

Patrick JUDEINSTEIN^{1,2*}, Fannie ALLOIN^{3,4}

Comment se déplacent les ions dans un électrolyte ?

La RMN au secours des batteries au lithium

RÉSUMÉ

Les électrolytes sont souvent considérés comme le cœur des batteries au lithium. Ils doivent à la fois présenter une bonne conductivité ionique et une stabilité chimique, assurer un transport ionique efficace et rester compatibles avec des impératifs technologiques et économiques. Différentes familles sont développées : électrolytes liquides, liquides ioniques, polymères, nanocomposites, etc. Les propriétés de ces électrolytes sont liées à la structure et à la dynamique moléculaire des différentes espèces présentes. Dans ce cadre, différentes méthodologies RMN permettent d'obtenir des descriptions multi-échelles structurales et dynamiques. Dans cet article, nous montrerons en particulier que la mesure des coefficients de diffusion (RMN à gradients de champ pulsés) couplée à la détermination de corrélations de paires hétéronucléaires - hétéromoléculaires (HOESY) permettent d'obtenir de nouveaux éclairages sur les propriétés physico-chimiques de ces milieux complexes.

MOTS-CLÉS

Électrolyte, liquide ionique, électrolyte polymère, mobilité ionique, paires d'ions, RMN, RMN à gradients de champ, coefficient de diffusion, dissociation des sels, effet Overhauser, HOESY.

How do the ions move in an electrolyte?

NMR to help lithium batteries

SUMMARY

Electrolytes are considered as a key active layer in the development of lithium batteries. They need to combine good ionic conductivity, chemical stability and to help ionic transfer at electrode interfaces while being compatible with technological and economical requirements. Then, various concepts have been developed: liquid electrolytes, ionic liquid, solid polymer electrolytes, nanocomposites, etc. Properties of these electrolytes are strongly related to molecular structure and dynamic of the different species. In this context, various NMR methodologies allow to reach multiscale structural and dynamical descriptions. In this article, we will show that a combination of measurement of self-diffusion coefficients (by pulsed field gradient NMR) and heteromolecular - heteronuclear pair correlations allows to reach new insights on the physico-chemical properties of these complex systems.

KEYWORDS

Electrolyte, ionic liquid, solid polymer electrolyte, ionic mobility, structure, ion pairing, NMR, PFG-NMR, diffusion coefficient, salt dissociation, ion pairing, Overhauser effect, HOESY.

I - Les batteries, un vecteur d'énergie électrique

Les actualités quotidiennes oscillent entre les scénarii alarmistes d'une crise pétrolière et ceux d'une pollution catastrophique qui ne font qu'empirer. Sans aucun doute, dans les prochaines décennies, la demande énergétique et les préoccupations liées à l'impact environnemental ne feront qu'augmenter. Cet antagonisme suggère donc de trouver rapidement des solutions viables

pour nos sociétés. La complexité et la diversité des problèmes sont évidentes et nécessitent des approches à la fois multidisciplinaires et/ou très spécialisées.

Prenons l'exemple des vecteurs d'énergie électrique que sont les piles et les batteries rechargeables. Des solutions technologiques très variées sont actuellement disponibles sur le marché (ou à des stades de recherche ou de développement avancés) et il est primordial de pouvoir/savoir les choisir en adéquation avec les applications envisagées en

¹ Laboratoire Léon Brillouin, UMR12 CNRS - CEA, CEA Saclay - 91191 Gif sur Yvette - Cedex, France - Email : patrick.judeinstein@cea.fr

² Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502, CNRS-Université Paris Sud, F-91405 Orsay Cedex, France

³ Univ. Grenoble Alpes, LEPMI, F-38000 Grenoble, France

⁴ CNRS, LEPMI, F-38000 Grenoble, France - Email : fannie.alloin@grenoble-inp.fr

termes de performances souhaitées (1) : tension nominale, densité d'énergie, puissance restituable, température de fonctionnement, durée de vie, autodécharge, effet mémoire, coût, risques ou encore toxicité. Ainsi si l'on souhaite privilégier une batterie rechargeable possédant une grande capacité énergétique, une tension élevée et des caractéristiques de charge/décharge très stables, un choix judicieux devrait probablement s'orienter vers une batterie de type lithium-métal-polymère (LMP) ou lithium-polymère (LiPO) (2,3). Typiquement la tension d'un élément est de 3,6-3,7 V et la densité d'énergie peut atteindre 200 Wh/kg (0,7 MJ/kg) soit deux à dix fois plus qu'une batterie au plomb ou au Nickel/Hydrure métallique (NiMH) tout en combinant un taux d'autodécharge extrêmement faible (4). L'utilisation de ce type de générateur électrique peut d'ailleurs couvrir des domaines aussi variés que les équipements portables civils et militaires, le stockage, la régulation d'énergie des stations de télécommunication ou les véhicules électriques de demain.

II - Batteries lithium-polymère : l'électrolyte au cœur du dispositif

Les accumulateurs au lithium sont des dispositifs électrochimiques réversibles qui transforment l'énergie chimique en énergie électrique (et réciproquement) au cours de cycles successifs de décharge et de charge. Ils sont généralement formés de trois compartiments que nous allons décrire ci-après : une anode, une cathode et un électrolyte (cf. Figure 1).

- **L'électrode négative** : dans le cas d'une batterie LiMP, il s'agit d'un feuillard de lithium métallique, alors que dans le cas des batteries LiPO il s'agit le plus souvent d'une électrode de carbone ou de silicium (mésoporeux). La réaction mise en jeu à cette électrode est du type :

$xLi \rightarrow xLi^+ + xe^-$ au cours de la décharge de la batterie

$xLi^+ + xe^- \rightarrow Li$ au cours de la charge de la batterie
Les spécificités et les performances des batteries au lithium sont liées aux propriétés spécifiques de l'élément lithium, lequel est à la fois le métal le plus léger et le plus électropositif de la classification périodique. Cette électrode négative se consomme au cours de la décharge et se régénère lorsque l'accumulateur se recharge.

