvement diffusif à haute température des protons (cation) et  $N_{anion}$  et  $N_H$  un terme proportionnel au nombre d'atomes d'hydrogènes de l'anion et du cation, respectivement. On obtient :

$$S_{total}(Q, \omega) = DW \times [N_{anion} \cdot A_{rot}A_{loc} + I_1\mathcal{L}_{loc}(Q, \omega) + I_2\mathcal{L}_{rot}(Q, \omega) + N_H\mathcal{L}_{diff-H}(Q, \omega)] \quad (5.7)$$

avec

$$I_1(Q) = N_{anion}A_{rot}(1 - A_{loc}) \quad (5.8a)$$

$$I_2(Q) = N_{anion}(1 - A_{rot}) \quad (5.8b)$$

$$(5.8c)$$

## 5.2.5 Comparaison polymères-monomères

Dans cette section, nous avons comparé la dynamique des monomères sulfonés et des polymères réticulés sulfonés à différentes températures : 300 K, 400 K et 490 K.

### 5.2.5.1 Monomère et polymère sulfoné Li

On observe le même mode dynamique localisé rapide des chaînes carbonées chez le monomère Li que le polymère réticulé Li. Le temps caractéristique reste constant à 0,3 ps avec la température. La dynamique localisée de l'anion est plus lente dans le polymère que dans le monomère à toutes les températures (temps caractéristique de 7,4 et 1,4 ps pour le monomère contre 65, 13 et 5 ps à 300 K, 400 K et 500 K, respectivement) (Figure 5.26).

Par ailleurs, on observe un mode diffusif dans le monomère Li à 490K, alors qu'il est localisé dans le polymère Li. La réticulation restreint bien les mouvements de l'anion.

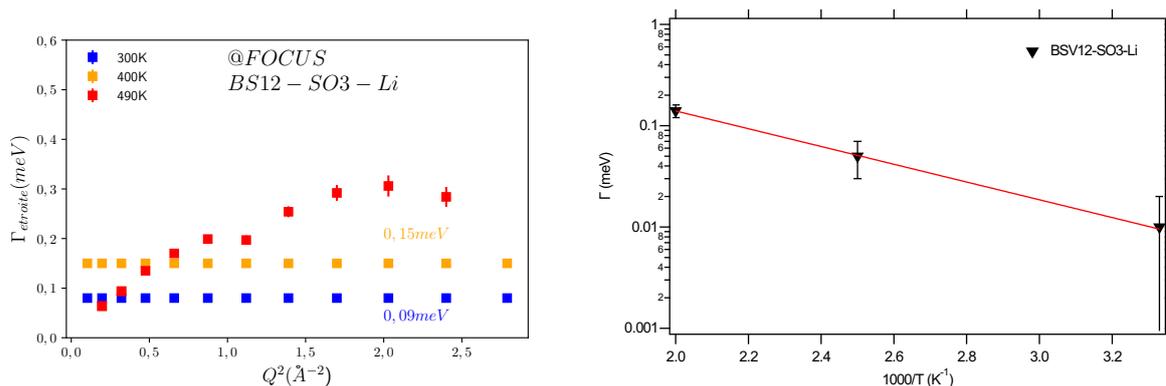


Figure 5.26 – Évolutions des demi largeurs de raie à mi-hauteur  $\Gamma$  des composantes quasi-élastiques étroite en fonction de  $Q$  aux différentes températures pour les monomères et polymères Li.

### 5.2.5.2 Monomère et polymère sulfoné H

Les variations de la demi-largeur à mi-hauteur sont illustrées Figure 5.27. Comme pour la version Li, la dynamique localisée de l'anion de la version H est plus lente dans le polymère que dans le monomère à toutes les températures (temps caractéristiques de 7, 4, et 0,7 ps pour le monomère contre 65, 13 et 5 ps à 300K, 400K et 500K, respectivement) (Figure 5.27). À haute température, la réticulation restreint également les mouvements de l'anion (mouvement diffusif pour le monomère et localisé pour le polymère).

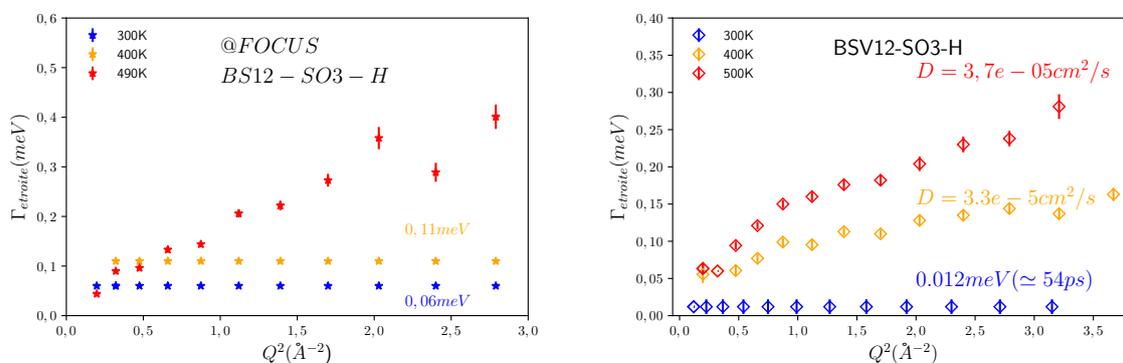


Figure 5.27 – Évolutions des demi largeurs de raie à mi hauteur des composantes quasi élastiques large et étroite en fonction de  $Q$  aux différentes températures dans les monomères et polymères H.

Une composante additionnelle a pu être isolée à haute température dans le polymère H. Celle-ci n'a pas pu être mise en avant dans le monomère. Toutefois, il est vraisemblable qu'elle existe aussi pour le monomère mais cette troisième composante est difficile à isoler car, par rapport à la composante étroite, elle possède une intégrale relativement faible et une largeur du même ordre de grandeur.

L'ensemble des paramètres permettant de comparer la composante lente de la dynamique des TILCs et de leur analogues réticulés vue par le QENS sont regroupés dans le tableau 5.3 ci-dessous.

Table 5.3 – Évolutions des paramètres d'ajustement de la lorentzienne étroite avec la température et la nature de la dynamique.

Échantillon	$T$ (K)	dynamique	$\tau$ (ps)	$D$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
BSV12-SO3-Li	300	localisée	$66 \pm 44$	-
	400	localisée	$13 \pm 5$	-
	500	localisée	$5 \pm 1$	-
BS12-SO3-Li	300	localisée	$7 \pm 2$	-
	400	localisée	$4 \pm 2$	-
	490	diffusive	$0,6 \pm 0,1$	$(4,3 \pm 0,4) \times 10^{-5}$
BSV12-SO3-H	300	localisée	$55 \pm 39$	-
	400	diffusive	-	$(3,3 \pm 1,3) \times 10^{-5}$
	500	diffusive	-	$(3,7 \pm 1,3) \times 10^{-5}$
BS12-SO3-H	300	localisée	$11 \pm 4$	-
	360	localisée	$8 \pm 2$	-
	400	localisée	$5,98 \pm 0,28$	-
	490	diffusive	$0,7 \pm 0,2$	$(3,4 \pm 0,5) \times 10^{-5}$

## 5.3 Étude par RMN de la dynamique au sein des TILCs polymérisés

Dans cette section, la démarche de mesure et d'analyse développée au chapitre précédent a été appliquée sur les polymères réticulés à base de TILCs.

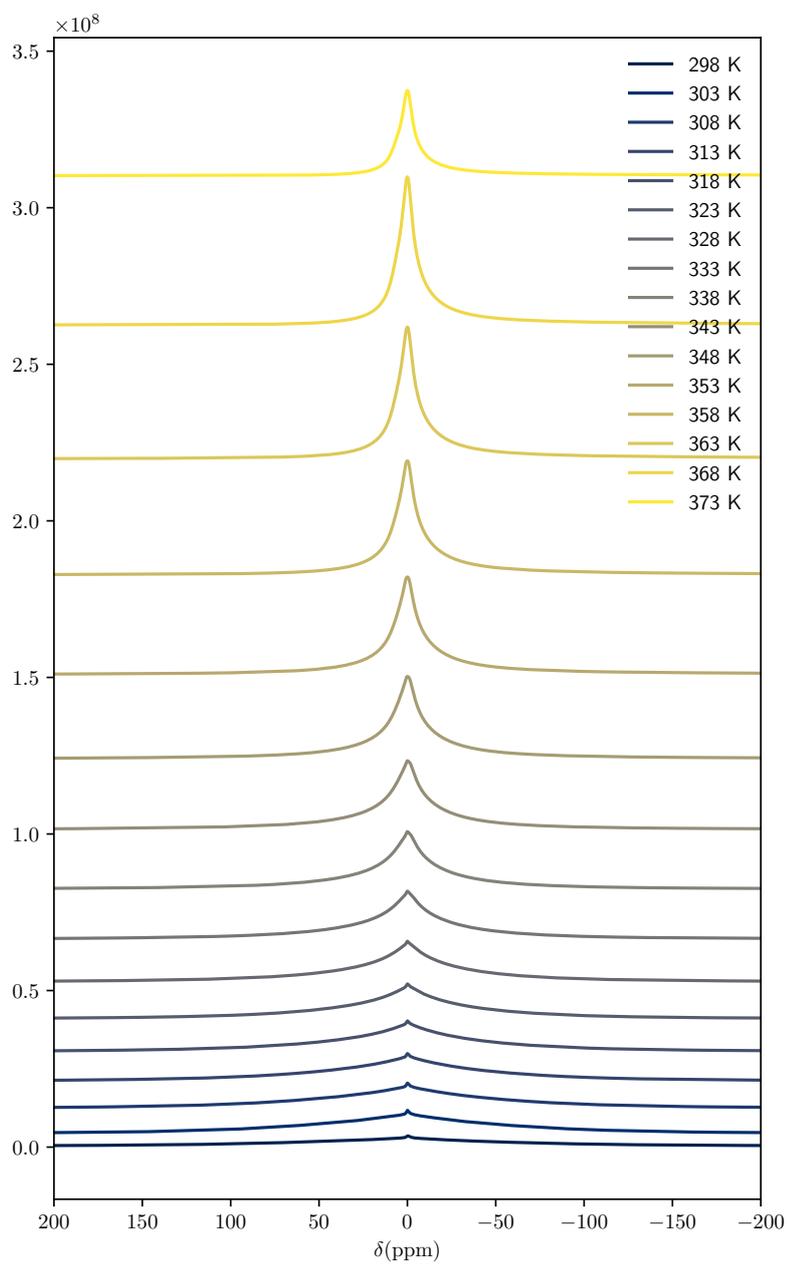
### 5.3.1 Conditionnement des échantillons et paramètres de mesures

Les échantillons de polymères doivent être préparés dans les mêmes conditions que les monomères. Ces polymères sont les échantillons récupérés après les mesures de QENS sur FOCUS (PSI). De plus, étant donné que les polymères sont extrêmement rigides en raison de leur réticulation, il est impossible de les prélever directement pour les introduire dans les tubes RMN. Pour contourner cette difficulté supplémentaire, des morceaux de 3 mm de diamètre ont été découpés en utilisant un emporte-pièce à partir des échantillons mesurés en QENS. Ces morceaux sont enfin placés dans les tubes qui sont scellés à la flamme sous vide. Les conditions de mesures utilisées ont été identiques à celles employées pour mesurer les TILCs.

### 5.3.2 Évolution des spectres avec la température

Les évolutions des spectres de RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^7\text{Li}$  au sein des polymères BSV-12-SO<sub>3</sub>-H et BSV-12-SO<sub>3</sub>-Li sont examinées sur une plage de température s'étendant de 30°C à 100°C pour les noyaux de proton et de lithium respectivement. Les figures 5.28 et 5.29 décrivent respectivement l'évolution des spectres du proton des polymères BSV12-SO<sub>3</sub>-H et BSV12-SO<sub>3</sub>-Li.

Tous les spectres RMN obtenus sur ces polymères présentent un seul signal. Si les spectres  $^1\text{H}$  majoritairement attribuables aux chaînes alkyles et polymériques montrent un effet notable de la température, les spectres  $^7\text{Li}$  semblent être très peu affectés par cette variation. La section suivante va permettre de quantifier cette effet par une analyse des raies.

Figure 5.28 – Évolution avec la température des spectres  $^1\text{H}$  de l'échantillon de BSV12-SO<sub>3</sub>-H

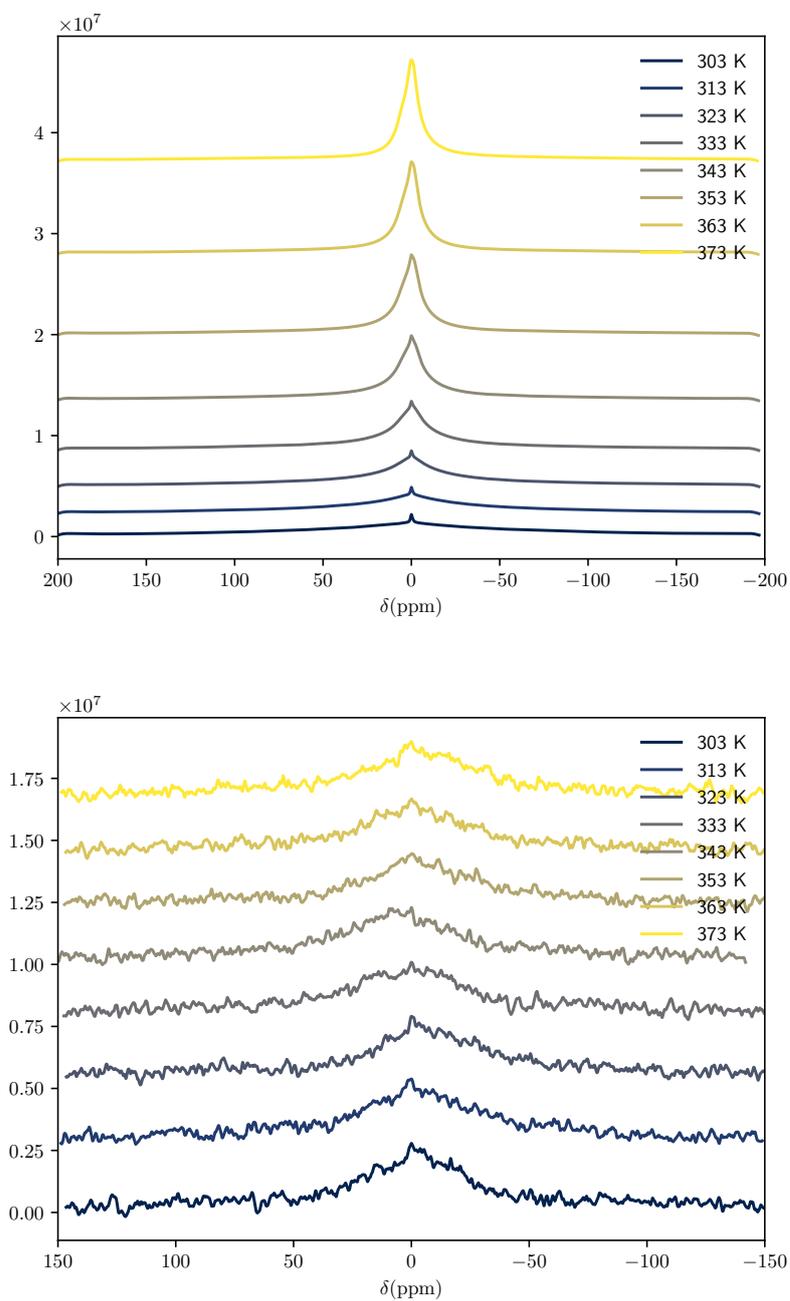


Figure 5.29 – Évolution avec la température des spectres  $^1\text{H}$  (haut) et  $^7\text{Li}$  (bas) de l'échantillon BSV12-SO3-Li

### 5.3.3 Ajustement des des spectres et évolution avec la température

Les spectres font apparaître une base très large à laquelle se superpose quelques pics fins isolables à basse température mais qui se confondent dans le pic large à haute température. Ces pics fins de faibles intensités ne correspondent pas aux raies des TILCs discutés dans le chapitre précédent. Il est possible qu'il s'agisse de l'agent réticulant qui n'aurait que partiellement réagi. Comme ils sont présents sur les spectres des échantillons lithié et protoné, il ne peut s'agir du signal du contre-ion  $H^+$ . De manière analogue aux TILCs, la fonction `solA` de `topspin` a été employée pour ajuster les spectres obtenus. Il n'a pas été possible d'ajuster correctement la totalité du spectre en incluant ces pics plus fins. Ces derniers représentent moins de 0,5 % du signal. Par conséquent, seule la base large a été ajustée par une gaussienne, dont la largeur a été déterminée à chaque température.

Les comportements très différents obtenus pour les TILCs monomères BS12-SO3-H et BS12-SO3-Li ne sont pas retrouvés pour les polymères. Les grandes similarités observées conduisent à penser que la formation du réseau polymère contrôle la dynamique au sein des deux matériaux BSV12-SO3-H et BSV12-SO3-Li.

#### 5.3.3.1 Évolution des spectres $^1H$ dans le BSV12-SO3-H et BSV12-SO3-Li

Les ajustements des bases des spectres protons sont présentés dans les figures 5.31 et 5.32. L'évolution de la relaxation transversale  $^1H$  estimée à partir de la largeur de raie en fonction de la température est reportée sur la figure 5.30.

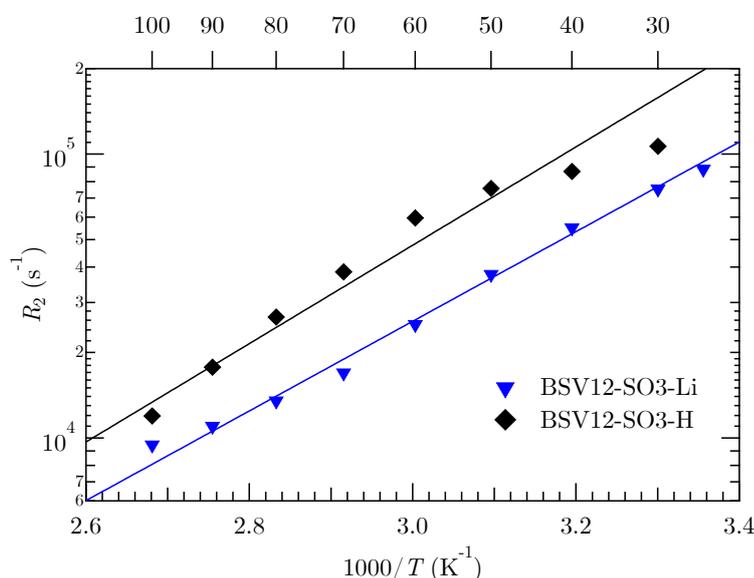


Figure 5.30 – Évolution avec la température de la relaxation transversale  $^1H$  estimée à partir de la largeur de raie pour BSV12-SO3-H et BSV12-SO3-Li.

De 30 °C à 100 °C, on observe pour les deux polymères une diminution progressive de  $R_2$  qui semble suivre un comportement de type Arrhenius dont on peut extraire des énergies d'activation similaires de l'ordre de 30 kJ mol<sup>-1</sup>. Plus précisément, on a pour BSV12-SO3-H  $E_a = 33 \pm 3$  kJ mol<sup>-1</sup> et pour BSV12-SO3-Li  $E_a = 30 \pm 1$  kJ mol<sup>-1</sup> et une relaxation à peu près deux fois plus rapide pour ce dernier. Ce résultat suggère que la dynamique du proton dans ces deux composés de polymères de TILCs réticulés est proche

aux basses fréquences et est majoritairement attribuable à la dynamique contrainte des chaînes polymères de la matrice protonée à l'issue de la réticulation.

### 5.3.3.2 Évolution des spectres $^7\text{Li}$ dans le BSV12-SO3-Li

Les spectres  $^7\text{Li}$  acquis dans le BSV12-SO3-Li sur la même gamme de température que précédemment sont représentés sur la figure 5.34. Les spectres obtenus sont très bruités malgré les 128 acquisitions.

L'analyse des spectres a été faite par une gaussienne dont l'évolution de la largeur avec la température est tracée sur la figure 5.33 en comparaison avec le proton. On constate une très faible évolution des spectres et donc de leur largeur sur cette gamme de température. En effet, l'énergie d'activation associée est seulement de l'ordre de  $1 \text{ kJ mol}^{-1}$  bien plus faible que celle du  $^1\text{H}$  dans le même matériau ou que dans le TILC non-polymérisé BS12-SO3-Li (cf. chap. 4). Cela suggère donc que le processus de dynamique des ions lithium n'est pas corrélé à la dynamique de la matrice protonée dans cet échantillon.

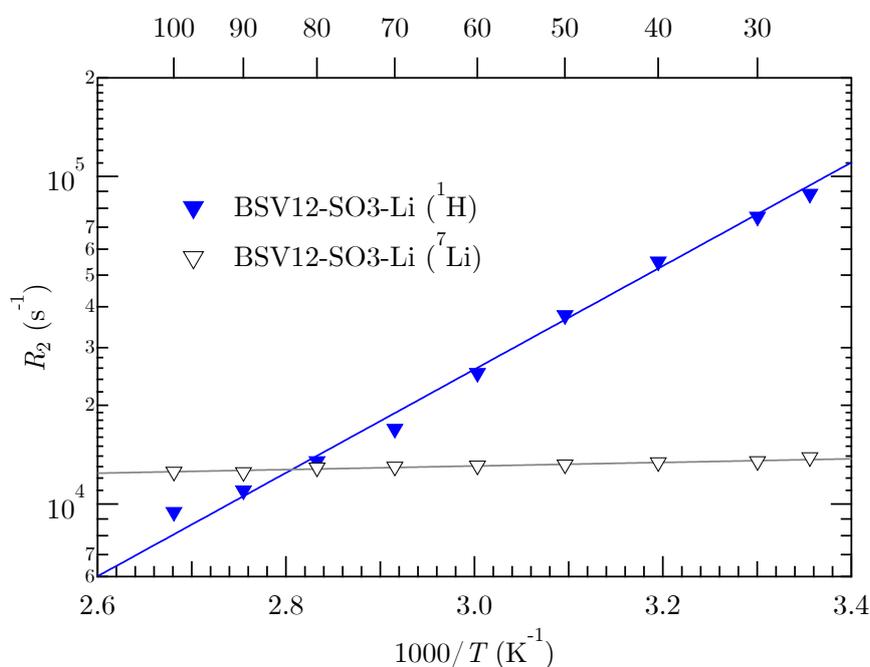


Figure 5.31 – Évolution avec la température de la largeur de raie à mi-hauteur des spectres du  $^1\text{H}$  et  $^7\text{Li}$  dans le BSV12-SO3-Li.

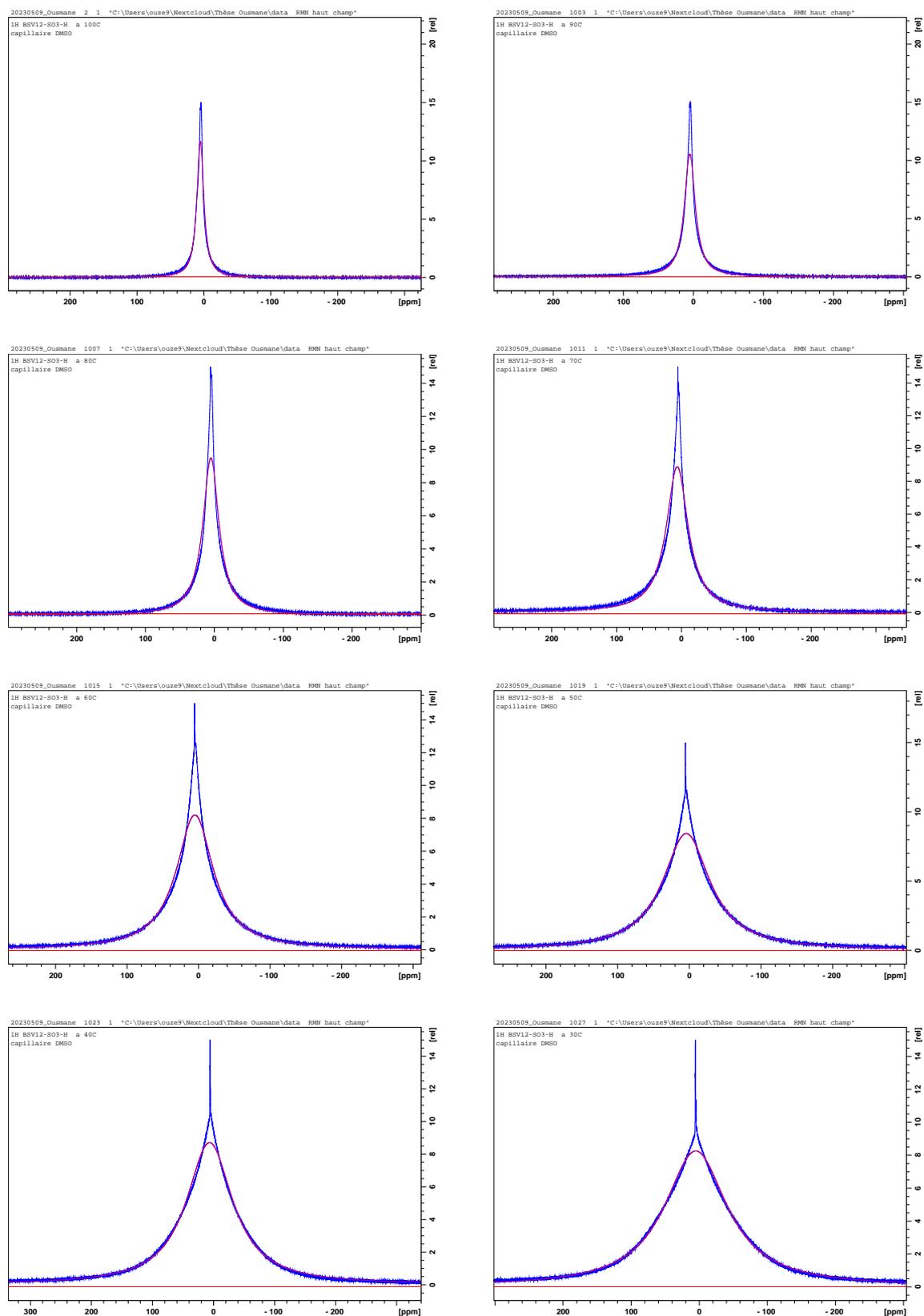


Figure 5.32 – Evolution des ajustements des spectres proton ( $^1\text{H}$ ) aux différentes température dans BSV12-SO<sub>3</sub>-H

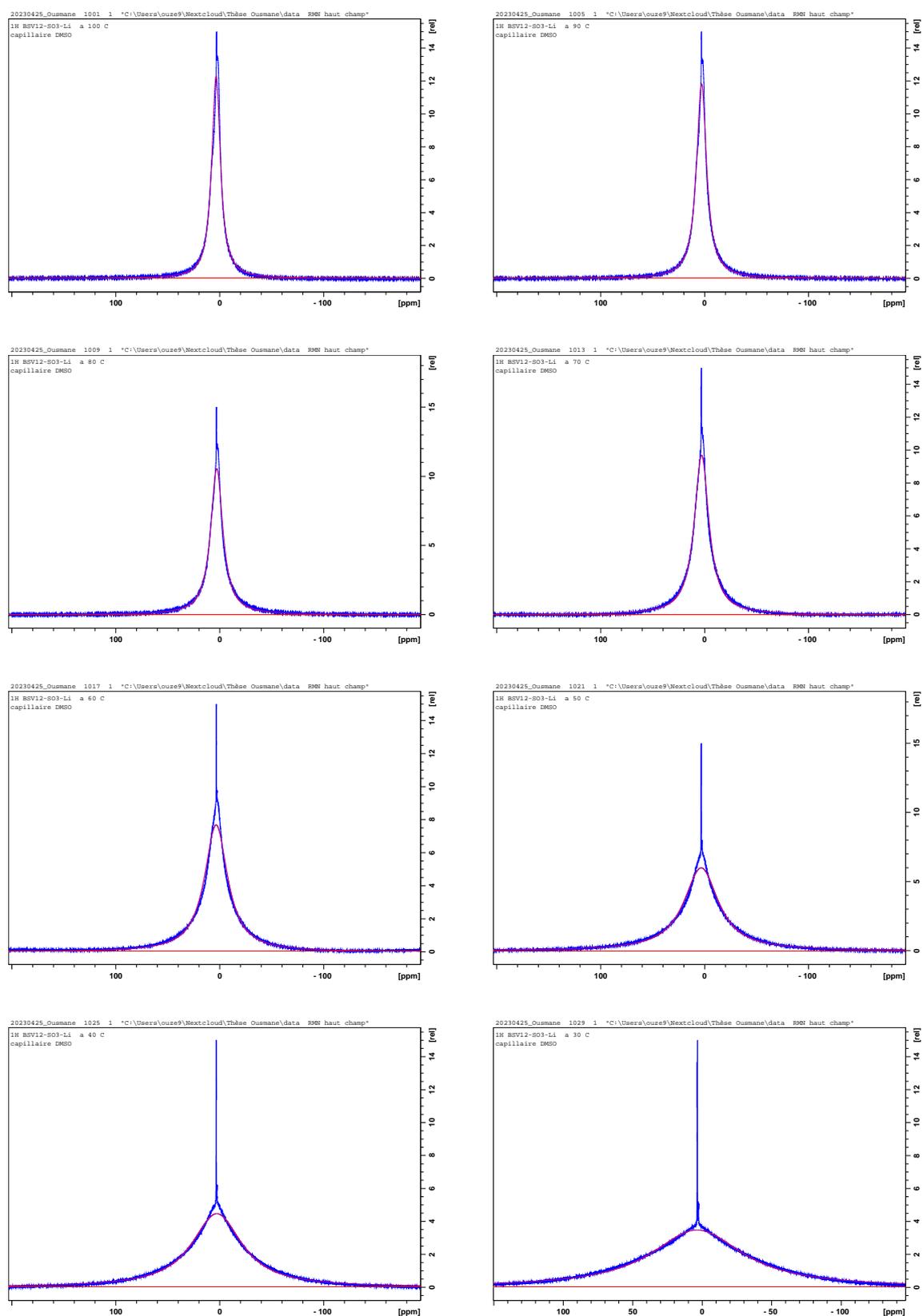


Figure 5.33 – Évolution des ajustements des spectres proton ( $^1\text{H}$ ) aux différentes températures dans BSV12-SO<sub>3</sub>-Li

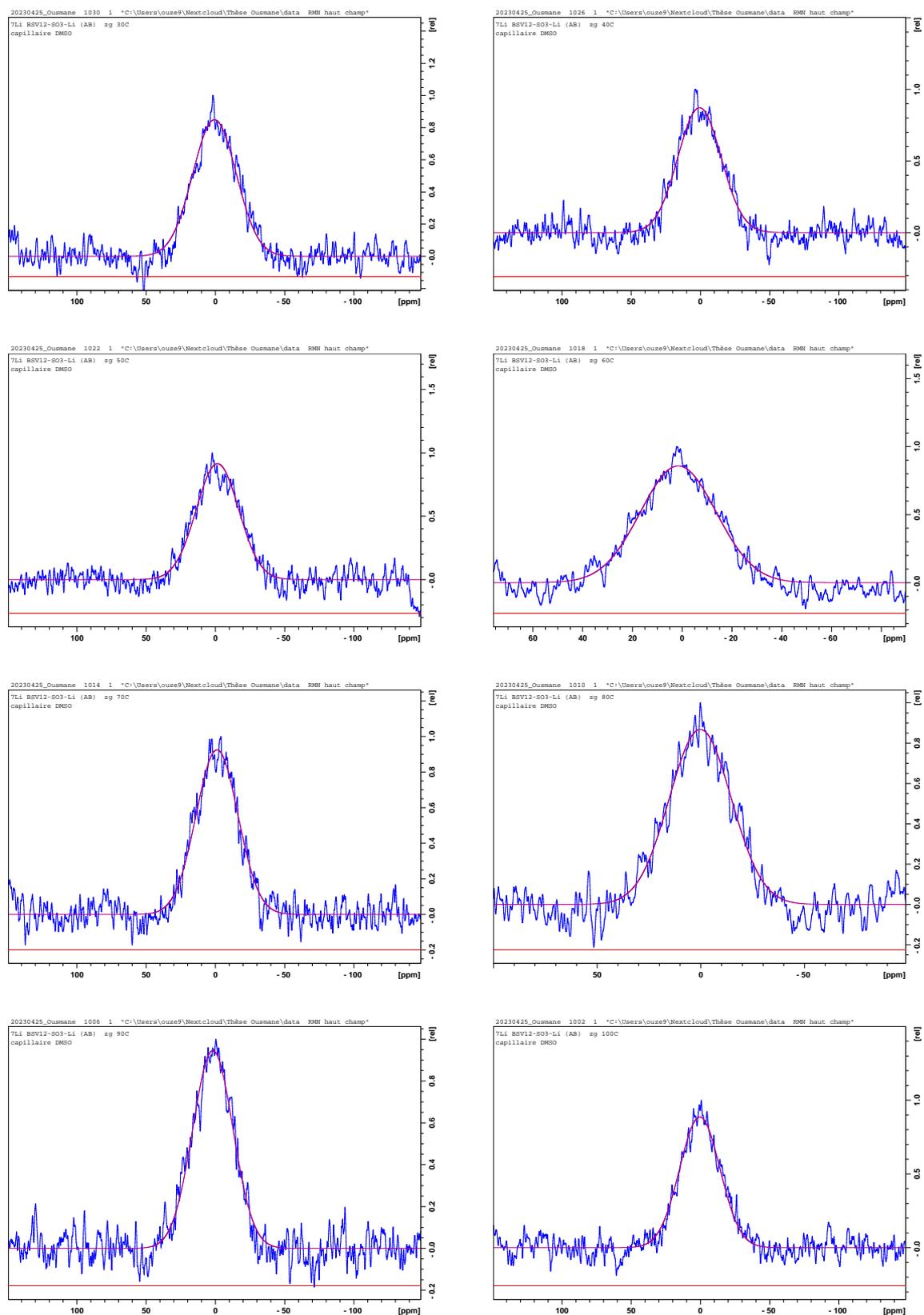


Figure 5.34 – Evolution des ajustements des spectres ( $^7\text{Li}$ ) aux différentes températures dans le BSV12-SO3-Li

### 5.3.4 Relaxation longitudinale $R_1$

#### 5.3.4.1 Paramètres de mesure

Les vitesses de relaxation longitudinale ( $R_1$ ) des protons et des ions  ${}^7\text{Li}^+$  des composés BSV12-SO3-H et BSV12-SO3-Li ont été déterminées de façon analogue aux TILCs non-polymérisés en utilisant une séquence d'impulsions de saturation-récupération. La liste de délais de relaxation  $\tau$  a été adaptée avec un intervalle de 10  $\mu\text{s}$  à 10 s pour  ${}^1\text{H}$  et 50 ms à 50 s pour  ${}^7\text{Li}$ . Le nombre d'acquisitions est de 64 pour le lithium et 16 pour le proton sur ces mesures pour avoir un rapport signal sur bruit raisonnable.

#### 5.3.4.2 Évolution de $R_1$ du ${}^1\text{H}$ pour BSV12-SO3-H et BSV12-SO3-Li

La relaxation observée pour toutes les températures peut être ajustée raisonnablement par une fonction mono-exponentielle et les résultats sont reportés sur la figure 5.35.

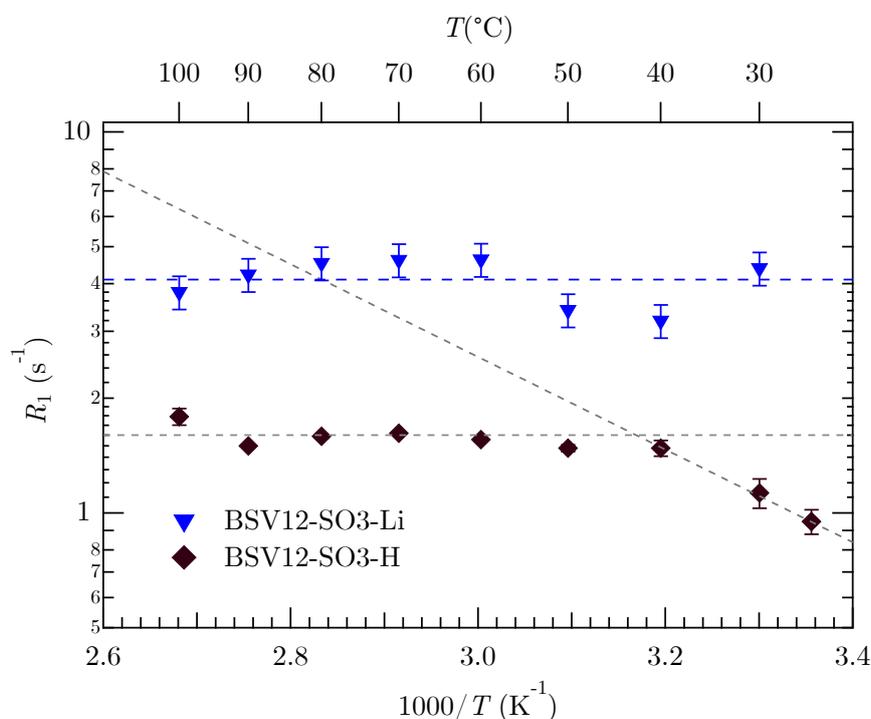


Figure 5.35 – Évolution de la vitesse de relaxation longitudinale des protons dans BSV12-SO3-H et BSV12-SO3-Li en fonction de la température. La courbe décroissante correspond à une énergie d'activation de 23  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Pour les deux échantillons sur la plus grande partie de la gamme en température mesurée, aucune évolution significative de la vitesse de relaxation longitudinal n'est observée. Ce comportement est notablement différent de la dynamique activée des protons dans les monomères (cf. chap. 4) et celle constatée via la relaxation transversales pour ces mêmes échantillons polymères (cf. fig. 5.30). De façon étonnante, la relaxation longitudinale  ${}^1\text{H}$  de l'échantillon lithié est supérieure à celle de l'échantillon protoné alors que la situation opposée est observée pour la relaxation transversale même si les ordres de grandeurs sont proches. Pour BSV12-SO3-H, en deçà de 40 $^{\circ}\text{C}$ , on entrevoit une esquisse de variation avec la température compatible avec une énergie d'activation proche de 20  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

### 5.3.4.3 Évolution de $R_1$ du $^7\text{Li}$ de BSV12-SO3-Li

Les évolutions de l'aimantation mesurée à l'issue des séquences d'impulsions de saturation récupération et leur ajustements sont présentés sur la figure 5.37. Dans ce cas également, une seule relaxation exponentielle ne peut être distinguée. Les vitesses de relaxation  $R_1$  correspondantes sont tracées sur la figure 5.36. La valeur de  $R_1$  est proche de  $0.15\text{ s}^{-1}$  pour toute la gamme de température exploré et traduit le peu d'évolution de la dynamique.

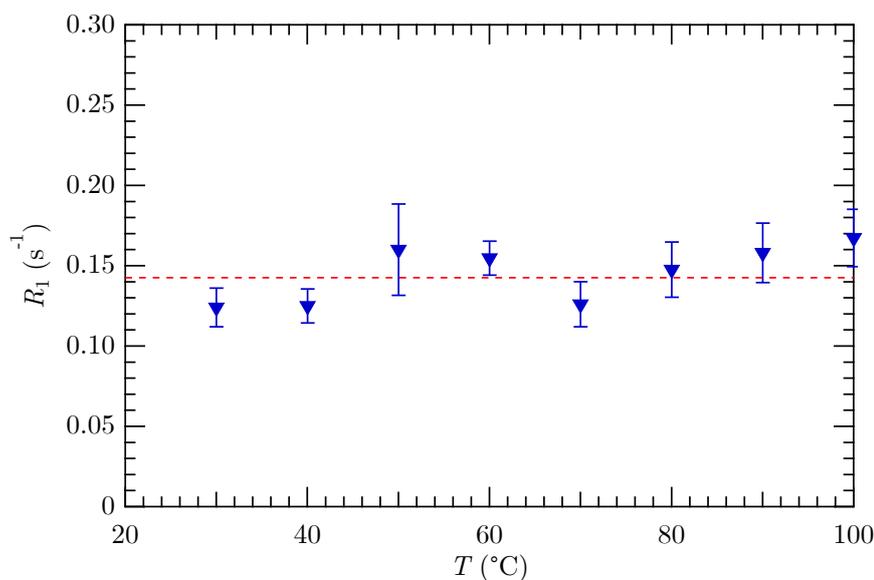


Figure 5.36 – Évolutions de la vitesse de relaxation longitudinale du  $^7\text{Li}$  en fonction de la température dans le BSV12-SO3-Li.

Ce résultat est à rapprocher des évolutions faibles en températures d'une part de la vitesse de relaxation transversale  $R_2$  (cf. figure 5.33) et de la vitesse longitudinale dans BSV12-SO3-Li pour le  $^1\text{H}$  (cf. figure 5.35). Il se distingue en revanche notablement de ce qui est observé dans le TILC monomère correspondant BS12-SO3-Li pour lequel des vitesses de relaxation à peine supérieures mais surtout une énergie d'activation de près de  $20\text{ kJ mol}^{-1}$  sont observées (cf. figure 4.59).

L'effet de la réticulation ne semble donc pas être favorable pour le transport du lithium car d'une part la dynamique dans ce matériau est particulièrement lente et d'autre part l'activation par la température n'est pas significative.

Ces résultats sont à rapprocher de la faible conductivité observée pour les échantillons polymères (§ 5.1.2.3). Toutefois, la grande différence constatée entre les comportements en température pour les relaxations RMN et la conductivité montre que d'autres phénomènes plus limitants interviennent dans cette dernière.

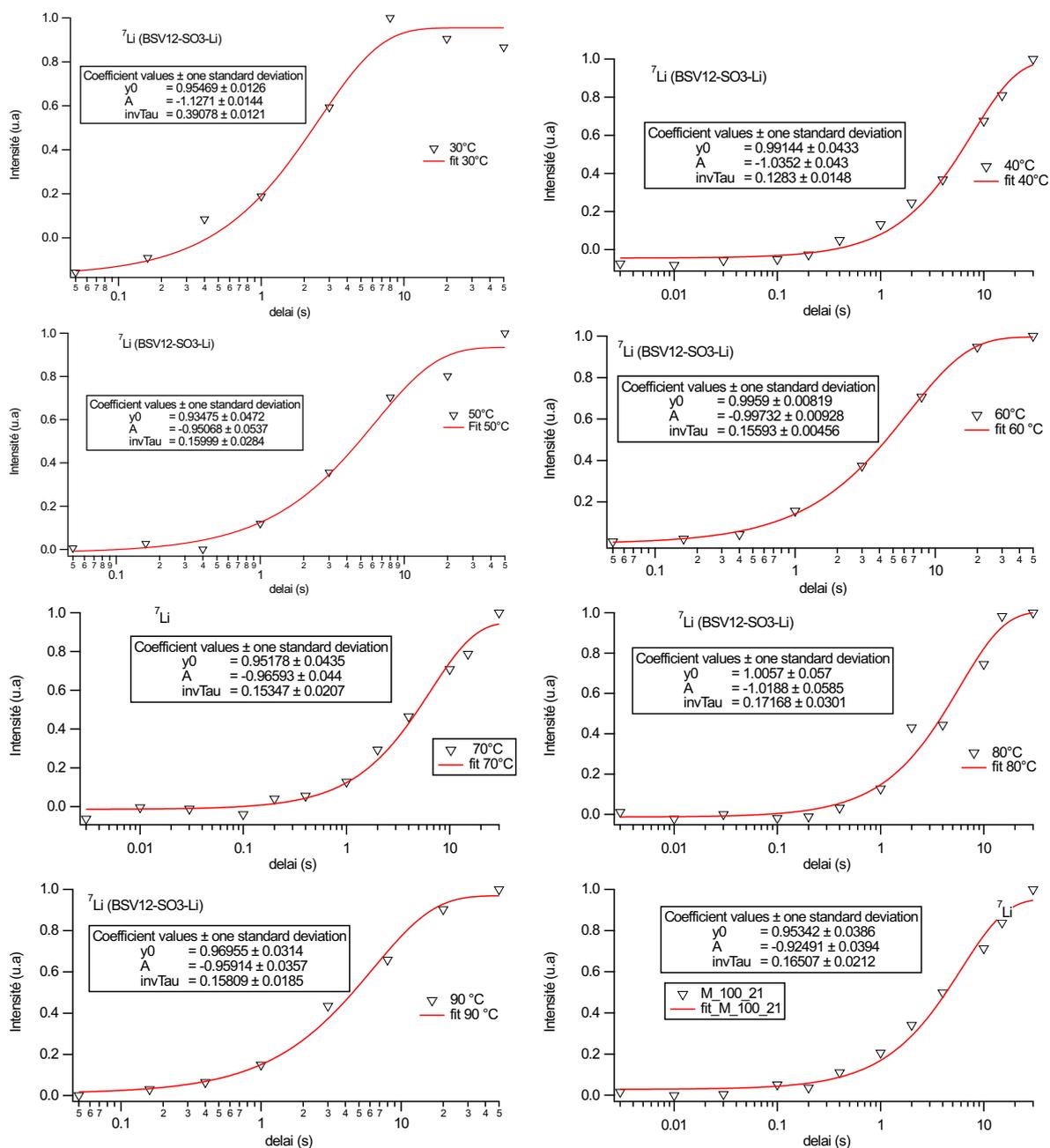


Figure 5.37 – Ajustement des évolutions de l'aimantation du  ${}^7\text{Li}$  de BSV12-SO3-Li en fonction du délai

## 5.4 Conclusions

Pour l'étude de ces polymères réticulés en terme de caractérisation structurale et dynamique. On peut retenir qu'en terme de conductivité, les polymères réticulés restent bien en dessous de l'état de l'art des polymères pour les batteries lithium-ions. La dynamique des polymères réticulés caractérisés par la technique de QENS est globalement assez proche de celle de leurs homologues monomères, avec une composante large attribuable aux chaînes alkyles et une composante plus étroite que nous attribuons au mouvement global de l'anion. Ce résultat est aussi similaire aux autres cristaux liquides étudiés dans la littérature (voir la littérature du chapitre 2) Aux échelles du QENS, les conséquences de la réticulation ne sont pas visibles sur la dynamique rapide mais les temps caractéristiques du mouvement global de l'anion sont augmentés. Pour des temps d'observation plus long, la réticulation devrait avoir des effets drastiques.

La proximité des contributions dynamiques pour les polymères lithié et protoné conduit à rechercher la signature d'un mouvement du contre-ion  $H^+$  dans BSV12-SO<sub>3</sub>-H au dessus de 130 °C. Une contribution diffusive assez rapide (de l'ordre de  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) peut être isolée à 230 °C.

Du point de vue de la RMN, la réticulation a pour conséquence de ralentir notablement la dynamique observée par rapport aux TILCs monomères pour les temps longs mesurés par  $R_2$ , sauf pour BS12-SO<sub>3</sub>-H qui est cristallin. À cette échelle la réponse des deux polymères est similaires pointant vers une dynamique imposée par la réticulation. De façon étonnante, les mesures de relaxation longitudinale pour  $^1H$  comme pour  $^7Li$  ne montrent quasiment pas d'activation avec la température. L'image globale pour ces systèmes correspond à un système solide où la dynamique est très lente aux échelles sondées par la RMN. Contrairement à ce qui a été vu en QENS à 230 °C, aucune dynamique propre des contre-ion  $H^+$  n'a été décelée dans BSV12-SO<sub>3</sub>-H jusqu'à 100 °C. Il serait intéressant de réaliser les mesures RMN à plus haute température pour ces échantillons avec un équipement le permettant .

Il faut également noter que les conditions pratiques de mesure ont été fortement limitées par la quantité d'échantillon liée aux difficultés de la synthèse et qui ont conduit à réutiliser le même échantillon pour toutes les mesures. En particulier, à l'issue des caractérisations (DSC et SAXS), les échantillons n'ont pas été récupérables car se sont effrités en petits morceaux. La dynamique très lente observée n'a pu être étudiée par les autres méthodes initialement envisagées (FFC et PFG-NMR) car elle se situait en dehors des fenêtres expérimentales accessibles en termes de relaxation ou de quantité d'échantillon.



# Chapitre 6

## Étude de l'impact du lithium sur la dynamique des ions dans une solution de liquide ionique

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à un liquide ionique véritable (LI), selon la définition de la IUPAC, qui stipule que cette dénomination s'applique à des sels dont la température de fusion est inférieure à 100°C. Il s'agit pour nous de comparer la dynamique du lithium dans un système où la dynamique translationnelle des ions organiques est très lente, comme les TILCs et dans un système où, au contraire, la dynamique translationnelle des ions organiques n'est pas négligeable (Choline TFSI).

Ce travail est le fruit du croisement de plusieurs études menées au laboratoire et, de ce fait le fruit d'une collaboration étroite entre plusieurs personnes étrangères aux systèmes étudiés dans le projet *Move your Ion*, à savoir les TILCs. En particulier, tout le travail de synthèse du liquide ionique et les mesures faites à haut champ magnétique, ont été menés par Antonio de Souza Braga Neto [237].

### 6.1 Protocoles expérimentaux

#### 6.1.1 Synthèse du liquide ionique

[Chol][TFSI], c'est-à-dire le bis(trifluoromethanesulfonyl)imidure de cholinium, a été préparé en suivant la méthode décrite dans la littérature [238] qui emploie du lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, Li(TFSI) (> 99 %, Solvionic), et du chlorure de N-(2-hydroxyethyl)-N,N,N-triméthylammonium (cholinium) ( $\geq$  98.0 %, Sigma-Aldrich). Li(TFSI) (0.43 mol, 123.55 g) dissout dans l'eau (25 mL) a été ajouté à une solution de chlorure de cholinium (0,43 mol, 60,08 g) dans de l'eau (25 mL). Le mélange a été vigoureusement agité pendant une heure à température ambiante, après quoi deux phases ont été observées. La phase LI a été séparée. Pour éliminer les impuretés de chlorure, la phase LI a été lavée avec de l'eau jusqu'à ce que l'ajout d'ions argent ne produise plus de précipité AgCl. Le liquide ionique [Chol][TFSI] a été lyophilisé et a été obtenu avec un rendement moyen de 74 %. La structure moléculaire de [Chol][TFSI] est illustrée à la figure 6.1 et a été confirmé par RMN  $^1\text{H}$  : (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$  ppm) : 5.27 (t, 1H), 3.84 (m, 2H), 3.39 (m, 2H), 3.10 (s, 9H).

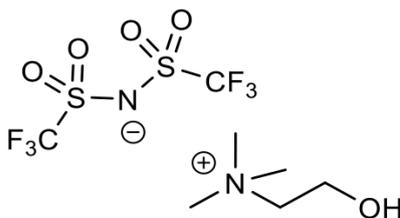


Figure 6.1 – Formule chimique de [Chol][TFSI]

### 6.1.2 Préparation des échantillons

Les bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium, Li(TFSI) (> 99 %, Solvionic) et bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lanthane(III), La(TFSI)<sub>3</sub> (> 99,5 %, Solvionic) ont été utilisés pour préparer les solutions salines dans le liquide ionique.

Après que [Chol][TFSI] ait été lyophilisé, le liquide ionique et les sels Li(TFSI) et La(TFSI)<sub>3</sub> ont ensuite été séchés dans un four sous vide à 80 °C (sas chauffant de la boîte à gants). Les solutions Li<sup>+</sup> et La<sup>3+</sup> dans [Chol][TFSI] sont obtenues en ajoutant une masse croissante de Li(TFSI) ou La(TFSI)<sub>3</sub> dans le liquide ionique [Chol][TFSI] dans l'atmosphère inerte (argon) d'une boîte à gants. Li(TFSI) a été mélangé à l'aide d'un sonicateur et le mélange a été chauffé à 40 °C (au-dessus de la fusion du [Chol][TFSI] de 27°C) jusqu'à ce qu'un liquide clair se forme. La(TFSI)<sub>3</sub> a été ajouté à [Chol][TFSI] et le mélange a été chauffé à 125 °C pendant 30 min. Les solutions ont été introduites dans les tubes RMN puis ces derniers ont été scellés à la flamme sous vide à l'aide d'un *tip-off manifold* (Wilmad-Labglass) avant utilisation.

Les solutions de Li<sup>+</sup> obtenues étaient liquides à température ambiante pour une molarité de Li comprise entre 0.05 mol kg<sup>-1</sup> et 2.5 mol kg<sup>-1</sup> et solides sinon.

Dans la suite, les fraction molaire en sels seront employées pour décrire les compositions. Elles sont définies comme :

$$x_{\text{LiTFSI}} = \frac{n_{\text{LiTFSI}}}{n_{\text{LiTFSI}} + n_{\text{CholTFSI}}} \quad x_{\text{La(TFSI)}_3} = \frac{n_{\text{La(TFSI)}_3}}{n_{\text{La(TFSI)}_3} + n_{\text{CholTFSI}}} \quad (6.1)$$

### 6.1.3 Mesures RMN

Toutes les expériences ont été réalisées à 40 °C où toutes les solutions de Li<sup>+</sup> et La<sup>3+</sup> dans [Chol][TFSI] étaient liquides.

**Spectroscopie RMN** Les expériences HOESY <sup>1</sup>H-<sup>19</sup>F et <sup>19</sup>F-<sup>7</sup>Li ont été réalisées à l'aide de la sonde Jeol JNM-ECZ de 5 mm, Royal HFX, à un champ magnétique de 9,4 T (<sup>1</sup>H fréquence Larmor de 400 MHz) et traité avec le logiciel JEOL Delta. Le fonctionnement de cette sonde en mode double réglage nous permet d'effectuer une série d'expériences avancées, qui incluent <sup>19</sup>F-<sup>7</sup>Li HOESY. Des NOE hétéronucléaires 2D <sup>1</sup>H-<sup>7</sup>Li ont été réalisées avec un spectromètre Bruker AV III de 500 MHz (11,7 T) équipé d'une sonde à large bande à double résonance de 5 mm (BBI). Le temps de mélange a été varié de 0.1 à 2 secondes pour chaque échantillon afin de trouver le temps optimal [237].

**RMN à gradients de champ pulsé** Les mesures RMN du gradient de champ pulsé (PFG) ont été effectuées sur des spectromètres Bruker de 300 MHz et 500 MHz à 40 °C. Le premier est équipé d'une sonde capable de produire des impulsions de gradient de champ magnétique allant jusqu'à 50 G cm<sup>-1</sup> pour <sup>1</sup>H et 120 G cm<sup>-1</sup> pour <sup>7</sup>Li et <sup>19</sup>F. Le second est

équipé d'une sonde dont le gradient maximal est de  $55 \text{ G cm}^{-1}$  pour les expériences  $^1\text{H}$ . La mesure de la diffusion a été réalisée avec une séquence 2D utilisant un écho stimulé, un délai pour faire disparaître les courants de Foucault, et des gradients bipolaires [239]. La durée de l'impulsion de gradient  $\delta$  et le temps de diffusion  $\Delta$  étaient respectivement compris entre 1 et 10 ms et 0.2 à 2 s. L'intensité du gradient a été varié en 16 incréments de 2 % de l'intensité maximale possiblement délivrée par la sonde à un pourcentage permettant d'obtenir une atténuation complète du signal. Les coefficients de diffusion  $D$  ont été déterminés en ajustant la décroissance du signal d'écho avec l'équation [239] :

$$I(g) = I(0)e^{-DQ^2(\Delta - \frac{\delta}{2} - \frac{\tau}{2})} \quad (6.2)$$

où  $Q = \gamma G \delta$  et  $\tau$  est un délai entre les impulsions de gradient bipolaire [237].

**Relaxation à haut champ** Les vitesses de relaxation longitudinale pour  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$  ont été mesurées à 300 MHz et 500 MHz, et seulement à 300 MHz pour  $^{19}\text{F}$ , en utilisant les mêmes spectromètres. comme pour les expériences PFG RMN. Une séquence d'impulsions d'inversion-récupération a été utilisée, avec 16 délais de relaxation optimisés pour chaque valeur  $T_1$ , mais variant généralement de 500  $\mu\text{s}$  à 5 s [237].

**RMN à cyclage de Champ (FFC)** Les vitesses de relaxation longitudinale pour  $^1\text{H}$  et  $^7\text{Li}$  ont été mesurées à 300 MHz et 500 MHz, et seulement à 300 MHz pour  $^{19}\text{F}$ , en utilisant les mêmes spectromètres. comme pour les expériences PFG RMN. Une séquence d'impulsions d'inversion-récupération a été utilisée, avec 16 délais de relaxation optimisés pour chaque valeur  $T_1$ , variant généralement de 500  $\mu\text{s}$  à 5 s. La dispersion de la vitesse de relaxation  $^1\text{H}$  RMN a été mesurée avec un relaxomètre RMN Fast Field Cycling Spinmaster Duo (Stelar s.r.l., Italie). Le champ de relaxation variait de 10 kHz à 40 MHz. Pour les fréquences inférieures à 12 MHz, la séquence pré-polarisée (PP) a été utilisée avec un champ de polarisation de 20 MHz tandis que la séquence non polarisée (NP) a été appliquée pour les fréquences plus élevées [240]. Le champ de détection était de 16,3 MHz et la durée de l'impulsion à  $90^\circ$  fixée à 9  $\mu\text{s}$ . Le délai de recyclage (temps entre la répétition de chaque séquence) a été fixé à 5 fois le  $T_1$  le plus long. Le temps de commutation de champ entre les différents champs magnétiques a été de 3 ms. Les valeurs de magnétisation ont été enregistrées pour 32 valeurs de délais espacées de manière logarithmique dans la plage approximative  $0,01T_1 - 4 T_1$ . Dans toute la gamme de fréquences explorée, les courbes de relaxation ont été ajustées de manière satisfaisante avec une fonction monoexponentielle, dans les limites de l'erreur expérimentale. La température a été maintenue à  $40 \pm 1^\circ \text{C}$  grâce à un débit de gaz régulé par un régulateur de température VTC 91 (Stelar s.r.l., Italie).

## 6.2 Modèle de la relaxation RMN pour les liquides ioniques

Dans le système étudié, la relaxation provient des fluctuations temporelles du champ magnétique, c'est-à-dire des fluctuations des interactions dipôle-dipôle  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ou  $^{19}\text{F}$ - $^1\text{H}$ .

Les interactions à l'origine de la relaxation peuvent être intramoléculaires ou intermoléculaires, et lorsqu'elles peuvent être découplées, la vitesse de relaxation observée  $R_1$  est la somme de toutes les contributions. Pour  $^1\text{H}$ , la vitesse de relaxation mesurée  $R_1(\omega)$

peut être décrit comme ci-dessous :

$$R_1 = R_{1,\text{intra}} + R_{1,\text{inter}}^{HH} + R_{1,\text{inter}}^{HF} \quad (6.3)$$

où  $R_{1,\text{intra}}$  est la contribution interne du cation ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ),  $R_{1,\text{inter}}^{HH}$  la contribution cation-cation ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) et  $R_{1,\text{inter}}^{HF}$  la contribution anion-cation ( $^{19}\text{F}-^1\text{H}$ ).

$R_{1,\text{intra}}$  peut être complexe en raison du nombre de mouvements internes à considérer, mais souvent cette contribution se réduit à la rotation globale du cation et s'écrit :

$$R_{1,\text{intra}}(\omega) = C_{DD} [J_{\text{intra}}(\omega) + 4 J_{\text{intra}}(2\omega)] \quad (6.4)$$

$C_{DD}$  est une constante dépendant des facteurs de spin et de la géométrie et  $J_{\text{intra}}(\omega)$  est la densité spectrale correspondant au mouvement de rotation. La façon la plus simple de modéliser cela est de la décrire comme une diffusion rotationnelle continue avec un temps de corrélation rotationnelle  $\tau_r$ . Dans ce cas,  $J_{\text{intra}}(\omega)$  est une fonction lorentzienne qui a déjà été utilisée avec succès pour les liquides ioniques [211, 241–246].

$$J_{\text{intra}}(\omega) = \frac{\tau_r}{1 + (\omega\tau_r)^2} \quad (6.5)$$

Dans certains liquides, la rotation ne peut pas être décrite avec un seul temps de corrélation, et doit l'être avec une distribution de temps de corrélation. Pour prendre en compte cette observation, un modèle de Cole-Davidson plus adapté (inspiré de la spectroscopie diélectrique) peut être utilisé [247–251] et conduit à l'expression suivante de la densité spectrale :

$$J_{\text{intra}}(\omega) = \frac{\sin[\beta \arctan(\omega\tau)]}{\omega [1 + (\omega\tau)^2]^{\frac{\beta}{2}}} \quad (6.6)$$

avec  $\tau_r = \beta\tau$ .  $\beta$  est un paramètre d'étirement avec  $0 < \beta \leq 1$ . Pour  $\beta = 1$ , la forme lorentzienne de l'équation 6.5 est retrouvée.

Les contributions  $R_{1,\text{inter}}^{HH}$  et  $R_{1,\text{inter}}^{HF}$  sont causées respectivement par les fluctuations de distance cation-cation et anion-cation [194, 246, 248]. Le modèle le plus simple consiste à considérer que l'anion et le cation du LI diffusent indépendamment et ne sont limités que par une distance d'approche la plus proche [252, 253]. Ce modèle est souvent appelé modèle *force free hard-sphere* (FFHS) de diffusion translationnelle et conduit aux expressions suivantes.

$$R_{1,\text{inter}}^{HH}(\omega) = \frac{8 \pi \hbar^2 \gamma_H^4 N_H I(I+1)}{5 b D_{HH}} [J_{\text{inter}}(\omega) + 4 J_{\text{inter}}(2\omega)] \quad (6.7)$$

$$R_{1,\text{inter}}^{HF}(\omega) = \frac{8 \pi \hbar^2 \gamma_H^2 \gamma_F^2 N_F I(I+1)}{15 b D_{HF}} [J_{\text{inter}}(\omega - \omega_F) + 3 J_{\text{inter}}(\omega) + 6 J_{\text{inter}}(\omega + \omega_F)] \quad (6.8)$$

avec  $\omega_F$  la pulsation de Larmor pour  $^{19}\text{F}$  et  $J_{\text{inter}}$  la densité spectrale suivante [151, 252] :

$$J_{\text{inter}}(\omega) = \frac{\frac{3}{2}u^2 + \frac{15}{2}u + 12}{\frac{1}{8}u^6 + u^5 + 4u^4 + \frac{27}{2}u^3 + \frac{81}{2}u^2 + 81u + 81} \quad (6.9)$$

$u = \sqrt{2\omega\tau_D}$ ,  $\tau_D$  est le temps de corrélation de translation calculé comme  $\tau_D = \frac{b^2}{D_{ij}}$ ,  $b$  désigne la distance d'approche la plus proche entre le spin  $^1\text{H}$  et un autre cation ou un anion, et  $D_{ij} = D_i + D_j$  est le coefficient de diffusion de translation relatif donné comme

la somme des coefficients de diffusion des espèces en interaction  $i$  et  $j$ . Les quantités  $N_H$  et  $N_F$  désignent le nombre de noyaux  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  par unité de volume.

Lors du processus d'ajustement des courbes de dispersion de relaxation, en raison du grand nombre de paramètres ajustables, certains d'entre eux ont été contraints.  $N_H$  et  $N_F$  ont été fixés aux valeurs calculées à partir de la densité du liquide ionique. La meilleure distance d'approche minimale s'est avérée être  $b = 5 \text{ \AA}$ . Le coefficient de diffusion de l'anion  $D_{\text{TFSI}}$  a été fixé à la valeur déterminée par  $^{19}\text{F}$  PFG-NMR tandis que le coefficient de diffusion du cation  $D_{\text{Chol}}$  a été libéré pour comparaison avec la valeur déterminée par  $^1\text{H}$  PFG-NMR.  $\tau$  et  $\beta$  étaient des paramètres libres.

Pour les liquides ioniques, cette description a été remise en question par Driver et al. [254] avec une combinaison de relaxométrie à cyclage rapide de champ et de dynamique moléculaire. Ils suggèrent que, pour  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ , la contribution à basse fréquence provient de modulations de réorientation corrélées à temps long plutôt que de diffusion translationnelle. Cependant, Honegger et al. [245] utilisant les mêmes techniques sur  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$  a montré que la contribution basse fréquence est attribuable à la diffusion translationnelle.

## 6.3 Résultats et discussion

### 6.3.1 Diffusion à longue distance

La diffusion à l'échelle micrométrique a été étudiée pour  $[\text{Chol}][\text{TFSI}] + \text{LiTFSI}$  d'une part et pour  $[\text{Chol}][\text{TFSI}] + \text{La}(\text{TFSI})_3$  d'autre part. Les coefficients d'autodiffusion de  $\text{Chol}^+$ ,  $\text{Li}^+$  et  $\text{TFSI}^-$  ont été mesurés indépendamment en considérant les signaux du groupe  $-\text{N}-\text{CH}_2$ , du groupe  $-\text{CH}_2-\text{O}$  et du groupe méthyle ( $-\text{CH}_3$ ) sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  du cholinium, du groupe  $\text{CF}_3$  sur le spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du bis(trifluorométhanesulfonyl)-imidure, et simplement du pic unique sur le spectre  $^7\text{Li}$ .

Nous présentons d'abord les résultats pour les mélanges  $[\text{Chol}][\text{TFSI}] + \text{LiTFSI}$  et les comparerons ensuite à ceux pour  $[\text{Chol}][\text{TFSI}] + \text{La}(\text{TFSI})_3$ . Les coefficients d'autodiffusion des ions cholinium ( $^1\text{H}$ ), TFSI ( $^{19}\text{F}$ ) et lithium ( $^7\text{Li}$ ) diminuent avec la molalité du LiTFSI (Figure 6.2) environ deux ordres de grandeur depuis la dilution infinie jusqu'à  $3 \text{ mol kg}^{-1}$  ( $x_{\text{LiTFSI}} \simeq 0.5$ ). Une telle diminution lors de l'ajout de sel de lithium dans des liquides ioniques a été observée, ainsi qu'une augmentation de la viscosité, pour tous les systèmes étudiés : type imidazolium avec LiTFSI [255–260],  $\text{LiBF}_4$  [202, 261, 262] ou  $\text{LiPF}_6$  [255], type pyrrolidinium avec LiTFSI [263–265] ou  $\text{LiPF}_6$ , type ammonium [203, 266], et d'autres liquides ioniques moins courants [258]. La densité du liquide augmente également souvent lors de l'ajout de sel de lithium.

Néanmoins, la diminution dépend des liquides ioniques. Dans le cas de  $[\text{Chol}][\text{TFSI}]$ , c'est, de loin, la plus forte observée, car elle est généralement plus qu'un ordre de grandeur. Le ralentissement de la dynamique dans les liquides ioniques contenant des cations lithium a été lié à une modification de la structure du liquide, du fait de la solvatation du lithium [256, 264, 267, 268]. Dans le cas de l'anion TFSI, le cation lithium interagit plus fortement avec l'oxygène [269, 270]. Expérimentalement, la solvatation du cation lithium par l'anion TFSI, s'exprime par l'évolution de  $D_{\text{TFSI}}$  qui tend à se rapprocher de  $D_{\text{Li}}$  lorsque la concentration de  $\text{Li}^+$  est augmentée. À cet égard, l'effet de l'anion sur le transport dans le système lithium/LI a été plus souvent étudié. L'anion très symétrique  $\text{BF}_4^-$  produit une diffusion très lente de  $\text{Li}^+$ , bien que  $D_{\text{BF}_4}$  reste proche de la valeur de diffusion du cation liquide ionique [202, 261, 262], alors que pour TFSI, la diffusion du lithium reste

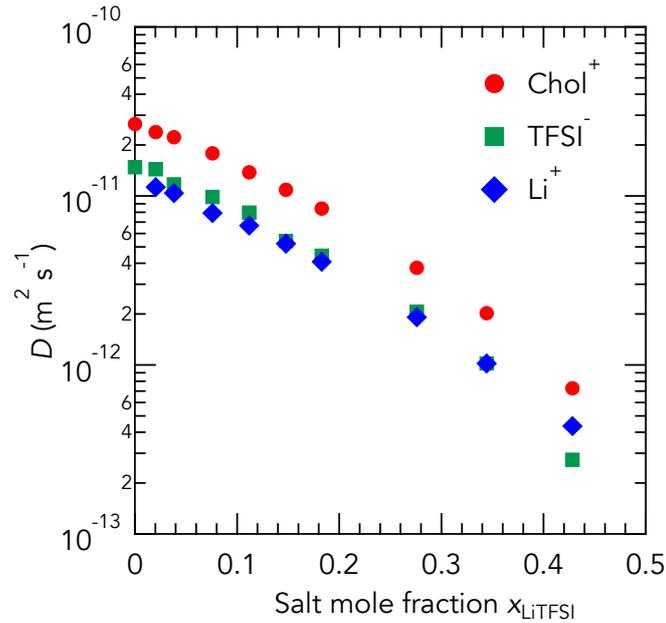


Figure 6.2 – Coefficient d'autodiffusion de  $\text{Chol}^+$ ,  $\text{TFSI}^-$  et du  $\text{Li}^+$  en fonction de la fraction molaire en  $\text{Li}(\text{TFSI})$ ,  $x_{\text{LiTFSI}}$ . Adapté de [237].

proche des autres espèces ioniques [255–258, 260]. De cette comparaison émerge l'image d'une forte solvation du lithium par le très symétrique  $\text{BF}_4^-$  et d'une solvation lâche par l'anion TFSI. Cette idée d'asymétrie a été poussée en avant par le mélange d'anions asymétriques [270] conduisant à de meilleures performances de transport pour le lithium.

Une autre observation intéressante sur la Figure 6.2, est le croisement de  $D_{\text{Li}}$  et  $D_{\text{TFSI}}$  autour de  $1.5 \text{ mol kg}^{-1}$  ( $x_{\text{LiTFSI}} \simeq 0.35$ ) : en dessous de  $1.5 \text{ mol kg}^{-1}$   $D_{\text{TFSI}} > D_{\text{Li}}$  et plus  $D_{\text{Li}} > D_{\text{BF}_4}$ . On peut noter que dans le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium fondu pur et le fluorosulfonyl(trifluorométhylsulfonyl)imide de lithium  $D_{\text{Li}} > D_{\text{anion}}$  avec les valeurs respectives de  $D_{\text{Li}} = 1.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{\text{FSI}} = 5.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $D_{\text{Li}} = 7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{\text{TFSI}} = 0.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  (Mesures effectuées à 423 K) [271].

Là encore, la structure des différents mélanges  $[\text{Chol}][\text{TFSI}]+\text{LiTFSI}$  peut être interrogée. De nombreuses études, utilisant soit des techniques de diffusion de rayonnement, soit de spectroscopie, soit des simulations, ont été consacrées à la structure du liquide en présence de cations lithium. Malgré l'absence d'un accord total, il est possible d'esquisser une description du système. Dans les différents mélanges LI/lithium étudiés dans la littérature, le cation lithium est coordonné par l'oxygène du TFSI et rarement par l'azote [256, 264, 265, 267, 270, 272, 273]. En considérant la fonction de distribution radiale (RDF), ils montrent clairement l'ordre suivant à proximité du lithium : oxygène, azote, fluor. Cette distance intermédiaire entre les atomes de lithium et de fluor est confirmée par notre expérience  $^{19}\text{F}$ - $^7\text{Li}$  HOESY (Figure 6.3). TFSI solvate  $\text{Li}^+$  par la coordination d'un (monodenté) ou de deux (bidenté) de ses quatre atomes d'oxygène. Des études utilisant la spectroscopie Raman combinées à des calculs *ab initio*, montrent que l'isomère cis TFSI solvate préférentiellement le lithium par rapport à l'isomère trans, et que la configuration bidentée est la plus fréquente autour du lithium. De plus, ils suggèrent fortement que  $\text{Li}^+$  est solvate par quatre oxygènes et deux anions TFSI. Ce nombre est sujet à débat, car les simulations numériques montrent que l'indice de coordination moyen du lithium par TFSI est d'environ 3, pour les différents types de LI étudiés (imidazolium, pyrrodylium et ammonium) et ne change pas beaucoup avec la concentration en lithium. Comme l'a

souligné Umebayashi et al. [273] dans leur étude, la fonction de distribution radiale de l'azote consiste en deux pics proches à 3.6 et 4.3 Å attribués respectivement à la conformation bidentée et monodentée. La question est donc de définir où se trouve la première cage de solvation. À forte concentration, le lithium affecte fortement l'organisation à longue distance du liquide [273].

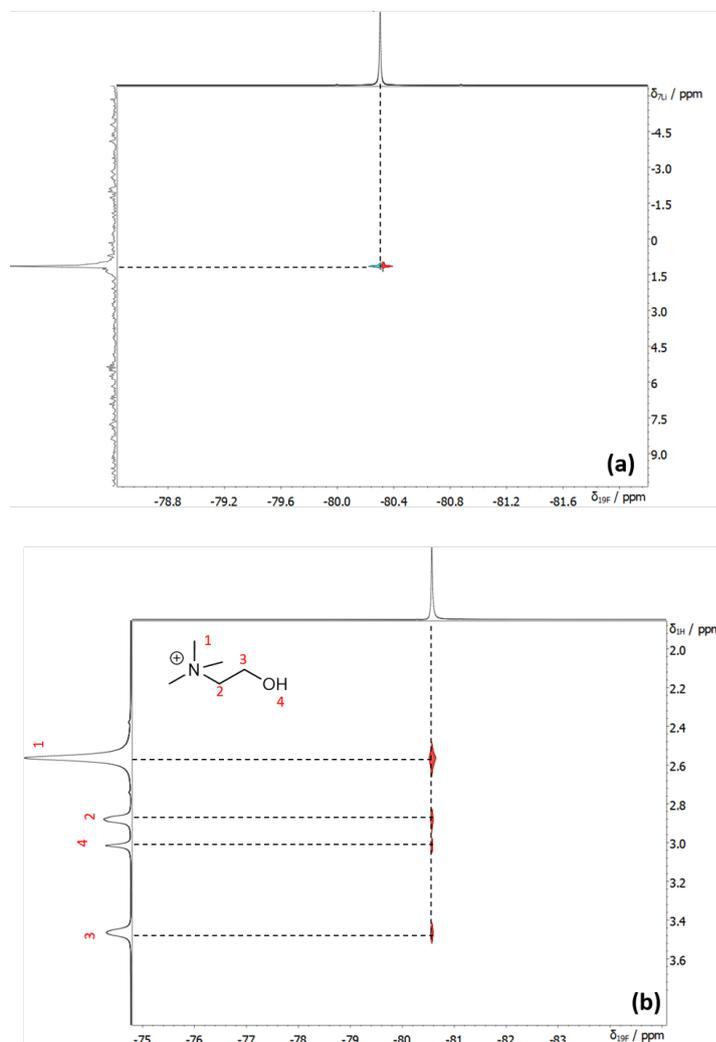


Figure 6.3 – Carte HOESY  ${}^7\text{Li}$ - ${}^{19}\text{F}$  and  ${}^1\text{H}$ - ${}^{19}\text{F}$  de  $[\text{Chol}][\text{TFSI}] + \text{Li}(\text{TFSI})$  avec  $x_{\text{LiTFSI}} = 0,02$  [237].

Plus intéressant encore, l'organisation locale autour des ions  $\text{Li}^+$  change avec la concentration en lithium. Là encore, les publications ne sont pas d'accord sur ce point. De nombreuses études structurales basées sur la spectroscopie Raman indiquent une diminution du nombre de coordination tout en conservant la conformation de l'isomère cis et la configuration bidentée (option 1), tandis que la plupart des simulations numériques indiquent qu'à faible concentration,  $\text{Li}^+$  est solvaté par les deux TFSI monodentés et un bidenté, mais à mesure que la concentration de  $\text{Li}^+$  augmente, la coordination monodentée ainsi qu'un partage de TFSI entre deux lithium deviennent prédominants (option 2) [270]. Que peut-on conclure de l'étude sur la dynamique ?

Dans l'option 1, le transport du lithium pourrait probablement être de type véhiculaire, c'est-à-dire que le lithium se déplace avec sa sphère de solvation, quelle que soit la concentration. Dans l'option 2, la modification de la structure opère un basculement

entre un mécanisme de transport véhiculaire, à un mécanisme par saut, où le lithium passe d'une cage de solvation formée par les TFSI à une autre.

Le croisement entre  $D_{\text{TFSI}}$  et  $D_{\text{Li}}$  observé sur la figure 6.2 peut être interprété comme la preuve expérimentale d'un changement dans le mécanisme de transport du lithium, ce dernier passant du type véhiculaire à faible concentration de lithium au type par saut à forte concentration. Une interprétation similaire a été réalisée par Dokko et al. [274], qui en utilisant la PFG-NMR, ont mis en évidence un tel basculement dans le mécanisme de transport du lithium dans les mélanges sulfolane +  $\text{LiBF}_4$ . Le basculement se produit autour de  $x_{\text{LiTFSI}} = 0.35$  dans  $[\text{Chol}][\text{TFSI}]$ . Cela correspondrait, si l'on considérait que cette valeur était la fraction molaire pour laquelle tous les anions TFSI étaient impliqués dans la solvation de lithium, à un nombre de coordination d'environ 2,9.

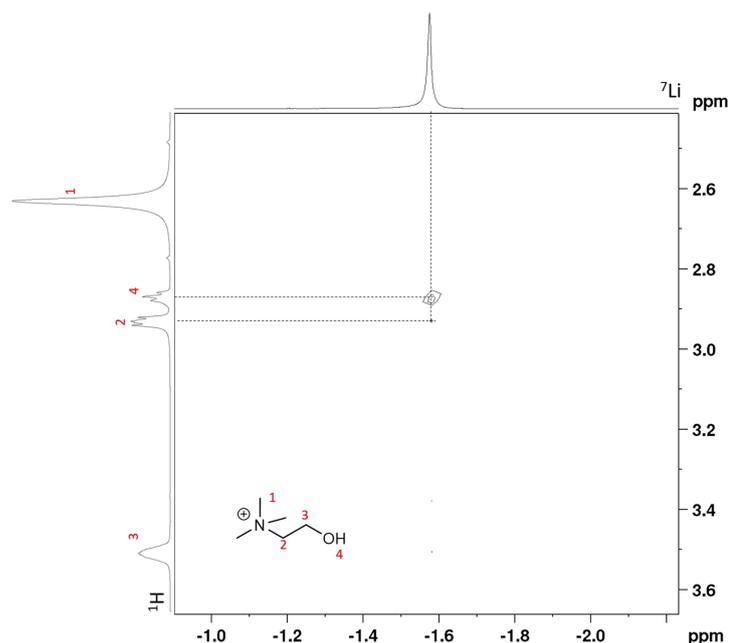


Figure 6.4 – Carte HOESY  $^1\text{H}$ - $^7\text{Li}$  de  $[\text{Chol}][\text{TFSI}]+\text{Li}(\text{TFSI})$  avec  $x_{\text{LiTFSI}} = 0.02$  [237].

L'effet du cation organique du liquide ionique ne peut être exclu. En général, le ralentissement de la diffusion lors de l'ajout de sel de lithium est plus important dans la famille des imidazolium que dans celle de l'ammonium, à l'exception du cholinium. Le groupe hydroxyle a un grand impact sur la structure du liquide, car la liaison H permet l'existence d'agrégats de cations, ici le cholinium [275–277]. Dans le cas de  $[\text{Chol}][\text{TFSI}]$ , Nockemann et al. [238] ont montré que dans sa structure cristalline, le groupe hydroxyle pointait vers l'oxygène de l'anion TFSI, créant ainsi une liaison H. Nous avons vu que le lithium est solvate par l'oxygène de l'anion TFSI au lieu de l'azote, bien que ce dernier soit plus chargé négativement [257], ce qui suggère fortement que le groupe hydroxyle du cholinium peut participer à la solvation du lithium. Afin de sonder la proximité du lithium et du groupe hydroxyle, l'expérience  $^7\text{Li}$ - $^1\text{H}$  HOESY a été réalisée (Figure 6.4) à différentes fractions molaires. Grâce à l'effet Overhauser, la proximité spatiale, jusqu'à 5 Å environ, de deux noyaux de même espèce (NOESY) et de deux noyaux d'espèce différente (HOESY) peut être mise en évidence. Sur la figure 6.4, un pic croisé est clairement visible entre le lithium et l'hydrogène du groupe hydroxyle pour  $x_{\text{LiTFSI}} = 0.02$ . Le cation organique peut ainsi impacter la coordination (monodenté/bidenté) du lithium et par conséquent les agrégats de lithium. De manière contre-intuitive, à  $x_{\text{LiTFSI}}$  élevé, il n'y

a plus de pic croisé, ce qui signifie que le cation cholinium est expulsé de l'enveloppe de solvatation du lithium, en augmentant la quantité de ce dernier.

Cette forte modification de l'environnement du groupe hydroxyle devrait également être visible dans les spectres RMN (Figure 6.5). Le pic de OH se déplace vers des valeurs de déplacement chimique élevées, c'est-à-dire qu'il y a un déblindage du  $^1\text{H}$ , lors de l'ajout de lithium. La comparaison avec les déplacements chimiques  $^1\text{H}$  dans les trois systèmes suivants, [Chol][TFSI] pur (+2.84 ppm), [Chol][TFSI] dilué dans du d-DMSO (+5.23 ppm) (Figure 6.6) et LiOH (-1.5 ppm) [278], suggère que l'ajout de lithium dans [Chol][TFSI] conduit à la disparition de la liaison H entre les groupes hydroxyles.

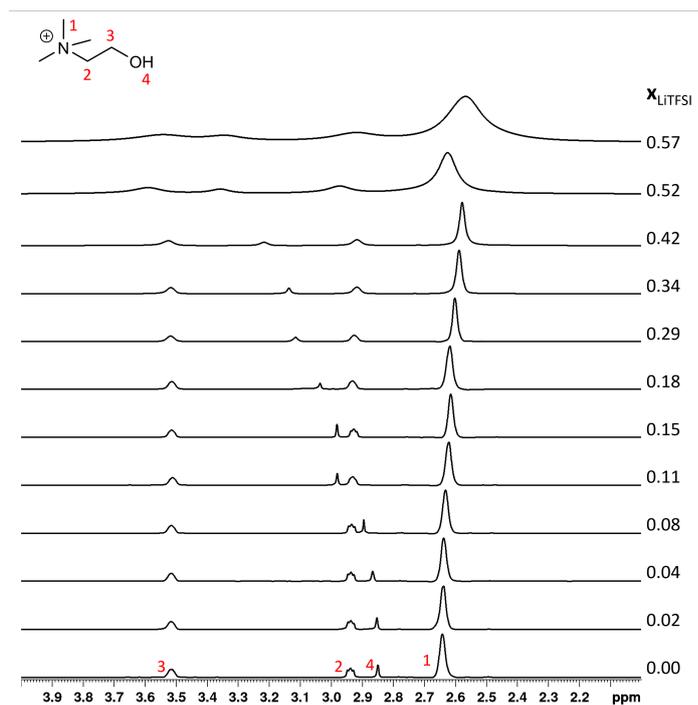


Figure 6.5 – Spectres RMN du  $^1\text{H}$  pour les mélanges [Chol][TFSI] et Li(TFSI), enregistrés à 300 MHz [237].

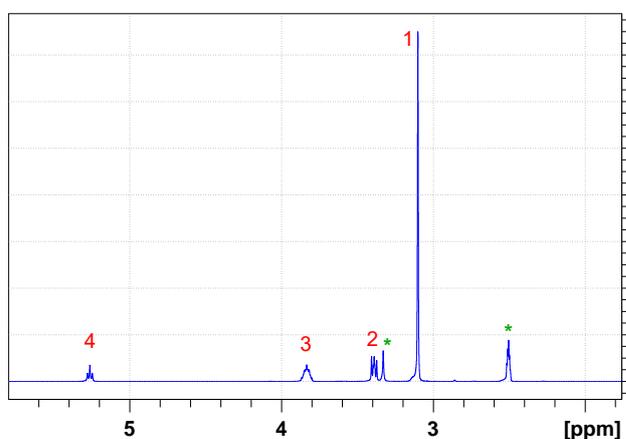


Figure 6.6 – Spectre RMN du  $^1\text{H}$  de cholinium TFSI dilué dans du DMSO deutéré, enregistré à 300 MHz [237].

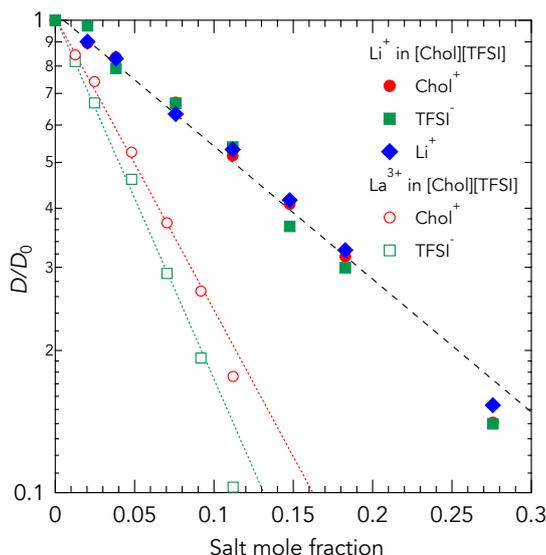


Figure 6.7 – coefficient d'autodiffusion réduit de  $\text{chol}^+$ ,  $\text{TFSI}^-$  et du  $\text{Li}^+$  en fonction de la fraction molaire en  $\text{Li}(\text{TFSI})$  et  $\text{La}(\text{TFSI})_3$ . Les lignes en pointillés sont seulement des guides pour l'œil. Adapté de [237].

La dynamique du  $[\text{Chol}][\text{TFSI}]$  a également été étudiée lors de l'ajout de  $\text{La}(\text{TFSI})_3$ . Les coefficients d'autodiffusion réduits  $D/D_0$ , où  $D_0$  est le coefficient d'autodiffusion du  $[\text{Chol}][\text{TFSI}]$  pur, sont présentés dans la Figure 6.7 et comparés à ceux des mélanges avec  $\text{LiTFSI}$ . La diminution du  $D/D_0$  du cholinium et du TFSI, lors de l'ajout de sel, est nettement plus forte avec  $\text{La}^{3+}$  qu'avec  $\text{Li}^+$ . Ceci est cohérent avec l'augmentation plus forte de la viscosité lors de l'ajout d'un cation multivalent que lors de l'ajout d'un cation monovalent [279, 280]. Comme prévu, la diffusion du TFSI est plus affectée que celle du cholinium (à noter qu'il n'a pas été possible de mesurer le coefficient d'autodiffusion du lanthane par RMN PFG). Ces résultats concordent avec les rares études portant sur la diffusion dans des liquides ioniques contenant des ions multivalents. Les simulations de Vicent-Luna et al. [280] sur une large série de mélanges de 1-méthyl-1-butyl-pyrrolidinium TFSI et  $\text{M}(\text{TFSI})_n$  ont montré que plus les ions sont chargés, plus la diminution de la diffusion est forte. Cette dernière est corrélée à la solvataion du cation inorganique par l'oxygène de l'anion TFSI. Plus il est chargé, plus le nombre de coordination est élevé.

### 6.3.2 Relaxation RMN à haut champ

Pour mieux comprendre le phénomène en jeu, cette étude du transport longue distance doit être complétée par une étude à une échelle plus locale.

Pour comprendre l'impact des cations inorganiques sur la dynamique des liquides ioniques à court terme, les vitesses de relaxation RMN  $R_1$  de  $^{19}\text{F}$  et  $^1\text{H}$  de tous les groupes chimiques ont été mesurées. Pour le  $^1\text{H}$  porté par le cholinium, il existe deux groupes de vitesses de relaxation : l'une liée aux groupes  $\text{CH}_n$  ( $R_1$  environ  $1.5 \text{ s}^{-1}$  en ordre pur IL) et une liée au groupe OH ( $R_1$  environ  $0.7 \text{ s}^{-1}$ ). Dans la suite, par souci de lisibilité, les vitesses de relaxation des  $^1\text{H}$  des groupes  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{N}$  et  $-\text{CH}_2-\text{O}$  du cation  $\text{Chol}^+$  ont été moyennées et rapportées sous la forme  $\text{CH}_n$ .

Pour les deux types de  $^1\text{H}$  (*i.e.* tous les groupes chimiques du cholinium) on observe une augmentation de  $R_1$  avec  $x_{\text{LiTFSI}}$  ou  $x_{\text{La}(\text{TFSI})_3}$  (Figure 6.8). Cependant, des différences significatives apparaissent. Premièrement, les  $^1\text{H}$   $R_1$  de OH sont beaucoup plus petits que

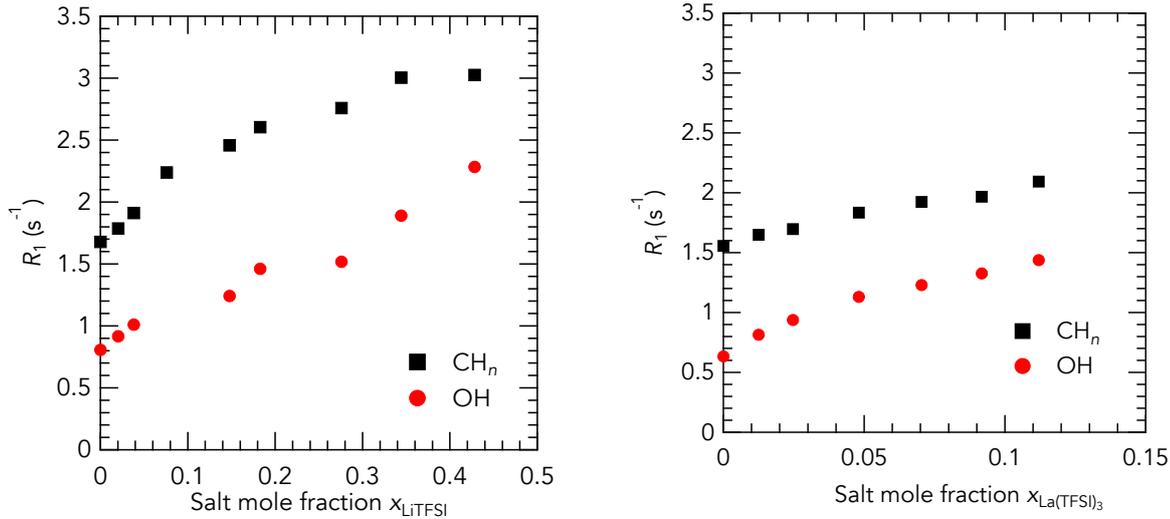


Figure 6.8 – Evolution de la vitesse de relaxation  $R_1$  à 300 MHz  $^1\text{H}$  en fonction de la fraction molaire en  $\text{Li(TFSI)}$  (à gauche) and en  $\text{La(TFSI)}_3$  (à droite).

ceux de  $\text{CH}_n$ . La source de relaxation pour  $^1\text{H}$  étant l'interaction dipôle-dipôle, il semble que soit les distances avec les autres  $^1\text{H}$  ou  $^{19}\text{F}$  soient plus élevées, soit la dynamique des protons de  $\text{OH}$  est beaucoup plus rapide par échange avec d'autres  $\text{OH}$ . On peut également remarquer que les évolutions de  $R_1$  de  $\text{CH}_n$  sont différentes pour les mélanges de lithium et de lanthane. La même observation peut être faite pour  $R_1$  de  $\text{OH}$ . Alors que pour les mélanges de lithium,  $R_1$  de  $\text{CH}_n$  semble atteindre un plateau à  $x_{\text{Li(TFSI)}}$  élevée et  $R_1$  de  $\text{OH}$  continue d'augmenter, l'inverse est observé pour les mélanges de lanthane pour lesquels  $R_1$  de  $\text{CH}_n$  augmente sur toute la plage de concentration et  $R_1$  de  $\text{OH}$  semble atteindre un plateau à  $x_{\text{La(TFSI)}_3}$  élevée.

Pour aller plus loin, les vitesses de relaxation de  $^{19}\text{F}$ , ainsi que de  $^7\text{Li}$  ont été mesurées et leur évolution avec la fraction molaire sont tracées sur la Figure 6.9 (il n'a pas été possible de mesurer  $^{139}\text{La}$  avec le spectromètre en raison de la proximité de sa fréquence de résonance avec celle du  $^2\text{H}$  utilisé pour le *lock*). Alors que l'augmentation pour tous les  $^1\text{H}$  est continue sur toute la plage de concentrations, pour le  $^{19}\text{F}$ , un quasi-plateau est atteint autour de  $x_{\text{Li(TFSI)}} = 0.15$  pour le lithium, et  $x_{\text{La(TFSI)}_3} = 0.05$  pour le lanthane. Ce phénomène démontre une évolution différente de la dynamique pour le cholinium et pour le TFSI, comme déjà souligné précédemment avec nos résultats sur la diffusion.

À ce stade, il est intéressant de regarder la variation  $^7\text{Li}$   $R_1$  avec  $x_{\text{Li(TFSI)}}$  (Figure 6.9). Ici, il est important de rappeler que  $^{19}\text{F}$  a un spin de 1/2 dont la relaxation RMN est régie par une interaction dipôle-dipôle, alors que  $^7\text{Li}$  a un spin de 3/2 dont la relaxation RMN est causée par deux interactions différentes : l'interaction dipolaire et l'interaction quadrupolaire. L'aspect complexe pour  $^7\text{Li}$  est qu'aucune de ces deux interactions ne domine clairement et qu'elles doivent toutes deux être prises en compte. Pour être plus précis, pour l'interaction dipolaire cela correspond à la fluctuation relative de deux dipôles magnétiques, alors que pour l'interaction quadrupolaire cela correspond à la fluctuation du gradient de champ électrique ressentie par le noyau [157]. Malgré leurs mécanismes de relaxation différents, l'évolution des vitesses de relaxation des deux noyaux peut être comparée. Le  $^7\text{Li}$   $R_1$  est constant jusqu'à  $x_{\text{Li(TFSI)}} = 0.15$  et décroît au-delà de ce montant en  $\text{LiTFSI}$  (Figure 6.9). Ce changement concomitant des  $R_1$  du  $^{19}\text{F}$  et du  $^7\text{Li}$  est frappant et montre à quel point leurs dynamiques respectives sont liées, mais dans une direction

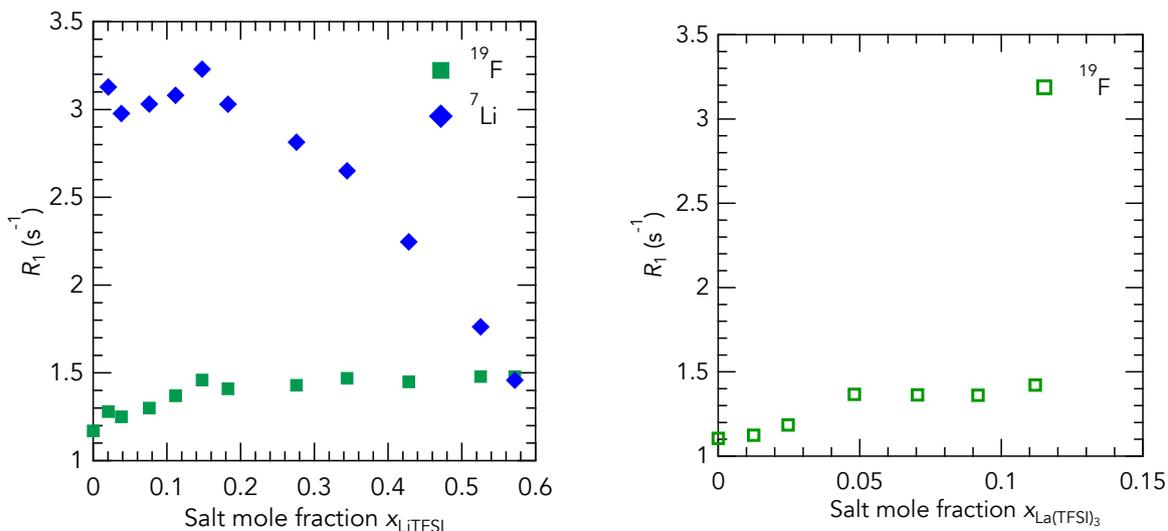


Figure 6.9 – Evolution de la vitesse de relaxation  $R_1$  à 300 MHz (fréquence  $^1\text{H}$ ) de  $^7\text{Li}$  et  $^{19}\text{F}$  en fonction de la fraction molaire en  $\text{Li}(\text{TFSI})$  (à gauche) and en  $\text{La}(\text{TFSI})_3$  (à droite).

apparemment opposée. De plus, la variation du déplacement chimique de  $^7\text{Li}$  avec  $x_{\text{LiTFSI}}$  présente un changement au niveau de la même fraction molaire (Figure 6.10).

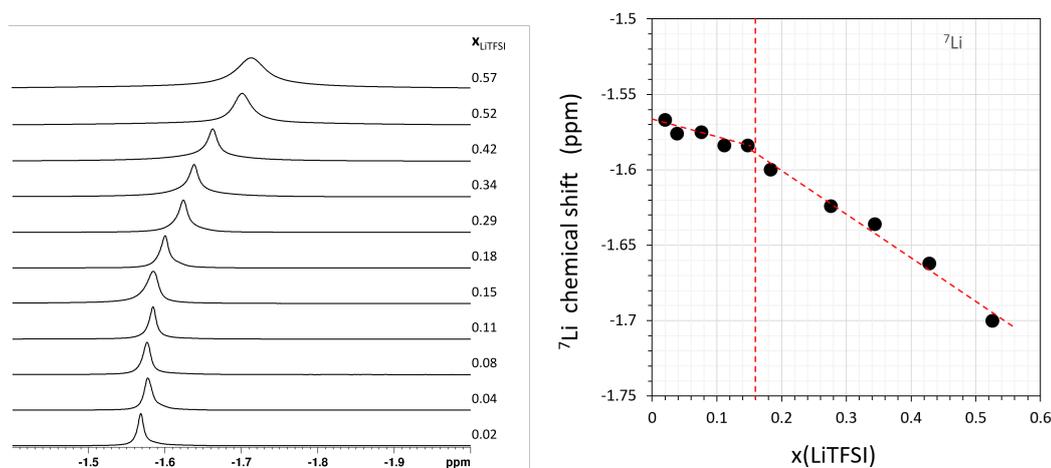


Figure 6.10 – Spectres RMN de  $^7\text{Li}$  NMR pour les solutions de  $\text{Li}(\text{TFSI})$  dans  $[\text{Chol}][\text{TFSI}]$  enregistrés à 500 MHz (à gauche), déplacement chimique du  $^7\text{Li}$  en fonction de  $x_{\text{LiTFSI}}$ . Les lignes en pointillés sont seulement des guides pour l'œil [237].

Ainsi, le quasi-plateau observé pour  $^{19}\text{F}$  pourrait correspondre à cet état de la structure liquide où chaque ion TFSI coordonne deux ions lithium via leurs oxygènes créant ainsi un réseau labile, similaire à ceux mis en évidence dans les sels de fluorure fondus [281, 282]. Les anions TFSI, « piégés » dans ce réseau, ont en quelque sorte une dynamique restreinte. À l'échelle locale, le mouvement dominant de  $\text{CF}_3$ , du point de vue RMN, est la rotation du groupement moléculaire.

La variation inverse du  $R_1$  de  $^7\text{Li}$ , c'est-à-dire un plateau suivi d'une diminution, suggère la scène suivante. Jusqu'à environ  $0.6 \text{ mol kg}^{-1}$  ( $x_{\text{LiTFSI}} \simeq 0.18$ ), le lithium est solvate de la même manière par les anions TFSI, c'est-à-dire qu'il a le même nombre de coordination. Au-dessus de cette concentration, les anions TFSI se partagent entre plusieurs lithium et créent un réseau labile. Les ions lithium peuvent alors passer d'une cage de

solvatation à l'autre. Ces sauts augmentent la mobilité du lithium, ce qui entraîne une diminution de  $R_1$ . Néanmoins, la diffusion à longue distance du lithium diminue continuellement avec la molalité LiTFSI (Figure 6.2) et exclut l'augmentation de la mobilité du lithium à longue distance, mais pas le processus de diffusion par saut. Une diminution de la mobilité peut également se traduire par une diminution de  $R_1$ , comme dans le célèbre modèle BPP (Bloembergen-Purcell-Pound) [283]. Dans ce dernier cas, la dynamique est décrite par une diffusion rotationnelle de temps caractéristique  $\tau_C$ , qui est exprimée dans le domaine fréquentiel par un Lorentzienne. Lorsque  $\tau_C$  devient supérieur à la fréquence de Larmor,  $R_1$  diminue. Dans notre cas, la diffusion rotationnelle ne semble pas adaptée et le profil de dispersion de  $R_1$   $^7\text{Li}$  serait une information importante pour révéler la dynamique à l'échelle de temps intermédiaire.

Bien que les données de relaxation RMN à 300 et 500 MHz ne révèlent pas complètement la dynamique du cholinium, du TFSI et du lithium, elles mettent en évidence la modification de la dynamique du TFSI et du lithium en raison du changement de solvata-tion du lithium par le TFSI. Le réseau labile qui conduit progressivement à une inversion des coefficients d'autodiffusion du TFSI et du lithium autour de  $x_{\text{LiTFSI}} = 0.35$ , semble déjà construit à des concentrations plus faibles, autour de  $x_{\text{LiTFSI}} = 0.15$ . Le fait qu'un plateau similaire (Figure 6.9) soit observé dans les systèmes de lanthane suggère qu'un changement dans le transport du lanthane pourrait également se produire. À cet égard, la mesure de relaxation RMN apporte des informations cruciales pour décrire la structure et la dynamique des mélange LiTFSI/La(TFSI)<sub>3</sub> avec [Chol][TFSI].

### 6.3.3 Dispersion de la relaxation RMN

Les profils de dispersion RMN offrent une vision plus large de la dynamique puisque le champ varie – et donc le temps – sur quatre ordres de grandeur, mais le prix à payer est la perte de la résolution spectrale. Néanmoins, comme discuté dans § 6.3.2, les vitesses de relaxation des protons des groupements  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{N}$  et  $-\text{CH}_2-\text{O}$  du cation Chol<sup>+</sup> se sont révélés très proches avec une différence maximale de l'ordre de 10 %. La relaxation du  $^1\text{H}$  de  $-\text{OH}$  est significativement différente mais elle ne représente qu'environ 7 % de l'aimantation et ne peut pas être isolée dans les courbes de d'aimantation, qui ont été ajustées de manière satisfaisante avec des fonctions monoexponentielles. Les profils de dispersion RMN du  $^1\text{H}$  sont présentés dans la Figure 6.11 pour le lithium et dans la Figure 6.12 pour le lanthane.

L'introduction d'ions dans le liquide ionique provoque une augmentation globale de la vitesse de relaxation longitudinale  $R_1$  du cation Chol<sup>+</sup> sur toute la gamme de fréquences. Cette augmentation est plus prononcée à basse fréquence où des phénomènes à grande échelle, comme la diffusion translationnelle, induisent la relaxation. L'effet du trivalent La<sup>3+</sup> est plus fort que celui du monovalent Li<sup>+</sup>, à même concentration. Cette observation est cohérente avec l'évolution des coefficients de diffusion déterminés par RMN PFG (cf Figure 6.7). Dans le cas de TFSI, la situation est légèrement différente. la vitesse de relaxation  $^{19}\text{F}$  augmente significativement avec la concentration de lithium à basse fréquence, mais fusionne et même se croise à fréquence intermédiaire.

Pour avoir plus d'informations, les dispersions de vitesses de relaxation ont été ajustées selon la méthode détaillée dans la section 6.2, qui a été utilisée avec succès pour de nombreux liquides ioniques. Néanmoins, l'ajustement a échoué pour certains de nos échantillons. Plus précisément, il a été possible d'ajuster tous les profils NMRD de  $^1\text{H}$  des échantillons de lanthane (Figure 6.12) et les profils NMRD de  $^1\text{H}$  les échantillons de lithium jusqu'à  $x_{\text{LiTFSI}} = 0.34$ , mais pas au-delà (Figure 6.11). Les paramètres d'ajus-

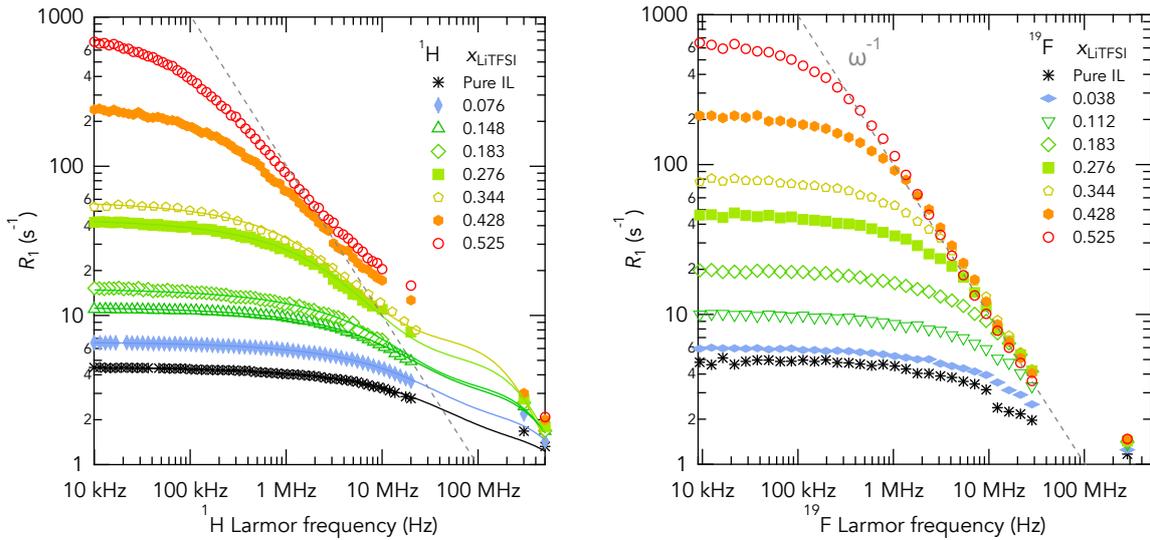


Figure 6.11 – Dispersion de la vitesse de relaxation longitudinale  $R_1$  de  $^1\text{H}$  (à gauche) et  $^{19}\text{F}$  (à droite) en fonction de la fréquence de Larmor des solutions ioniques de  $\text{Li}(\text{TFSI})$  dans  $[\text{Chol}][\text{TFSI}]$ .

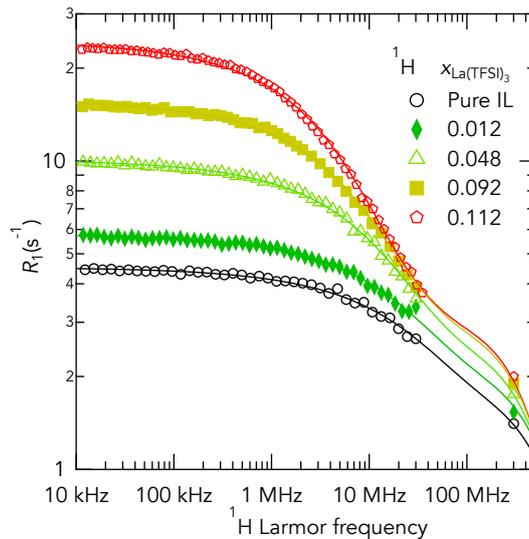


Figure 6.12 – Dispersion de la vitesse de relaxation longitudinale  $R_1$  de  $^1\text{H}$  en fonction de la fréquence de Larmor des solutions ioniques  $\text{La}(\text{TFSI})_3$  dans  $[\text{Chol}][\text{TFSI}]$ .

tement sont rassemblés dans le tableau 6.1. Encore une fois, cette fraction molaire dans TFSI semble être un tournant important dans la dynamique du système. Si le liquide devient un réseau labile, avec le passage d'un mécanisme de transport véhiculaire à un mécanisme de transport par sauts pour le lithium, la dynamique du cation organique ne peut plus être modélisée par une simple combinaison de diffusion et rotation, et un modèle plus complexe doit être développé.

En dessous de cette valeur critique de  $x_{\text{LiTFSI}} = 0.34$ , la valeur du coefficient de diffusion du cation  $D_{\text{Chol}^+}$  s'est avérée en assez bon accord avec celle dérivée de  $^1\text{H}$  PFG-RMN. Les valeurs  $\beta$  pour tous les échantillons étaient proches de 1 pour toutes les solutions étudiées. À partir de ces ajustements, il a été possible d'extraire le temps caractéristique de rotation moléculaire ( $\tau_r$ ). L'évolution de  $\tau_r$  en fonction de la fraction molaire du sel

$x_{\text{Li(TFSI)}}$	$\tau_r$ (ns)	$D_{\text{Chol}^+}$	$x_{\text{La(TFSI)}_3}$	$\tau_r$ (ns)	$D_{\text{Chol}^+}$
0	$0.11 \pm 0.03$	$2 \times 10^{-11}$	0	$0.11 \pm 0.03$	$2 \times 10^{-11}$
0.076	$0.11 \pm 0.02$	$1.4 \times 10^{-11}$	0.012	$0.13 \pm 0.02$	$1.7 \times 10^{-11}$
0.148	$0.16 \pm 0.02$	$8 \times 10^{-12}$	0.048	$0.15 \pm 0.02$	$8 \times 10^{-12}$
0.183	$0.18 \pm 0.03$	$5.5 \times 10^{-12}$	0.092	$0.18 \pm 0.03$	$5 \times 10^{-12}$
0.276	$0.26 \pm 0.04$	$1.7 \times 10^{-12}$	0.112	$0.19 \pm 0.03$	$3 \times 10^{-12}$
0.344	$0.36 \pm 0.05$	$1.3 \times 10^{-12}$			

Table 6.1 – Paramètres utilisés pour l’ajustement des profils de dispersions de  $^1\text{H}$  des solutions de  $\text{Li(TFSI)}$  et  $\text{La(TFSI)}_3$ .

inorganique est tracée sur la Figure 6.13. Comme prévu,  $\tau_r$  augmente avec  $x_{\text{LiTFSI}}$  et  $x_{\text{La(TFSI)}_3}$ , avec  $\tau_r$  légèrement plus élevé pour  $\text{La}^{3+}$  que pour  $\text{Li}^+$ , de façon similaire à l’ordre de diminution de la diffusion translationnelle à longue portée (diminution plus forte avec le lanthane). Cependant, on peut noter que d’une part, jusqu’à  $x = 0.35$ , ces augmentations de  $\tau_r$  sont inférieures à la diminution de diffusion translationnelle, et d’autre part, qu’elles varient différemment en fonction de la fraction molaire du sel.

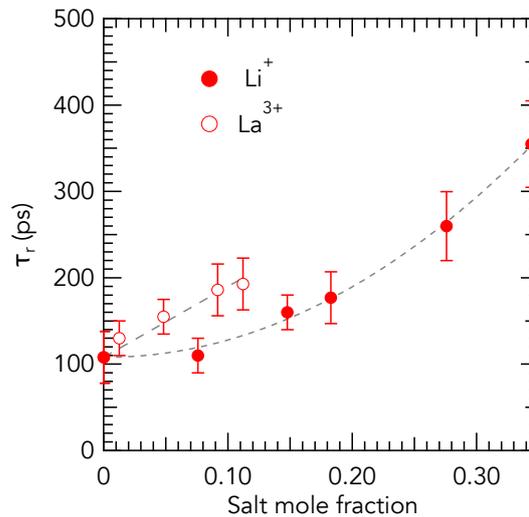


Figure 6.13 – Temps de corrélation rotationnelle de  $\text{Chol}^+$  dans les solutions de  $\text{Li(TFSI)}$  et  $\text{La(TFSI)}_3$  dans  $[\text{Chol}][\text{TFSI}]$ . Les lignes sont des guides pour l’œil.

Les profils NMRD du  $^{19}\text{F}$  pour les liquides ioniques sont rarement mesurés dans la littérature, bien qu’ils soient aussi faciles à mesurer que les profils NMRD du  $^1\text{H}$ . L’évolution des profils NMRD du  $^{19}\text{F}$  avec  $x_{\text{LiTFSI}}$  est différente de celle des profils NMRD du  $^1\text{H}$ . Alors que pour le  $R_1$  du  $^1\text{H}$  augmente à toutes les fréquences, le  $R_1$  du  $^{19}\text{F}$  n’augmente fortement qu’à basse fréquence. Les profils NMRD du  $^{19}\text{F}$  se réduisent même à une pente commune en  $\omega_0^{-1}$  dans la plage 1–100 MHz. De plus, le modèle présenté dans la section 6.2 ne parvient pas à reproduire les courbes expérimentales (Figure 6.11). En fait, la relaxation du  $^{19}\text{F}$  est à la fois régie par les interactions dipolaire (DD) et d’anisotropie de déplacement chimique (CSA) [284, 285]. La difficulté est que la relaxation causée par le CSA évolue comme  $\omega_0^2$ , rendant perturbant la correspondance entre la vitesse de relaxation et la densité spectrale à haute fréquence. Les données actuellement collectées ne nous permettent pas de déterminer la proportion de DD et de CSA dans la vitesse de relaxation du  $^{19}\text{F}$ . Néanmoins, la très forte augmentation de  $^{19}\text{F}$   $R_1$  à basse fréquence

montre que la dynamique à longue portée est très fortement ralentie conformément aux coefficients de diffusion translationnelle.

## 6.4 Conclusions

La dynamique multi-échelles de toutes les espèces ioniques contenues dans des mélanges de liquides ioniques ( $[\text{Chol}][\text{TFSI}]$ ) et de sels inorganiques ( $\text{LiTFSI}$  et  $\text{La}(\text{TFSI})_3$ ) ont été étudiées, pour des concentrations allant de dilution élevée jusqu'à saturation. Les données dynamiques ont été collectées à l'aide de plusieurs spectromètres RMN et relaxomètres afin d'obtenir une large fenêtre d'échelle de temps (ns-s). Comme pour tous les mélanges de sels inorganiques et de liquides ioniques étudiés jusqu'à présent, l'ajout de cations lithium et lanthane entraîne une diminution importante de la diffusion translationnelle de toutes les espèces ioniques. La rotation moléculaire est également ralentie, mais avec une dépendance différente en fonction de  $x_{\text{M}(\text{TFSI})_n}$ . Ici, nous avons mis en évidence expérimentalement un changement dans le mécanisme de transport du lithium d'un type véhiculaire à faible  $x_{\text{LiTFSI}}$  à un type par saut à  $x_{\text{LiTFSI}}$  élevé. Nous soupçonnons l'existence d'un basculement similaire dans le système du lanthane. Les données de relaxation RMN fournissent un aperçu crucial de ce phénomène, car des changements importants sont observés dans la relaxation des noyaux ( $^{19}\text{F}$  et  $^7\text{Li}$ ) avant l'inversion de la diffusion translationnelle à longue portée des ions. La représentation, qui peut être construite grâce à la diffusion et à la relaxation RMN, est que l'ajout de sel inorganique dans les liquides ioniques donne lieu à la formation progressive d'un réseau labile, dans lequel le cation inorganique devient capable de se déplacer en sautant de une cage de solvation formée par TFSI à une autre.

Dans nos systèmes TILCs, les anions ont une diffusion translationnelle très lente. En augmentant la fraction molaire en  $\text{Li}(\text{TFSI})$  ou en  $\text{La}(\text{TFSI})_3$  dans le LI  $[\text{Chol}][\text{TFSI}]$ , on se rapproche des TICLs car on fige les ions du solvant. De plus, le mécanisme de transport par saut du lithium est celui que l'on peut attendre dans les TILCs. On pouvait espérer qu'un mécanisme par saut du lithium permettrait d'atteindre des coefficients de diffusion du lithium raisonnable. Or, notre étude sur la choline TFSI montre que malgré le passage à un mécanisme de saut, la diffusion des ions monoatomiques continue de ralentir. On peut se poser la question si, quand le liquide ionique devient solide, la diffusion du lithium est accélérée ou encore plus ralentie.

# Conclusion générale et perspectives

Pour les quatre TILCs monomères, la dynamique vue par le QENS est globalement assez similaire, avec une composante large attribuable aux protons des deux chaînes carbonées et une composante plus étroite que nous attribuons au mouvement global de l'anion. Ce résultat est similaire aux polymères réticulés à base de TILCs même si nous avons réussi avec une méthode originale à déterminer la dynamique par saut seule du proton dans le polymère réticulé BSV12-SO<sub>3</sub>-H à 500 K, avec un temps de saut de  $0,4 \pm 0,3$  ps.

À l'échelle plus lente sondée par la RMN, la dynamique des TILCs a été examinée par la mesure des relaxation longitudinale, transversale et dans le repère tournant. Il n'a pas été possible de caractériser la dynamique par RMN sur l'ensemble des monomères de TILCs. Les échantillons H sont très rigides voir cristallins pour BS12-SO<sub>3</sub>-H où la dynamique est trop lente pour pouvoir être quantifiée correctement. Pour les échantillons Li où les mesures sont possibles, il existe une très grande dispersion entre les mesures de  $R_1$  à l'échelle de la ns et  $R_2$  qui mesure les temps plus long signature d'une dynamique très lente par rapport à la fréquence de Larmor dans le BS12-SO<sub>3</sub>-Li et BS12-TFSI-Li. Pour ce dernier, l'exploration de cette dispersion par l'usage de la relaxométrie en champ tournant met en évidence des temps caractéristiques de l'ordre de la milli-seconde. Ces monomères restent en dehors de la fenêtre expérimentale accessible pour la mesure de diffusion par PFG.

En ce qui concerne les polymères réticulés, la dynamique à basse fréquence ( $R_2$ ) est assez proche entre les polymères et semble être imposée par la réticulation. À la fréquence de Larmor (centaines de MHz), la dynamique est marquée tant pour <sup>1</sup>H que <sup>7</sup>Li par la très faible influence de la température sur la gamme sondée (293 K-373 K) et on note aussi une seule population de relaxation de noyaux dans les monomères et polymères mais celle de la dynamique du polymère reste coincée du fait de la réticulation. Il n'y a pas de signal spécifique à H<sup>+</sup> isolable. Comme pour les monomères, ces échantillons restent en dehors de la fenêtre expérimentale accessible pour la mesure de diffusion par PFG.

Nous présentons ici quelques perspectives à l'issue de cette thèse. En particulier, il serait intéressant d'étendre la gamme de température vers 500 K pour la dynamique à l'échelle micrométrique que sonde la dynamique par RMN pour comprendre le transport des contre-ions H et Li dans notre modèle de TILCs et polymères de TILCs réticulés. La possibilité d'une deutération même partielle des matériaux, envisagée mais dont la synthèse n'a pas abouti, permettrait tant pour le QENS que la RMN d'isoler des protons des environnements de chaînes et/ou du naphthalène afin de comprendre la dynamique globale au sein de ces TILCs et les polymères réticulés de TILCs. C'est intéressant aussi d'étudier l'ajout d'eau dans les phases cristallines et de comprendre l'effet sur la dynamique des ions. Pour l'application dans les batteries lithium-ion, le transport et donc la conductivité des polymères réticulés doit être significativement améliorés en proposant des structures moins rigides où les sauts de lithium seraient facilités.



# Bibliographie

- [1] M.-S. Ho, B. E. Partridge, H.-J. Sun, D. Sahoo, P. Leowanawat, M. Peterca, R. Graf, H. W. Spiess, X. Zeng, G. Ungar, P. A. Heiney, C.-S. Hsu, V. Percec, Screening Libraries of Semifluorinated Arylene Bisimides to Discover and Predict Thermodynamically Controlled Helical Crystallization, *ACS Comb. Sci.* 18 (2016) 723–739. doi :10.1021/acscombsci.6b00143.
- [2] T. Kato, M. Yoshio, T. Ichikawa, B. Soberats, H. Ohno, M. Funahashi, Transport of ions and electrons in nanostructured liquid crystals, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017) 17001. doi :10.1038/natrevmats.2017.1.
- [3] K. V. Axenov, S. Laschat, Thermotropic ionic liquid crystals, *Materials* 4 (2011) 206–259. doi :10.3390/ma4010206.
- [4] K. N. Graftskaia, J. J. H. Rueda, X. Zhu, V. M. Nekipelov, D. V. Anokhin, M. Moeller, D. A. Ivanov, Designing the topology of ion nano-channels in the mesophases of amphiphilic wedge-shaped molecules, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 30240–30247. doi :10.1039/C5CP05618G.
- [5] L. Picard, G. Gebel, M. Leclère, H. Mendil, P. Rannou, Electrolyte for electrochemical generator, 2017-03-30. WO/2017/050769.
- [6] Q. Berrod, S. Hanot, A. Guillermo, S. Mossa, S. Lyonnard, Water sub-diffusion in membranes for fuel cells, *Scientific reports* 7 (2017) 8326.
- [7] J.-M. Zanotti, K. Lagrené, N. Malikova, P. Judeinstein, K. Panesar, J. Ollivier, S. Rols, M. Mayne-L’Hermite, M. Pinault, P. Boulanger, Nanometric confinement : Toward new physical properties and technological developments, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 213 (2012) 129–148. doi :10.1140/epjst/e2012-01667-2.
- [8] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, Electrical energy storage for the grid : A battery of choices, *Science* 334 (2011) 928–935. doi :10.1126/science.1212741.
- [9] J. Bates, G. Gruzalski, N. Dudney, C. Luck, X. Yu, Rechargeable thin-film lithium batteries, *Solid State Ion.* 70-71 (1994) 619–628. doi :10.1016/0167-2738(94)90383-2.
- [10] J. Collins, J. P. de Souza, Y. S. Lee, A. Pacquette, J. M. Papalia, D. M. Bishop, T. Todorov, M. Krishnan, E. Joseph, J. Rozen, et al., Fundamentals, impedance, and performance of solid-state Li-metal microbatteries, *J. Vac. Sci. Technol. A* 38 (2020) 033212. doi :10.1116/6.0000097.
- [11] J. Kasemchainan, S. Zekoll, D. Spencer Jolly, Z. Ning, G. O. Hartley, J. Marrow, P. G. Bruce, Critical stripping current leads to dendrite formation on plating in lithium anode solid electrolyte cells, *Nat. Mater.* 18 (2019) 1105–1111. doi :10.1038/s41563-019-0438-9.
- [12] Y.-G. Lee, S. Fujiki, C. Jung, N. Suzuki, N. Yashiro, R. Omoda, D.-S. Ko, T. Shiratsuchi, T. Sugimoto, S. Ryu, et al., High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver–carbon composite anodes, *Nat. Energy* 5 (2020) 299–308. doi :10.1038/s41560-020-0575-z.
- [13] J. Auvergniot, A. Cassel, J.-B. Ledeuil, V. Viallet, V. Seznec, R. Dedryvère, Interface stability of argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  toward  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{\frac{1}{3}}\text{Co}_{\frac{1}{3}}\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{O}_2$ , and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  in bulk all-solid-state batteries, *Chem. Mater.* 29 (2017) 3883–3890. doi :10.1021/acs.chemmater.6b04990.

- [14] D. Ortiz, I. Jimenez Gordon, S. Legand, V. Dauvois, J.-P. Baltaze, J.-L. Marignier, J.-F. Martin, J. Belloni, M. Mostafavi, S. Le Caër, Role of  $\text{PF}_6^-$  in the radiolytical and electrochemical degradation of propylene carbonate solutions, *J. Power Sources* 326 (2016) 285–295. doi :10.1016/j.jpowsour.2016.06.122.
- [15] S. Das, A. Ghosh, Ionic relaxation in PEO/PVDF-HFP-LiClO<sub>4</sub> blend polymer electrolytes : dependence on salt concentration, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 49 (2016) 235601. doi :10.1088/0022-3727/49/23/235601.
- [16] S. Zhang, T. Jow, K. Amine, G. Henriksen, LiPF<sub>6</sub>-EC-EMC electrolyte for Li-ion battery, *J. Power Sources* 107 (2002) 18–23. doi :10.1016/S0378-7753(01)00968-5.
- [17] J.-i. Inamoto, T. Fukutsuka, K. Miyazaki, T. Abe, Investigation on surface-film formation behavior of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin-film electrodes in LiClO<sub>4</sub>/propylene carbonate, *ChemistrySelect* 2 (2017) 2895–2900. doi :10.1002/slct.201700219.
- [18] E. G. Leggesse, R. T. Lin, T.-F. Teng, C.-L. Chen, J.-C. Jiang, Oxidative decomposition of propylene carbonate in lithium ion batteries : A DFT study, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 7959–7969. doi :10.1021/jp403436u.
- [19] L. D. Ellis, J. Xia, A. J. Louli, J. R. Dahn, Effect of substituting LiBF<sub>4</sub> for LiPF<sub>6</sub> in high voltage lithium-ion cells containing electrolyte additives, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A1686. doi :10.1149/2.0851608jes.
- [20] S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow, Study of LiBF<sub>4</sub> as an electrolyte salt for a li-ion battery, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A586. doi :10.1149/1.1466857.
- [21] M. Dahbi, F. Ghamouss, F. Tran-Van, D. Lemordant, M. Anouti, Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF<sub>6</sub> electrolytes for electrochemical storage, *J. Power Sources* 196 (2011) 9743–9750. doi :doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.071.
- [22] V. Sharova, A. Moretti, T. Diemant, A. Varzi, R. Behm, S. Passerini, Comparative study of imide-based Li salts as electrolyte additives for Li-ion batteries, *J. Power Sources* 375 (2018) 43–52. doi :10.1016/j.jpowsour.2017.11.045.
- [23] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 123–150. doi :10.1039/B006677J.
- [24] J.-W. Song, C. C. Nguyen, S.-W. Song, Stabilized cycling performance of silicon oxide anode in ionic liquid electrolyte for rechargeable lithium batteries, *RSC Adv.* 2 (2012) 2003–2009. doi :10.1039/C2RA01183B.
- [25] H. Sakaebe, H. Matsumoto, N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide (PP13-TFSI) – novel electrolyte base for Li battery, *Electrochem. commun.* 5 (2003) 594–598. doi :10.1016/S1388-2481(03)00137-1.
- [26] M. V. Reddy, C. M. Julien, A. Mauger, K. Zaghbi, Sulfide and oxide inorganic solid electrolytes for all-solid-state li batteries : a review, *Nanomaterials* 10 (2020) 1606.
- [27] Ö. U. Kudu, T. Famprakis, B. Fleutot, M.-D. Braidia, T. Le Mercier, M. S. Islam, C. Masquelier, A review of structural properties and synthesis methods of solid electrolyte materials in the Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> binary system, *J. Power Sources* 407 (2018) 31–43. doi :10.1016/j.jpowsour.2018.10.037.
- [28] D. Fenton, J. Parker, P. Wright, Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide), *Polymer* 14 (1973) 589. doi :10.1016/0032-3861(73)90146-8.
- [29] M. Armand, Polymer solid electrolytes - an overview, *Solid State Ion.* 9-10 (1983) 745–754. doi :10.1016/0167-2738(83)90083-8.
- [30] K. Kerman, A. Luntz, V. Viswanathan, Y.-M. Chiang, Z. Chen, Review – practical challenges hindering the development of solid state Li ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A1731. doi :10.1149/2.1571707jes.

- [31] C. Tambelli, A. Bloise, A. Rosário, E. Pereira, C. Magon, J. Donoso, Characterisation of PEO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite polymer electrolytes, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1677–1682. doi :10.1016/S0013-4686(01)00900-8.
- [32] J. Weston, B. Steele, Effects of inert fillers on the mechanical and electrochemical properties of lithium salt-poly (ethylene oxide) polymer electrolytes, *Solid State Ion.* 7 (1982) 75–79. doi :10.1016/0167-2738(82)90072-8.
- [33] F. Croce, G. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries, *Nature* 394 (1998) 456–458. doi :10.1038/28818.
- [34] G. Zardalidis, E. Ioannou, S. Pispas, G. Floudas, Relating structure, viscoelasticity, and local mobility to conductivity in PEO/LiTf electrolytes, *Macromolecules* 46 (2013) 2705–2714. doi :10.1021/ma400266w.
- [35] K. M. Abraham, Z. Jiang, PEO-like polymer electrolytes with high room temperature conductivity, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L136. doi :10.1149/1.1837701.
- [36] G. B. Appetecchi, S. Passerini, Poly(ethylene oxide)- LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> polymer electrolytes : II. characterization of the interface with lithium, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A891. doi :10.1149/1.1483098.
- [37] H. Zhang, C. Li, M. Piszcz, E. Coya, T. Rojo, L. M. Rodriguez-Martinez, M. Armand, Z. Zhou, Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes : advances and perspectives, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 797–815. doi :10.1039/C6CS00491A.
- [38] G. Appetecchi, D. Zane, B. Scrosati, PEO-based electrolyte membranes based on LiBC<sub>4</sub>O<sub>8</sub> salt, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1369.
- [39] P. Hovington, M. Lagacé, A. Guerfi, P. Bouchard, A. Mauger, C. M. Julien, M. Armand, K. Zaghib, New lithium metal polymer solid state battery for an ultrahigh energy : Nano C-LiFePO<sub>4</sub> versus nano Li<sub>1.2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, *Nano Lett.* 15 (2015) 2671–2678. doi :10.1021/acs.nanolett.5b00326.
- [40] E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, PEO-based composite polymer electrolytes, *Solid State Ion.* 110 (1998) 1–14. doi :10.1016/S0167-2738(98)00114-3.
- [41] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2 éd., Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [42] P. F. Green, *Kinetics, Transport, and Structure in Hard and Soft Materials*, CRC Press, 2005. doi :10.1201/9781420027143.
- [43] G. B. Arfken, H. J. Weber, D. Spector, *Mathematical Methods for Physicists, 4th ed .*, American Journal of Physics 67 (1999) 165–169. doi :10.1119/1.19217.
- [44] S. Arrhenius, Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissoziationsgrad der Elektrolyte, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 4U (1889) 96–116. doi :doi :10.1515/zpch-1889-0408.
- [45] H. Vogel, Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten, *Phys. Z.* 22 (1921) 645–646.
- [46] G. S. Fulcher, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (1925) 339–355. doi :10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x.
- [47] G. Tammann, W. Hesse, Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 156 (1926) 245–257. doi :10.1002/zaac.19261560121.
- [48] F. Gutmann, L. M. Simmons, The Temperature Dependence of the Viscosity of Liquids, *J. Appl. Phys.* 23 (2004) 977–978. doi :10.1063/1.1702361.
- [49] J.-L. Souquet, M. Duclot, M. Levy, Salt-polymer complexes : strong or weak electrolytes ?, *Solid State Ion.* 85 (1996) 149–157. doi :10.1016/0167-2738(96)00052-5.

- [50] R. J. Blint, Binding of ether and carbonyl oxygens to lithium ion, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 696. doi :10.1149/1.2048519.
- [51] M. D. Bhatt, M. Cho, K. Cho, Interaction of  $\text{Li}^+$  ions with ethylene carbonate (EC) : Density functional theory calculations, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1463–1468. doi :j.apsusc.2010.08.073.
- [52] R. Naejus, R. Coudert, P. Willmann, D. Lemordant, Ion solvation in carbonate-based lithium battery electrolyte solutions, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 275–284. doi :10.1016/S0013-4686(97)00073-X.
- [53] K. Hayamizu, Y. Aihara, Ion and solvent diffusion and ion conduction of pc-dec and pc-dme binary solvent electrolytes of  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ , *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3397–3402. doi :10.1016/j.electacta.2004.03.007.
- [54] G. Neilson, The application of neutron scattering methods to aqueous electrolyte solutions, *Physica B+C* 120 (1983) 325–334. doi :10.1016/0378-4363(83)90401-1.
- [55] K. Dokko, D. Watanabe, Y. Ugata, M. L. Thomas, S. Tsuzuki, W. Shinoda, K. Hashimoto, K. Ueno, Y. Umebayashi, M. Watanabe, Direct evidence for Li ion hopping conduction in highly concentrated sulfolane-based liquid electrolytes, *J. Phys. Chem. B* 122 (2018) 10736–10745. doi :10.1021/acs.jpcc.8b09439.
- [56] M. L. Hoarfrost, M. Tyagi, R. A. Segalman, J. A. Reimer, Proton hopping and long-range transport in the protic ionic liquid  $[\text{Im}][\text{TFSI}]$ , probed by pulsed-field gradient NMR and quasi-elastic neutron scattering, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 8201–8209. doi :10.1021/jp3044237.
- [57] C. Y. Son, Z.-G. Wang, Ion transport in small-molecule and polymer electrolytes, *J. Chem. Phys.* 153 (2020) 100903. doi :10.1063/5.0016163.
- [58] D. Kruk, E. Masiewicz, S. Lotarska, R. Markiewicz, S. Jurga, Correlated Dynamics in Ionic Liquids by Means of NMR Relaxometry : Butyltriethylammonium bis(Trifluoromethanesulfonyl)imide as an Example, *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021) 9117. doi :10.3390/ijms22179117.
- [59] S. Chen, K. Wen, J. Fan, Y. Bando, D. Golberg, Progress and future prospects of high-voltage and high-safety electrolytes in advanced lithium batteries : from liquid to solid electrolytes, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 11631–11663. doi :10.1039/C8TA03358G.
- [60] T. Famprakis, P. Canepa, J. A. Dawson, M. S. Islam, C. Masquelier, Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries, *Nat. Mater.* 18 (2019) 1278–1291. doi :10.1038/s41563-019-0431-3.
- [61] B. Zhang, R. Tan, L. Yang, J. Zheng, K. Zhang, S. Mo, Z. Lin, F. Pan, Mechanisms and properties of ion-transport in inorganic solid electrolytes, *Energy Storage Mater.* 10 (2018) 139–159. doi :10.1016/j.ensm.2017.08.015.
- [62] J. Awaka, A. Takashima, K. Kataoka, N. Kijima, Y. Idemoto, J. Akimoto, Crystal Structure of Fast Lithium-ion-conducting Cubic  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Chem. Lett.* 40 (2011) 60–62. doi :10.1246/c1.2011.60.
- [63] Z. Xue, D. He, X. Xie, Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 19218–19253. doi :10.1039/C5TA03471J.
- [64] Y. Jiang, X. Yan, Z. Ma, P. Mei, W. Xiao, Q. You, Y. Zhang, Development of the PEO based solid polymer electrolytes for all-solid state lithium ion batteries, *Polymers* 10 (2018) 1237.
- [65] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. Armand, J. Chabagno, P. Rigaud, Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts, *Solid State Ion.* 11 (1983) 91–95. doi :10.1016/0167-2738(83)90068-1.
- [66] W. H. Meyer, Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Mater.* 10 (1998) 439–448. doi :10.1002/(SICI)1521-4095(199804)10:6<439::AID-ADMA439>3.0.CO;2-I.

- [67] J. Mindemark, M. J. Lacey, T. Bowden, D. Brandell, Beyond PEO-alternative host materials for  $\text{Li}^+$ -conducting solid polymer electrolytes, *Prog. Polym. Sci.* 81 (2018) 114–143. doi :10.1016/j.progpolymsci.2017.12.004.
- [68] C. T. Imrie, M. D. Ingram, Decoupled ion transport in mesomorphic polymer electrolyte glasses, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1413–1417. doi :10.1016/S0013-4686(00)00734-9.
- [69] J. Rolland, J. Brassinne, J.-P. Bourgeois, E. Poggi, A. Vlad, J.-F. Gohy, Chemically anchored liquid-peo based block copolymer electrolytes for solid-state lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 11839–11846. doi :10.1039/C4TA02327G.
- [70] D. R. Sadoway, Block and graft copolymer electrolytes for high-performance, solid-state, lithium batteries, *J. Power Sources* 129 (2004) 1–3. doi :10.1016/j.jpowsour.2003.11.016.
- [71] L. Bernard, Caractérisation multi-échelle de la structure et du transport de cristaux liquides ioniques : vers des électrolytes solides innovants pour batteries lithium, Thèse, Université Grenoble Alpes, 2019. 2019GREAY002.
- [72] G. A. Knight, B. D. Shaw, 121. long-chain alkylpyridines and their derivatives. new examples of liquid crystals, *J. Chem. Soc.* (1938) 682–683. doi :10.1039/JR9380000682.
- [73] A. E. Skoulios, V. Luzzati, La structure des colloïdes d'association .3. description des phases mésomorphes des savons de sodium purs, rencontrées au-dessus de 100 °C, *Acta Crystallographica* 14 (1961) 278. doi :10.1107/S0365110X61000863.
- [74] B. Gallot, A. E. Skoulios, La structure des colloïdes d'association .6. polymorphisme des groupes polaires dans les phases mésomorphes des savons alcalins purs, *Acta Crystallographica* 15 (1962) 826. doi :10.1107/S0365110X62002212.
- [75] P. A. Spegt, A. E. Skoulios, La structure des colloïdes d'association .8. description de la structure des savons de cadmium à température élevée, *Acta Crystallographica* 16 (1963) 301. doi :10.1107/S0365110X63000773.
- [76] P. A. Spegt, A. E. Skoulios, La structure des colloïdes d'association .10. description de la structure des savons de calcium à température ordinaire et à température élevée, *Acta Crystallographica* 17 (1964) 198. doi :10.1107/S0365110X64000494.
- [77] B. Gallot, A. E. Skoulios, Structure des savons alcalins .i. généralités et savons de lithium, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 209 (1966) 164. doi :10.1007/BF01500635.
- [78] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kanie, Hydrogen-bonded liquid crystalline materials : Supramolecular polymeric assembly and the induction of dynamic function, *Macromol. Rapid Commun.* 22 (2001) 797–814. doi :10.1002/1521-3927(20010701)22:11<797::AID-MARC797>3.0.CO;2-T.
- [79] C. G. Bazuin, D. Guillon, A. Skoulios, J.-F. Nicoud, The thermotropic mesophase structure of two long-chain alkyl pyridinium halides, *Liq. Cryst.* 1 (1986) 181–188. doi :10.1080/02678298608086504.
- [80] S. Xiao, M. Myers, Q. Miao, S. Sanaur, K. Pang, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, Molecular wires from contorted aromatic compounds, *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005) 7390–7394. doi :10.1002/anie.200502142.
- [81] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates ; ionic liquids and ionic liquid crystals, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 2133–2140. doi :10.1039/A902818H.
- [82] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, Functional liquid-crystalline assemblies : Self-organized soft materials, *Angew. Chem. Int. Edit.* 45 (2006) 38–68. doi :10.1002/anie.200501384.
- [83] D. Högberg, B. Soberats, M. Yoshio, Y. Mizumura, S. Uchida, L. Kloo, H. Segawa, T. Kato, Self-assembled liquid-crystalline ion conductors in dye-sensitized solar cells : Effects of molecular sensitizers on their performance, *ChemPlusChem* 82 (2017) 834–840. doi :10.1002/cplu.201700099.

- [84] D. Högberg, B. Soberats, S. Uchida, M. Yoshio, L. Kloo, H. Segawa, T. Kato, Nanostructured two-component liquid-crystalline electrolytes for high-temperature dye-sensitized solar cells, *Chem. Mater.* 26 (2014) 6496–6502. doi :10.1021/cm503090z.
- [85] H. Shao, T. Nguyen, N. C. Romano, D. A. Modarelli, J. R. Parquette, Self-assembly of 1-D n-type nanostructures based on naphthalene diimide-appended dipeptides, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 16374–16376. doi :10.1021/ja906377q.
- [86] S. Wang, A. Wang, C. Yang, R. Gao, X. Liu, J. Chen, Z. Wang, Q. Zeng, X. Liu, H. Zhou, L. Zhang, Six-arm star polymer based on discotic liquid crystal as high performance all-solid-state polymer electrolyte for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 395 (2018) 137–147. doi :10.1016/j.jpowsour.2018.05.069.
- [87] T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann, S. Laschat, Discotic liquid crystals, *Chem. Rev.* 116 (2016) 1139–1241. doi :10.1021/acs.chemrev.5b00190.
- [88] S. Chen, S. H. Eichhorn, Ionic discotic liquid crystals, *Israel Journal of Chemistry* 52 (2012) 830–843. doi :10.1002/ijch.201200046.
- [89] R. Germer, F. Giesselmann, P. Zugenmaier, C. Tschierske, Anomalous electric conductivity in amphiphilic smectic liquid crystals with terminal diol-groups, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* 331 (1999) 643–650. doi :10.1080/10587259908047568.
- [90] K. Hoshino, K. Kanie, T. Ohtake, T. Mukai, M. Yoshizawa, S. Ujiie, H. Ohno, T. Kato, Ion-conductive liquid crystals : Formation of stable smectic semi-bilayers by the introduction of per-fluoroalkyl moieties, *Macromolecular Chemistry and Physics* 203 (2002) 1547–1555. doi :10.1002/1521-3935(200207)203:10/11<1547::AID-MACP1547>3.0.CO;2-H.
- [91] M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, One-dimensional ion transport in self-organized columnar ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 994–995. doi :10.1021/ja0382516.
- [92] L. Ramón-Gimenez, R. Storz, J. Haberl, H. Finkelmann, A. Hoffmann, Anisotropic ionic mobility of lithium salts in lamellar liquid crystalline polymer networks, *Macromolecular Rapid Communications* 33 (2012) 386–391. doi :10.1002/marc.201100792.
- [93] S. Wang, X. Liu, A. Wang, Z. Wang, J. Chen, Q. Zeng, X. Wang, L. Zhang, An ionic liquid crystal-based solid polymer electrolyte with desirable ion-conducting channels for superior performance ambient-temperature lithium batteries, *Polym. Chem.* 9 (2018) 4674–4682. doi :10.1039/C8PY00951A.
- [94] E.-K. Fleischmann, R. Zentel, Liquid-crystalline ordering as a concept in materials science : From semiconductors to stimuli-responsive devices, *Angew. Chem. Int. Edit.* 52 (2013) 8810–8827. doi :10.1002/anie.201300371.
- [95] F. B. Dias, S. V. Batty, G. Ungar, J. P. Voss, P. V. Wright, Ionic conduction of lithium and magnesium salts within laminar arrays in a smectic liquid-crystal polymer electrolyte, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 2599–2606. doi :10.1039/FT9969202599.
- [96] M. Leclère, L. Picard, Solide electrolyte for an electrochemical generator, 2017-03-30. WO/2017/050691.
- [97] M. Bée, Quasielastic neutron scattering : principles and applications in solid state chemistry, biology and materials science, 1 éd., Taylor & Francis, Bristol, 1988.
- [98] Bée, M., La diffusion quasiélastique des neutrons ; introduction et principes généraux, *J. Phys. IV France* 10 (2000) Pr1–Pr1–14. doi :10.1051/jp4:2000101.
- [99] R. E. Lechner, S. Longeville, Quasielastic neutron scattering in biology, part i : Methods, dans : *Neutron Scattering in Biology : Techniques and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006, p. 309–354. doi :10.1007/3-540-29111-3\_15.

- [100] M. Kruteva, Dynamics studied by Quasielastic Neutron Scattering (QENS), *Adsorption* 27 (2021) 875–889. doi :10.1007/s10450-020-00295-4.
- [101] R. Kimmich, Noninvasive Methods, dans : *Principles of Soft-Matter Dynamics*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2012, p. 89–304. doi :10.1007/978-94-007-5536-9.
- [102] Casalta, H., Les spectromètres à temps de vol, *J. Phys. IV France* 10 (2000) Pr1–15–Pr1–26. doi :10.1051/jp4:2000102.
- [103] Ollivier, J., Zanotti, J.-M., Diffusion inélastique de neutrons par temps de vol, *JDN* 10 (2010) 379–423. doi :10.1051/sfn/2010006.
- [104] G. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Cambridge University Press, 1978.
- [105] L. Van Hove, Time-dependent correlations between spins and neutron scattering in ferromagnetic crystals, *Phys. Rev.* 95 (1954) 1374–1384. doi :10.1103/PhysRev.95.1374.
- [106] V. F. Sears, Neutron scattering lengths and cross sections, *Neutron News* 3 (1992) 26–37. doi :10.1080/10448639208218770.
- [107] P. Debye, Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung, *Annalen der Physik* 348 (1913) 49–92. doi :10.1002/andp.19133480105.
- [108] I. Waller, Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen, *Zeitschrift für Physik* 17 (1923) 398–408. doi :10.1007/BF01328696.
- [109] J. P. Embs, F. Juranyi, R. Hempelmann, Introduction to quasielastic neutron scattering, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 224 (2010) 5–32.
- [110] B. Frick, J. Combet, L. van Eijck, New possibilities with inelastic fixed window scans and linear motor doppler drives on high resolution neutron backscattering spectrometers, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 669 (2012) 7–13. doi :10.1016/j.nima.2011.11.090.
- [111] R. Zorn, On the evaluation of neutron scattering elastic scan data, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 603 (2009) 439–445.
- [112] Berrod, Quentin, Lagrené, Karine, Ollivier, Jacques, Zanotti, Jean-Marc, Inelastic and quasi-elastic neutron scattering. application to soft-matter, *EPJ Web of Conferences* 188 (2018) 05001. doi :10.1051/epjconf/201818805001.
- [113] M. Bée, Localized and long-range diffusion in condensed matter : state of the art of qens studies and future prospects, *Chemical Physics* 292 (2003) 121–141. doi :10.1016/S0301-0104(03)00257-X, quasielastic Neutron Scattering of Structural Dynamics in Condensed Matter.
- [114] A. Einstein, Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, *Ann. Phys.* 322 (1905) 549–560. doi :10.1002/andp.19053220806.
- [115] C. T. Chudley, R. J. Elliott, Neutron scattering from a liquid on a jump diffusion model, *Proceedings of the Physical Society* 77 (1961) 353. doi :10.1088/0370-1328/77/2/319.
- [116] T. Springer, R. E. Lechner, Diffusion studies of solids by quasielastic neutron scattering, dans : P. Heitjans, J. Kärger (Eds.), *Diffusion in Condensed Matter : Methods, Materials, Models*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005, p. 93–164. doi :10.1007/3-540-30970-5\_3.
- [117] H. Jobic, Diffusion à longue distance, *Le J. Phys. IV* 10 (2000) Pr1–77–Pr1–104. doi :10.1051/jp4:2000106.

- [118] P. L. Hall, D. Ross, Incoherent neutron scattering functions for random jump diffusion in bounded and infinite media, *Molecular Physics* 42 (1981) 673–682. doi :10.1080/00268978100100521.
- [119] K. S. Singwi, A. Sjölander, Diffusive Motions in Water and Cold Neutron Scattering, *Phys. Rev.* 119 (1960) 863–871. doi :10.1103/PhysRev.119.863.
- [120] H. N. Bordallo, L. P. Aldridge, Concrete and Cement Paste Studied by Quasi-Elastic Neutron Scattering, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 224 (2010) 183–200. doi :10.1524/zpch.2010.6098.
- [121] Q. Berrod, Relation structure-transport dans des membranes et matériaux modèles pour pile à combustible, Thèse, Université de Grenoble, 2013.
- [122] V. F. Sears, Theory of cold neutron scattering by homonuclear diatomic liquids : I. free rotation, *Can. J. Phys.* 44 (1966) 1279–1297. doi :10.1139/p66-108.
- [123] F. Volino, A. Dianoux, Neutron incoherent scattering law for diffusion in a potential of spherical symmetry : general formalism and application to diffusion inside a sphere, *Molecular Physics* 41 (1980) 271–279. doi :10.1080/00268978000102761.
- [124] F. Volino, J.-C. Perrin, S. Lyonnard, Gaussian Model for Localized Translational Motion : Application to Incoherent Neutron Scattering, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 11217–11223. doi :10.1021/jp061103s.
- [125] J. C. Perrin, S. Lyonnard, F. Volino, Quasielastic neutron scattering study of water dynamics in hydrated Nafion membranes, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 3393–3404. doi :10.1021/jp065039q.
- [126] F. Ferdeghini, Q. Berrod, J.-M. Zanotti, P. Judeinstein, V. G. Sakai, O. Czakkel, P. Fouquet, D. Constantin, Nanostructuring of ionic liquids : impact on the cation mobility. a multi-scale study, *Nanoscale* 9 (2017) 1901–1908. doi :10.1039/C6NR07604A.
- [127] R. Lechner, Study of molecular rotation by quasielastic neutron scattering, lecture presented at the college 4 meeting, institut laue-langevin grenoble, 1971. Non-publié.
- [128] J.-M. Zanotti, Vibrations et relaxations dans les molécules biologiques. Apports de la diffusion incohérente inélastique de neutrons, *J. Phys. IV France* 130 (2005) 87–113. doi :10.1051/jp4:2005130007.
- [129] O. Arnold, J. Bilheux, J. Borreguero, A. Buts, S. Campbell, L. Chapon, M. Doucet, N. Draper, R. Ferraz Leal, M. Gigg, V. Lynch, A. Markvardsen, D. Mikkelsen, R. Mikkelsen, R. Miller, K. Palmen, P. Parker, G. Passos, T. Perring, P. Peterson, S. Ren, M. Reuter, A. Savici, J. Taylor, R. Taylor, R. Tolchenov, W. Zhou, J. Zikovsky, Mantid—data analysis and visualization package for neutron scattering and  $\mu$ sr experiments, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 764 (2014) 156–166. doi :10.1016/j.nima.2014.07.029.
- [130] R. T. Azuah, L. R. Kneller, Y. Qiu, P. L. Tregenna-Piggott, C. M. Brown, J. R. Copley, R. M. Dimeo, DAVE : a comprehensive software suite for the reduction, visualization, and analysis of low energy neutron spectroscopic data, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 114 (2009) 341. doi :10.6028/jres.114.025.
- [131] J. Teixeira, M.-C. Bellissent-Funel, S. H. Chen, A. J. Dianoux, Experimental determination of the nature of diffusive motions of water molecules at low temperatures, *Phys. Rev. A* 31 (1985) 1913–1917. doi :10.1103/PhysRevA.31.1913.
- [132] J. P. Embs, T. Burankova, E. Reichert, R. Hempelmann, Cation dynamics in the pyridinium based ionic liquid 1-n-butylpyridinium bis ((trifluoromethyl) sulfonyl) as seen by quasielastic neutron scattering, *The Journal of Physical Chemistry B* 116 (2012) 13265–13271. doi :10.1021/jp3070344.
- [133] T. Burankova, E. Reichert, V. Fossog, R. Hempelmann, J. P. Embs, The dynamics of cations in pyridinium-based ionic liquids by means of quasielastic- and inelastic neutron scattering, *Journal of Molecular Liquids* 192 (2014) 199–207. doi :10.1016/j.molliq.2014.03.007.

- [134] F. Ferdeghini, Liquides ioniques sous confinement nanométrique unidimensionnel, Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. URL : <https://theses.hal.science/tel-01230686>.
- [135] N. Modesto, Smart membranes pour batteries Lithium-Métal-Polymère, Theses, Université Grenoble Alpes, 2022. URL : <https://theses.hal.science/tel-04086902>.
- [136] J. B. Hayter, A. M. Hecht, J. W. White, G. J. T. Tiddy, Dynamics of water and amphiphile molecules in lamellar liquid crystalline phases, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 57 (1974) 130–145. doi :10.1039/DC9745700130.
- [137] J. De Roche, C. M. Gordon, C. T. Imrie, M. D. Ingram, A. R. Kennedy, F. Lo Celso, A. Triolo, Application of complementary experimental techniques to characterization of the phase behavior of [C<sub>16</sub>mim][PF<sub>6</sub>] and [C<sub>14</sub>mim][PF<sub>6</sub>], *Chemistry of Materials* 15 (2003) 3089–3097. doi :10.1021/cm021378u.
- [138] S. Mitra, K. Venu, I. Tsukushi, S. Ikeda, R. Mukhopadhyay, Molecular reorientations in liquid crystals pentyloxybenzylidene hexylaniline (PBHA) and butyloxybenzylidene octylaniline (BBOA), *Physical Review E* 69 (2004) 061709. doi :10.1103/PhysRevE.69.061709.
- [139] R. Lefort, D. Morineau, R. Guégan, C. Ecolivet, M. Guendouz, J.-M. Zanotti, B. Frick, Incoherent quasielastic neutron scattering study of molecular dynamics of 4-n-octyl-4'-cyanobiphenyl, *Physical Chemistry Chemical Physics* 10 (2008) 2993–2999. doi :10.1039/B718003A.
- [140] S. Gautam, R. Choudhury, L. Panicker, S. Mitra, R. Mukhopadhyay, Molecular reorientations in liquid crystal 6O.4, *Chemical Physics Letters* 453 (2008) 207–211. doi :10.1016/j.cplett.2008.01.058.
- [141] M. Jansen, F. Juranyi, O. Yarema, T. Seydel, V. Wood, Ligand dynamics in nanocrystal solids studied with quasi-elastic neutron scattering, *ACS Nano* 15 (2021) 20517–20526. doi :10.1021/acsnano.1c09073.
- [142] E. Purcell, H. Torrey, R. Pound, Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid, *Phys. Rev.* 69 (1946) 37–38. doi :10.1103/PhysRev.69.37.
- [143] F. Bloch, W. Hansen, M. Packard, Nuclear Induction, *Phys. Rev.* 69 (1946) 127–127. doi :10.1103/PhysRev.69.127.
- [144] F. Bloch, Nuclear Induction, *Phys. Rev.* 70 (1946) 460–474. doi :10.1103/PhysRev.70.460.
- [145] F. Bloch, W. Hansen, M. Packard, The Nuclear Induction Experiment, *Phys. Rev.* 70 (1946) 474–485. doi :10.1103/PhysRev.70.474.
- [146] A. Abragam, The principles of nuclear magnetism, International series of monograph on physics, Oxford University Press, Oxford, 1961.
- [147] P. Zeeman, Over den invloed fleener magnetisatie op den aard van het door een stof uitgezonden licht, *Versl. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam* 5 (1896) 181–184.
- [148] D. Canet, J.-C. Boubel, E. Canet-Soulas, La RMN. Concepts, méthodes et applications, 2 éd., Dunod, Paris, 2002.
- [149] A. G. Redfield, The Theory of Relaxation Processes, dans : *Adv. Magn. Opt. Reson.*, volume 1, 1965, p. 1–32. doi :10.1016/B978-1-4832-3114-3.50007-6.
- [150] R. Wangsness, F. Bloch, The Dynamical Theory of Nuclear Induction, *Phys. Rev.* 89 (1953) 728–739. doi :10.1103/PhysRev.89.728.
- [151] J. Kowalewski, L. Mäler, Nuclear Spin Relaxation in Liquids : Theory, Experiments, and Applications, Series in Chemical Physics, Taylor & Francis, 2006. doi :10.1201/9781420012194.
- [152] R. Kimmich, Principles of Soft-Matter Dynamics, Springer Netherlands, Dordrecht, 2012. doi :10.1007/978-94-007-5536-9.

- [153] N. Wiener, Generalized harmonic analysis, *Acta Mathematica* 55 (1930) 117 – 258. doi :10.1007/BF02546511.
- [154] A. Khintchine, Korrelationstheorie der stationären stochastischen prozesse, *Mathematische Annalen* 109 (1934) 604–615.
- [155] F. Fujara, D. Kruk, A. F. Privalov, Solid state Field-Cycling NMR relaxometry : Instrumental improvements and new applications, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 82 (2014) 39–69. doi :10.1016/j.pnmrs.2014.08.002.
- [156] R. Kimmich, Chapter 1. Principle, Purpose and Pitfalls of Field-cycling NMR Relaxometry, dans : R. Kimmich (Ed.), *Field-cycling NMR Relaxometry : Instrumentation, Model Theories and Applications*, numéro 18 dans *New Developments in NMR*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2019, p. 1–41. doi :10.1039/9781788012966-00001.
- [157] R. Kimmich, *NMR Tomography, Diffusometry, Relaxometry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1997. doi :10.1007/978-3-642-60582-6.
- [158] M. Graf, B. Kresse, A. F. Privalov, M. Vogel, Combining  $^7\text{Li}$  NMR field-cycling relaxometry and stimulated-echo experiments : A powerful approach to lithium ion dynamics in solid-state electrolytes, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 51-52 (2013) 25–30. doi :10.1016/j.ssnmr.2013.01.001.
- [159] P. Pyykkö, Year-2017 nuclear quadrupole moments, *Molecular Physics* 116 (2018) 1328–1338. doi :10.1080/00268976.2018.1426131.
- [160] E. A. C. Lucken, *Nuclear quadrupole coupling constants*, Academic Press, London New York, 1969.
- [161] R. Böhmer, M. Storek, M. Vogel, NMR Studies of Ionic Dynamics in Solids, dans : P. Hodgkinson (Ed.), *Modern Methods in Solid-state NMR A Practitioner's Guide*, *New Developments in NMR*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2018, p. 193–230. doi :10.1039/9781788010467-00193.
- [162] A. Delville, P. Porion, A. M. Faugère, Ion Diffusion within Charged Porous Network as Probed by Nuclear Quadrupolar Relaxation, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1546–1551. doi :10.1021/jp9931071.
- [163] P. S. Hubbard, Nonexponential Nuclear Magnetic Relaxation by Quadrupole Interactions, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 985–987. doi :10.1063/1.1674167.
- [164] D. E. Woessner, NMR relaxation of spin-3/2 nuclei : Effects of structure, order, and dynamics in aqueous heterogeneous systems, *Concepts Magn. Reson.* 13 (2001) 294–325. doi :10.1002/cmr.1015.
- [165] P. Porion, A. M. Faugère, A. Delville,  $^7\text{Li}$  NMR Spectroscopy and Multiquantum Relaxation as a Probe of the Microstructure and Dynamics of Confined  $\text{Li}^+$  Cations : An Application to Dense Clay Sediments, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 9808–9821. doi :10.1021/jp8010348.
- [166] E. Hahn, Spin Echoes, *Phys. Rev.* 80 (1950) 580–594. doi :10.1103/PhysRev.80.580.
- [167] D. Canet, P. Mutzenhardt, Relaxation in Nuclear Magnetic Resonance, General, dans : R. A. Meyers (Ed.), *Encycl. Anal. Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2000, p. 12265–12291. doi :10.1002/9780470027318.
- [168] H. Y. Carr, E. M. Purcell, Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments, *Phys. Rev.* 94 (1954) 630–638. doi :10.1103/PhysRev.94.630.
- [169] S. Meiboom, D. Gill, Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times, *Rev. Sci. Instrum.* 29 (1958) 688–691. doi :10.1063/1.1716296.
- [170] R. L. Vold, J. S. Waugh, M. P. Klein, D. E. Phelps, Measurement of Spin Relaxation in Complex Systems, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 3831–3832. doi :10.1063/1.1669699.

- [171] J. L. Markley, W. J. Horsley, M. P. Klein, Spin-Lattice Relaxation Measurements in Slowly Relaxing Complex Spectra, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 3604–3605. doi :10.1063/1.1676626.
- [172] E. Steiner, M. Yemloul, L. Guendouz, S. Leclerc, A. Robert, D. Canet, NMR relaxometry : Spin lattice relaxation times in the laboratory frame versus spin lattice relaxation times in the rotating frame, *Chem. Phys. Lett.* 495 (2010) 287–291. doi :10.1016/j.cpllett.2010.06.064.
- [173] A. Kuhn, M. Kunze, P. Sreeraj, H. D. Wiemhöfer, V. Thangadurai, M. Wilkening, P. Heitjans, NMR relaxometry as a versatile tool to study Li ion dynamics in potential battery materials, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 42 (2012) 2–8. doi :10.1016/j.ssnmr.2012.02.001.
- [174] D. Canet, S. Bouguet-Bonnet, Relaxometry at Very Low Frequencies by Rotating-frame Techniques for Complementing the Frequency Domain Explored by Field Cycling, dans : R. Kimmich (Ed.), *Field-cycling NMR Relaxometry : Instrumentation, Model Theories and Applications, New Developments in NMR*, Royal Society of Chemistry, 2019, p. 165–180. doi :10.1039/9781788012966-00165.
- [175] A. Redfield, Nuclear Magnetic Resonance Saturation and Rotary Saturation in Solids, *Phys. Rev.* 98 (1955) 1787–1809. doi :10.1103/PhysRev.98.1787.
- [176] R. Kimmich, Field cycling in NMR relaxation spectroscopy : Applications in biological, chemical and polymer physics, *Bull. Magn. Reson.* 1 (1979) 195–218.
- [177] F. Noack, NMR field-cycling spectroscopy : principles and applications, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 18 (1986) 171–276. doi :10.1016/0079-6565(86)80004-8.
- [178] R. Kimmich, E. Anoardo, Field-cycling NMR relaxometry, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 44 (2004) 257–320. doi :10.1016/j.pnmrs.2004.03.002.
- [179] B. Kresse, a. F. Privalov, F. Fujara, NMR field-cycling at ultralow magnetic fields., *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 40 (2011) 134–7. doi :10.1016/j.ssnmr.2011.10.002.
- [180] R. V. Pound, Nuclear Spin Relaxation Times in Single Crystals of LiF, *Phys. Rev.* 81 (1951) 156–156. doi :10.1103/PhysRev.81.156.
- [181] D. Edmonds, Nuclear quadrupole double resonance, *Phys. Rep.* 29 (1977) 233–290. doi :10.1016/0370-1573(77)90062-X.
- [182] A. G. Redfield, Shuttling device for high-resolution measurements of relaxation and related phenomena in solution at low field, using a shared commercial 500 MHz NMR instrument, *Magnetic Resonance in Chemistry* 41 (2003) 753–768. doi :10.1002/mrc.1264.
- [183] K. Victor, V. Kavolius, R. G. Bryant, Magnetic relaxation dispersion probe., *J. Magn. Reson.* 171 (2004) 253–7. doi :10.1016/j.jmr.2004.08.025.
- [184] G. Ferrante, S. Sykora, Technical Aspects of Fast Field Cycling, dans : R. van Eldik, I. Bertini (Eds.), *Relaxometry of water-metal ion interactions*, volume 57 de *Advances in Inorganic Chemistry*, Elsevier, 2005, p. 405–470. doi :10.1016/S0898-8838(05)57009-0.
- [185] R.-O. Seitter, R. Kimmich, NMR Relaxometers, dans : *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 2 éd., Elsevier, 2010, p. 1863–1871. doi :10.1016/B978-0-12-374413-5.00271-2.
- [186] D. Hoult, R. Richards, The signal-to-noise ratio of the nuclear magnetic resonance experiment, *Journal of Magnetic Resonance* (1969) 24 (1976) 71–85. doi :10.1016/0022-2364(76)90233-X.
- [187] R. Sitnikov, I. Furó, U. Henriksson, F. Tóth, Nuclear magnetic resonance spectrometer with a frequency range extended below the megahertz region, *Review of Scientific Instruments* 71 (2000) 450–457. doi :10.1063/1.1150222.
- [188] W. S. Price, *NMR Studies of Translational Motion : Principles and Applications*, Cambridge Molecular Science, Cambridge University Press, 2009. doi :10.1017/CB09780511770487.

- [189] P. T. Callaghan, *Translational Dynamics and Magnetic Resonance : Principles of Pulsed Gradient Spin Echo NMR*, Oxford University Press, 2011. doi :10.1093/acprof:oso/9780199556984.001.0001.
- [190] E. O. Stejskal, J. E. Tanner, Spin Diffusion Measurements : Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 288–292. doi :10.1063/1.1695690.
- [191] J. E. Tanner, Use of the Stimulated Echo in NMR Diffusion Studies, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 2523–2526. doi :10.1063/1.1673336.
- [192] J. E. Tanner, Erratum : Use of the Stimulated Echo in NMR Diffusion Studies, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 3586–3586. doi :10.1063/1.1678810.
- [193] O. Pecher, J. Carretero-González, K. J. Griffith, C. P. Grey, *Materials' Methods : NMR in Battery Research*, *Chem. Mater.* 29 (2017) 213–242. doi :10.1021/acs.chemmater.6b03183.
- [194] C. C. Fraenza, S. G. Greenbaum, Broadband NMR relaxometry of electrolytes for energy storage, *Chem. Phys. Rev.* 3 (2022) 011307. doi :10.1063/5.0076580.
- [195] C. C. Fraenza, S. G. Greenbaum, Broadband NMR Relaxometry as a Powerful Technique to Study Molecular Dynamics of Ionic Liquids, *ChemPhysChem* 202300268 (2023). doi :10.1002/cphc.202300268.
- [196] J.-C. Perrin, S. Lyonnard, A. Guillermo, P. Levitz, Water dynamics in ionomer membranes by field-cycling NMR relaxometry., *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 5439–44. doi :10.1021/jp057433e.
- [197] P. Heitjans, A. Schirmer, S. Indris, NMR and  $\beta$ -NMR Studies of Diffusion in Interface-Dominated and Disordered Solids, dans : *Diffusion in Condensed Matter*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2005, p. 367–415. doi :10.1007/3-540-30970-5\_9.
- [198] J. Habasaki, C. León, K. L. Ngai, NMR Experiments in Ionic Conductors, dans : *Dyn. Glas. Cryst. Liq. Ion. Conduct.*, volume 132 de *Topics in Applied Physics*, Springer International Publishing, Cham, 2017, p. 251–275. doi :10.1007/978-3-319-42391-3\_5.
- [199] R. Böhmer, K. Jeffrey, M. Vogel, Solid-state Li NMR with applications to the translational dynamics in ion conductors, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 50 (2007) 87–174. doi :10.1016/j.pnmrs.2006.12.001.
- [200] C. V. Chandran, P. Heitjans, Solid-state NMR studies of lithium ion dynamics across materials classes : Review update, dans : *Annu. Reports NMR Spectrosc.*, volume 106, 2022, p. 1–51. doi :10.1016/bs.arnmr.2022.04.001.
- [201] K. Hayamizu, Y. Aihara, S. Arai, C. G. Martinez, Pulse-Gradient Spin-Echo  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ , and  $^{19}\text{F}$  NMR Diffusion and Ionic Conductivity Measurements of 14 Organic Electrolytes Containing  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ , *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 519–524. doi :10.1021/jp9825664.
- [202] K. Hayamizu, Y. Aihara, H. Nakagawa, T. Nukuda, W. S. Price, Ionic conduction and ion diffusion in binary room-temperature ionic liquids composed of  $[\text{emim}][\text{BF}_4]$  and  $\text{LiBF}_4$ , *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19527–19532. doi :10.1021/jp0476601.
- [203] K. Hayamizu, S. Tsuzuki, S. Seki, Y. Ohno, H. Miyashiro, Y. Kobayashi, Quaternary ammonium room-temperature ionic liquid including an oxygen atom in side chain/lithium salt binary electrolytes : Ionic conductivity and  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ , and  $^{19}\text{F}$  NMR studies on diffusion coefficients and local motions, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 1189–1197. doi :10.1021/jp077714h.
- [204] K. Hayamizu, Translational and Rotational Motions for TFSA-Based Ionic Liquids Studied by NMR Spectroscopy, dans : S. Handy (Ed.), *Ionic Liquids - Classes and Properties*, InTech, 2011, p. 209–236. doi :10.5772/24099.
- [205] K. Hayamizu,  $^7\text{Li}$  spin-echo NMR diffusion studies, *Annu. Reports NMR Spectrosc.* 98 (2019) 57–123. doi :10.1016/bs.arnmr.2019.04.002.

- [206] M. Anouti, P. Porion, C. Brigouleix, H. Galiano, D. Lemordant, Transport properties in two pyrrolidinium-based protic ionic liquids as determined by conductivity, viscosity and NMR self-diffusion measurements, *Fluid Phase Equilib.* 299 (2010) 229–237. doi :10.1016/j.fluid.2010.09.035.
- [207] F. Castiglione, E. Ragg, A. Mele, G. B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, Molecular Environment and Enhanced Diffusivity of  $\text{Li}^+$  Ions in Lithium-Salt-Doped Ionic Liquid Electrolytes, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 153–157. doi :10.1021/jz101516c.
- [208] M. Anouti, J. Jacquemin, P. Porion, Transport Properties Investigation of Aqueous Protic Ionic Liquid Solutions through Conductivity, Viscosity, and NMR Self-Diffusion Measurements, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 4228–4238. doi :10.1021/jp3010844.
- [209] P. Porion, Y. R. Dougassa, C. Tessier, L. El Ouatani, J. Jacquemin, M. Anouti, Comparative study on transport properties for LiFAP and LiPF<sub>6</sub> in alkyl-carbonates as electrolytes through conductivity, viscosity and NMR self-diffusion measurements, *Electrochim. Acta* 114 (2013) 95–104. doi :10.1016/j.electacta.2013.10.015.
- [210] D. Petit, J.-P. Korb, P. Levitz, J. LeBideau, D. Brevet, Multiscale dynamics of 1H and 19F in confined ionogels for lithium batteries, *Comptes Rendus Chim.* 13 (2010) 409–411. doi :10.1016/j.crci.2009.08.002.
- [211] N. K. Jayakody, C. C. Fraenza, S. G. Greenbaum, D. Ashby, B. S. Dunn, NMR Relaxometry and Diffusometry Analysis of Dynamics in Ionic Liquids and Ionogels for Use in Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. B* 124 (2020) 6843–6856. doi :10.1021/acs.jpcc.0c02755.
- [212] J. Hessling, M. Lange, M. Schönhoff, Confinement-enhanced  $\text{Li}^+$  ion dynamics in an ionic liquid-based electrolyte in porous material, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 25 (2023) 23510–23518. doi :10.1039/D3CP02901H.
- [213] A. Kuhn, S. Narayanan, L. Spencer, G. Goward, V. Thangadurai, M. Wilkening, Li self-diffusion in garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  as probed directly by diffusion-induced  $^7\text{Li}$  spin-lattice relaxation nmr spectroscopy, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 094302. doi :10.1103/PhysRevB.83.094302.
- [214] V. Epp, Ö. Gün, H. J. Deiseroth, M. Wilkening, Long-range  $\text{Li}^+$  dynamics in the lithium argyrodite  $\text{Li}_7\text{PSe}_6$  as probed by rotating-frame spin-lattice relaxation NMR, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 7123–7132. doi :10.1039/c3cp44379e.
- [215] V. Epp, Q. Ma, E. M. Hammer, F. Tietz, M. Wilkening, Very fast bulk Li ion diffusivity in crystalline  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  as seen using NMR relaxometry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 32115–32121. doi :10.1039/c5cp05337d.
- [216] M. Uitz, V. Epp, P. Bottke, M. Wilkening, Ion dynamics in solid electrolytes for lithium batteries : Probing jump rates and activation energies through time-domain Li NMR, *J. Electroceramics* 38 (2017) 142–156. doi :10.1007/s10832-017-0071-4.
- [217] A. Vyalikh, M. Schikora, K. P. Seipel, M. Weigler, M. Zschornak, F. Meutzner, W. Münchgesang, T. Nestler, V. Vizgalov, D. Itkis, A. F. Privalov, M. Vogel, D. C. Meyer, NMR studies of Li mobility in NASICON-type glass-ceramic ionic conductors with optimized microstructure, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 13968–13977. doi :10.1039/C8TA11686E.
- [218] M. Becher, S. Becker, L. Hecht, M. Vogel, From Local to Diffusive Dynamics in Polymer Electrolytes : NMR Studies on Coupling of Polymer and Ion Dynamics across Length and Time Scales, *Macromolecules* 52 (2019) 9128–9139. doi :10.1021/acs.macromol.9b01400.
- [219] C. Hiebl, P. Loch, M. Brinek, M. Gombotz, B. Gadermaier, P. Heitjans, J. Brey, H. M. R. Wilkening, Rapid Low-Dimensional  $\text{Li}^+$ -Ion Hopping Processes in Synthetic Hectorite-Type  $\text{Li}_{0.5}[\text{Mg}_{2.5}\text{Li}_{0.5}]\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ , *Chem. Mater.* 32 (2020) 7445–7457. doi :10.1021/acs.chemmater.0c02460.

- [220] B. Wankmiller, M. R. Hansen, Observation of  $\text{Li}^+$  jumps in solid inorganic electrolytes over a broad dynamical range : A case study of the lithium phosphidosilicates  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$  and  $\text{Li}_{14}\text{SiP}_6$ , *J. Magn. Reson. Open* 14-15 (2023) 100098. doi :10.1016/j.jmro.2023.100098.
- [221] H. Buschmann, J. Dölle, S. Berendts, A. Kuhn, P. Bottke, M. Wilkening, P. Heitjans, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, A. Lotnyk, V. Duppel, L. Kienle, J. Janek, Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 19378–19392. doi :10.1039/C1CP22108F.
- [222] D. Bresser, M. Leclere, L. Bernard, P. Rannou, H. Mendil-Jakani, G.-T. Kim, T. Zinkevich, S. Indris, G. Gebel, S. Lyonnard, L. Picard, Organic liquid crystals as single-ion  $\text{Li}^+$  conductors, *ChemSusChem* 14 (2021) 655–661. doi :10.1002/cssc.202001995.
- [223] S. Combet, J.-M. Zanotti, Further evidence that interfacial water is the main “driving force” of protein dynamics : a neutron scattering study on perdeuterated c-phycocyanin, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012) 4927–4934.
- [224] S. Longeville, R. Lechner, Light-and heavy-water dynamics, *Physica B : Condensed Matter* 276 (2000) 183–184.
- [225] A. L. Van Geet, Calibration of the methanol and glycol nuclear magnetic resonance thermometers with a static thermistor probe, *Analytical Chemistry* 40 (1968) 2227–2229. doi :10.1021/ac50158a064.
- [226] S. Berger, S. Braun, 200 and more NMR experiments, Wiley-VCH Weinheim, 2004.
- [227] M. Grüne, H. Meierkord, W. Müller-Warmuth, P. Z. Hebel, B. Krebs, M. Wulff,  $^7\text{Li}$  NMR spin-lattice relaxation and ionic diffusion in lithium thioborate glasses, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 93 (1989) 1313–1317. doi :10.1002/bbpc.19890931134.
- [228] P. Tsai, S. P. Szu, M. Greenblatt,  $^7\text{Li}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , and  $^{31}\text{P}$  NMR studies in glasses : structure and mechanism of ionic conductivity, *Journal of Non-Crystalline Solids* 135 (1991) 131–138. doi :10.1016/0022-3093(91)90413-Z.
- [229] K. Kim, D. Torgeson, F. Borsa, J. Cho, S. Martin, I. Svare, Distribution of activation energies explains ionic motion in glassy fast ion conductors :  $^7\text{Li}$  NMR spin-lattice relaxation and ionic conductivity in  $x\text{Li}_2\text{S}+(1-x)\text{GeS}_2$ , *Solid State Ionics* 91 (1996) 7–19. doi :10.1016/S0167-2738(96)00431-6.
- [230] R. Kimmich, *Molecular and Collective Dynamics in Liquid Crystals and Other Mesophases*, dans : *Principles of Soft-Matter Dynamics*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2012, p. 499–548. doi :10.1007/978-94-007-5536-9.
- [231] U. Lauter, W. H. Meyer, G. Wegner, Molecular Composites from Rigid-Rod Poly(p-phenylene)s with Oligo(oxyethylene) Side Chains as Novel Polymer Electrolytes, *Macromolecules* 30 (1997) 2092–2101. doi :10.1021/ma961098y.
- [232] M. Michael, M. Jacob, S. Prabakaran, S. Radhakrishna, Enhanced lithium ion transport in PEO-based solid polymer electrolytes employing a novel class of plasticizers, *Solid State Ion.* 98 (1997) 167–174. doi :10.1016/S0167-2738(97)00117-3.
- [233] T. Kato, S. Kumar, Special issue : Functional liquid crystals, *Isr. J. Chem.* 52 (2012) 799–799. doi :10.1002/ijch.201210003.
- [234] H.-L. Xie, X. Li, J. Ren, C. Bishop, C. G. Arges, P. F. Nealey, Controlling domain orientation of liquid crystalline block copolymer in thin films through tuning mesogenic chemical structures, *J. Polym. Sci. B* 55 (2017) 532–541. doi :10.1002/polb.24302.
- [235] M. Leclere, Synthèse de (poly) électrolytes pour accumulateur Li-ion à haute densité d’énergie, Thèse, Université de Lyon, 2016.

- [236] B. Soberats, M. Yoshio, T. Ichikawa, H. Ohno, T. Kato, Zwitterionic liquid crystals as 1D and 3D lithium ion transport media, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 11232–11238. doi :10.1039/C5TA00814J.
- [237] A. de Souza Braga Neto, Optimization of Recycling Processes of Critical Metals : Localized Spectroscopy and Insight into Extraction Processes using Ionic Liquids, Thèse, Sorbonne Université, 2023.
- [238] P. Nockemann, K. Binnemans, B. Thijs, T. N. Parac-Vogt, K. Merz, A.-V. Mudring, P. C. Menon, R. N. Rajesh, G. Cordoyiannis, J. Thoen, J. Leys, C. Glorieux, Temperature-driven mixing-demixing behavior of binary mixtures of the ionic liquid choline bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and water, *The Journal of Physical Chemistry B* 113 (2009) 1429–1437.
- [239] D. Wu, A. Chen, C. Johnson, An Improved Diffusion-Ordered Spectroscopy Experiment Incorporating Bipolar-Gradient Pulses, *J. Magn. Reson. A* 115 (1995) 260–264. doi :10.1006/jmra.1995.1176.
- [240] E. Anordo, G. Galli, G. Ferrante, Fast-field-cycling NMR : Applications and instrumentation, *Appl. Magn. Reson.* 20 (2001) 365–404. doi :10.1007/BF03162287.
- [241] N. Bloembergen, E. E. Purcell, R. R. Pound, Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption, *Phys. Rev.* 73 (1948) 679–712. doi :10.1103/PhysRev.73.679.
- [242] D. Kruk, M. Wojciechowski, M. Florek-Wojciechowska, R. K. Singh, Dynamics of Ionic Liquids in Confinement by Means of NMR Relaxometry—EMIM-FSI in a Silica Matrix as an Example, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 4351. doi :10.3390/ma13194351.
- [243] A. Ordikhani-Seyedlar, S. Stapf, C. Mattea, Dynamics of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulphonyl)imide studied by nuclear magnetic resonance dispersion and diffusion, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 1653–1659. doi :10.1039/C4CP04178J.
- [244] D. Kruk, M. Wojciechowski, S. Brym, R. K. Singh, Dynamics of ionic liquids in bulk and in confinement by means of  $^1\text{H}$  NMR relaxometry – BMIM-OcSO<sub>4</sub> in an SiO<sub>2</sub> matrix as an example, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 23184–23194. doi :10.1039/C6CP02377K.
- [245] P. Honegger, V. Overbeck, A. Strate, A. Appelhagen, M. Sappl, E. Heid, C. Schröder, R. Ludwig, O. Steinhäuser, Understanding the Nature of Nuclear Magnetic Resonance Relaxation by Means of Fast-Field-Cycling Relaxometry and Molecular Dynamics Simulations—The Validity of Relaxation Models, *J. Phys. Chem. Lett.* 11 (2020) 2165–2170. doi :10.1021/acs.jpcllett.0c00087.
- [246] V. Overbeck, B. Golub, H. Schröder, A. Appelhagen, D. Paschek, K. Neymeyr, R. Ludwig, Probing relaxation models by means of Fast Field-Cycling relaxometry, NMR spectroscopy and molecular dynamics simulations : Detailed insight into the translational and rotational dynamics of a protic ionic liquid, *J. Mol. Liq.* 319 (2020) 114207. doi :10.1016/j.molliq.2020.114207.
- [247] D. Kruk, A. Herrmann, E. a. Rössler, Field-cycling NMR relaxometry of viscous liquids and polymers., *Prog. NMR Spectrosc.* 63 (2012) 33–64. doi :10.1016/j.pnmrs.2011.08.001.
- [248] D. Kruk, R. Meier, A. Rachocki, A. Korpała, R. K. Singh, E. A. Rössler, Determining diffusion coefficients of ionic liquids by means of field cycling nuclear magnetic resonance relaxometry, *J. Chem. Phys.* 140 (2014) 244509. doi :10.1063/1.4882064.
- [249] M. Wencka, T. Apih, R. C. Korošec, J. Jencyk, M. Jarek, K. Szutkowski, S. Jurga, J. Dolinšek, Molecular dynamics of 1-ethyl-3-methylimidazolium triflate ionic liquid studied by  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  nuclear magnetic resonances, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 15368–15376. doi :10.1039/c7cp01045a.
- [250] V. Overbeck, A. Appelhagen, R. Rössler, T. Niemann, R. Ludwig, Rotational correlation times, diffusion coefficients and quadrupolar peaks of the protic ionic liquid ethylammonium nitrate by means of  $^1\text{H}$  fast field cycling NMR relaxometry, *J. Mol. Liq.* 322 (2021) 114983. doi :10.1016/j.molliq.2020.114983.

- [251] J. B. B. Beckmann, D. Rauber, F. Philippi, K. Goloviznina, J. A. Ward-Williams, A. J. Sederman, M. D. Mantle, A. Pádua, C. W. M. Kay, T. Welton, L. F. Gladden, Molecular Dynamics of Ionic Liquids from Fast-Field Cycling NMR and Molecular Dynamics Simulations, *J. Phys. Chem. B* 126 (2022) 7143–7158. doi :10.1021/acs.jpcc.2c01372.
- [252] Y. Ayant, E. Belorizky, J. Aluzon, J. Gallice, Calcul des densités spectrales résultant d'un mouvement aléatoire de translation en relaxation par interaction dipolaire magnétique dans les liquides, *J. Phys. France* 36 (1975) 991–1004. doi :10.1051/jphys:019750036010099100.
- [253] L.-P. Hwang, J. H. Freed, Dynamic effects of pair correlation functions on spin relaxation by translational diffusion in liquids, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 4017–4025. doi :10.1063/1.431841.
- [254] G. W. Driver, Y. Huang, A. Laaksonen, T. Sparrman, Y.-L. Wang, P.-O. Westlund, Correlated/non-correlated ion dynamics of charge-neutral ion couples : the origin of ionicity in ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 4975–4988. doi :10.1039/C6CP05801A.
- [255] Y. Saito, T. Umecky, J. Niwa, T. Sakai, S. Maeda, Existing condition and migration property of ions in lithium electrolytes with ionic liquid solvent, *The Journal of Physical Chemistry B* 111 (2007) 11794–11802. doi :10.1021/jp072998r.
- [256] M. J. Monteiro, F. F. C. Bazito, L. J. A. Siqueira, M. C. C. Ribeiro, R. M. Torresi, Transport coefficients, raman spectroscopy, and computer simulation of lithium salt solutions in an ionic liquid, *The Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 2102–2109. doi :10.1021/jp077026y.
- [257] S. Tsuzuki, K. Hayamizu, S. Seki, Origin of the low-viscosity of [emim][(fso)2n] ionic liquid and its lithium salt mixture : Experimental and theoretical study of self-diffusion coefficients, conductivities, and intermolecular interactions, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 16329–16336. doi :10.1021/jp106870v.
- [258] M. J. Monteiro, F. F. Camilo, M. C. C. Ribeiro, R. M. Torresi, Ether-bond-containing ionic liquids and the relevance of the ether bond position to transport properties, *The Journal of Physical Chemistry B* 114 (2010) 12488–12494. doi :10.1021/jp104419k.
- [259] H. Srour, M. Traïkia, B. Fenet, H. Rouault, M. F. Costa Gomes, C. C. Santini, P. Husson, Effect of nitrile-functionalization of imidazolium-based ionic liquids on their transport properties, both pure and mixed with lithium salts, *Journal of Solution Chemistry* 44 (2015) 495–510. doi :10.1007/s10953-014-0280-2.
- [260] H. P. K. Ngo, E. Planes, C. Iojoiu, P. Soudant, A.-L. Rollet, P. Judeinstein, Transport properties of alkali/alkaline earth cations in ionic-liquid based electrolytes, *J. Ionic Liq.* 2 (2022) 100044. doi :10.1016/j.jil.2022.100044.
- [261] P. Judeinstein, M. Zeghal, D. Constantin, C. Iojoiu, B. Coasne, Interplay of structure and dynamics in lithium/ionic liquid electrolytes : Experiment and molecular simulation, *The Journal of Physical Chemistry B* 125 (2021) 1618–1631. doi :10.1021/acs.jpcc.0c09597.
- [262] T.-Y. Wu, L. Hao, C.-W. Kuo, Y.-C. Lin, S.-G. Su, P.-L. Kuo, I.-W. Sun, Ionic conductivity and diffusion in lithium tetrafluoroborate-doped 1-methyl-3-pentylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 2047–2064. doi :10.1016/S1452-3981(23)13862-4.
- [263] I. Nicotera, C. Oliviero, W. A. Henderson, G. B. Appetecchi, S. Passerini, NMR Investigation of Ionic Liquid-LiX Mixtures : Pyrrolidinium Cations and TFSI<sup>-</sup> Anions, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22814–22819. doi :10.1021/jp053799f.
- [264] Z. Li, G. D. Smith, D. Bedrov, Li<sup>+</sup> Solvation and Transport Properties in Ionic Liquid/Lithium Salt Mixtures : A Molecular Dynamics Simulation Study, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 12801–12809. doi :10.1021/jp3052246.
- [265] C. J. F. Solano, S. Jeremias, E. Paillard, D. Beljonne, R. Lazzaroni, A joint theoretical/experimental study of the structure, dynamics, and Li<sup>+</sup> transport in bis([tri]fluoro[methane]sulfonyl)imide [T]FSI-based ionic liquids, *The Journal of Chemical Physics* 139 (2013) 034502. doi :10.1063/1.4813413.

- [266] M. L. P. Le, F. Alloin, P. Strobel, J.-C. Leprêtre, C. Pérez del Valle, P. Judeinstein, Structure-properties relationships of lithium electrolytes based on ionic liquid, *The Journal of Physical Chemistry B* 114 (2010) 894–903. doi :10.1021/jp9098842.
- [267] J.-C. Lassègues, J. Grondin, D. Talaga, Lithium solvation in bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-based ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 5629–5632. doi :10.1039/B615127B.
- [268] L. Aguilera, J. Völkner, A. Labrador, A. Matic, The effect of lithium salt doping on the nanostructure of ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 27082–27087. doi :10.1039/C5CP03825A.
- [269] M. Y. Yang, B. V. Merinov, S. V. Zybin, W. A. Goddard III, E. K. Mok, H. J. Hah, H. E. Han, Y. C. Choi, S. H. Kim, Transport properties of imidazolium based ionic liquid electrolytes from molecular dynamics simulations, *Electrochemical Science Advances* 2 (2022) e2100007. doi :10.1002/elsa.202100007.
- [270] X. Xu, L. Su, F. Lu, Z. Yin, Y. Gao, L. Zheng, X. Gao, Unraveling anion effect on lithium ion dynamics and interactions in concentrated ionic liquid electrolyte, *Journal of Molecular Liquids* 361 (2022) 119629. doi :10.1016/j.molliq.2022.119629.
- [271] K. Kubota, Z. Siroma, H. Sano, S. Kuwabata, H. Matsumoto, Diffusion of lithium cation in low-melting lithium molten salts, *The Journal of Physical Chemistry C* 122 (2018) 4144–4149. doi :10.1021/acs.jpcc.7b11281.
- [272] M. Castriota, T. Caruso, R. G. Agostino, E. Cazzanelli, W. A. Henderson, S. Passerini, Raman investigation of the ionic liquid n-methyl-n-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and its mixture with lin(so2cf3)2, *The Journal of Physical Chemistry A* 109 (2005) 92–96. doi :10.1021/jp046030w.
- [273] Y. Umebayashi, H. Hamano, S. Seki, B. Minofar, K. Fujii, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, Y. Kameda, S. Kohara, M. Watanabe, Liquid structure of and li+ ion solvation in bis(trifluoromethanesulfonyl)amide based ionic liquids composed of 1-ethyl-3-methylimidazolium and n-methyl-n-propylpyrrolidinium cations, *The Journal of Physical Chemistry B* 115 (2011) 12179–12191. doi :10.1021/jp2072827.
- [274] K. Dokko, D. Watanabe, Y. Ugata, M. L. Thomas, S. Tsuzuki, W. Shinoda, K. Hashimoto, K. Ueno, Y. Umebayashi, M. Watanabe, Direct evidence for li ion hopping conduction in highly concentrated sulfolane-based liquid electrolytes, *The Journal of Physical Chemistry B* 122 (2018) 10736–10745. doi :10.1021/acs.jpcc.8b09439.
- [275] A. Strate, T. Niemann, D. Michalik, R. Ludwig, When like charged ions attract in ionic liquids : Controlling the formation of cationic clusters by the interaction strength of the counterions, *Angewandte Chemie International Edition* 56 (2017) 496–500. doi :10.1002/anie.201609799.
- [276] T. Niemann, J. Neumann, P. Stange, S. Gärtner, T. G. A. Youngs, D. Paschek, G. G. Warr, R. Atkin, R. Ludwig, The double-faced nature of hydrogen bonding in hydroxy-functionalized ionic liquids shown by neutron diffraction and molecular dynamics simulations, *Angewandte Chemie International Edition* 58 (2019) 12887–12892. doi :10.1002/anie.201904712.
- [277] A. E. Khudozhnikov, D. Paschek, A. G. Stepanov, D. I. Kolokolov, R. Ludwig, How like-charge attraction influences the mobility of cations in hydroxyl-functionalized ionic liquids, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 14 (2023) 4019–4025. doi :10.1021/acs.jpcllett.3c00463.
- [278] T. Liu, Z. Liu, G. Kim, J. T. Frith, N. Garcia-Araez, C. P. Grey, Understanding lioh chemistry in a ruthenium-catalyzed li-o2 battery, *Angewandte Chemie International Edition* 56 (2017) 16057–16062. doi :10.1002/anie.201709886.
- [279] H. P. K. Ngo, E. Planes, C. Iojoiu, P. Soudant, A.-L. Rollet, P. Judeinstein, Transport properties of alkali/alkaline earth cations in ionic-liquid based electrolytes, *Journal of Ionic Liquids* 2 (2022) 100044. doi :10.1016/j.jil.2022.100044.

- [280] J. M. Vicent-Luna, E. Azaceta, S. Hamad, J. M. Ortiz-Roldán, R. Tena-Zaera, S. Calero, J. A. Anta, Molecular dynamics analysis of charge transport in ionic-liquid electrolytes containing added salt with mono, di, and trivalent metal cations, *ChemPhysChem* 19 (2018) 1665–1673. doi :10.1002/cphc.201701326.
- [281] A.-L. Rollet, S. Godier, C. Bessada, High temperature nmr study of the local structure of molten  $\text{LaF}_3$ -AF (A = Li, Na, K and Rb) mixtures, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3222–3228. doi :10.1039/B719158H.
- [282] A.-L. Rollet, M. Salanne, Studies of the local structures of molten metal halides, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C : Phys. Chem.* 107 (2011) 88–123. doi :10.1039/C1PC90003J.
- [283] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption, *Phys. Rev.* 73 (1948) 679–712. doi :10.1103/PhysRev.73.679.
- [284] J. T. Gerig, D. T. Loehr, K. F. Luk, D. C. Roe, Fluorine Nuclear Relaxation Studies of p-Trifluoromethylbenzenesulfonyl- $\alpha$ -chymotrypsin, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7482–7487. doi :10.1021/ja00519a006.
- [285] J. Gerig, Fluorine nuclear magnetic resonance of fluorinated ligands, dans : *Methods Enzymol.*, volume 177, 1989, p. 3–23. doi :10.1016/0076-6879(89)77003-8.