- **L'électrode positive** : Celle-ci est formée d'un matériau d'intercalation, en général un oxyde de métal de transition (vanadium, cobalt, manganèse) ou plus récemment le phosphate de fer. Les ions lithium sont intercalés dans la structure au cours de la réaction de décharge de la batterie et peuvent être désintercalés au cours de la recharge de la cellule selon les réactions respectives :

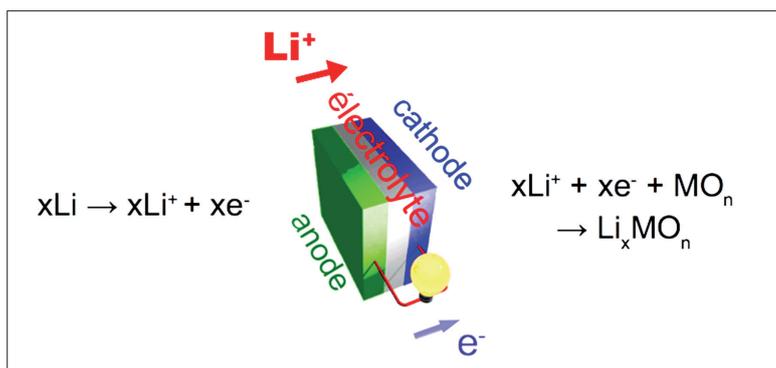


Figure 1

Principe schématique de fonctionnement d'un accumulateur de type lithium-polymère représenté au cours du cycle de décharge.

$xLi^+ + xe^- + MO_n \rightarrow Li_xMO_n$
et $Li_xMO_n \rightarrow xLi^+ + xe^- + MO_n$
La combinaison des réactions au niveau des deux électrodes assure la circulation des électrons dans le circuit externe correspondant à la création d'un courant électrique.

- **L'électrolyte** : ce troisième élément doit assurer spécifiquement le transport des porteurs de charge cationiques Li^+ au sein du générateur électrique. C'est donc une solution d'un sel de lithium (typiquement $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(SO_2CF_3)_2$...) dans un bon solvant, qui peut être un liquide, un polymère, un gel ou plus récemment encore un liquide ionique.

Les solvants liquides utilisés pour ces applications sont le plus généralement des carbonates organiques de type R-OCOO-R' (5). Dans le cas des électrolytes polymères, c'est le poly(oxyéthylène) (ou POE, $-(CH_2CH_2O)_n-$) qui a été proposé dès les années 1970 en introduisant en même temps le concept de batterie au lithium «tout solide» (6, 7). Un des avantages d'un électrolyte polymère tient entre autre à ses propriétés mécaniques : sans être fluide il est en effet suffisamment souple pour pouvoir être façonné en un film mince séparant les électrodes. Des générateurs de structure «sandwich» de moins de 100 μm d'épaisseur sont ainsi maintenant couramment réalisés par des procédés d'extrusion et de laminage. Les mêmes concepts prévalent dans le cas de l'utilisation d'un électrolyte de type gel (8). Enfin, plus récemment, les liquides ioniques ont été proposés pour des applications dans des batteries (9).

Le choix d'un type d'électrolyte est donc fortement conditionné par le cahier des charges de l'accumulateur : performances, températures d'utilisation, impératifs technologiques ...

III - Un électrolyte : du sel, un bon solvant ... et des interactions moléculaires

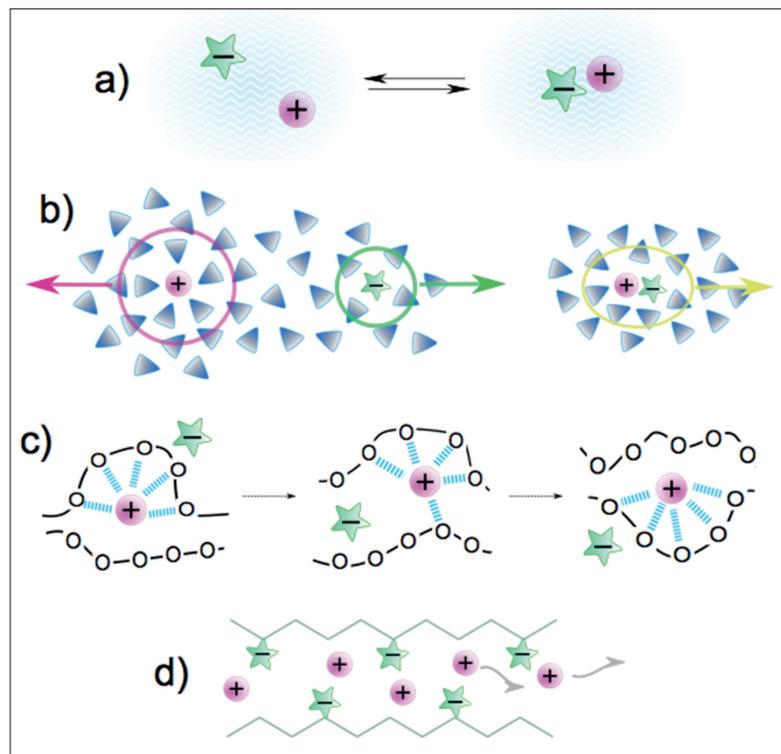
Si le terme «électrolyte» a été introduit par Michael Faraday en 1834, il était alors plutôt utilisé pour décrire le comportement de certains milieux qui se décomposent sous l'action d'un courant électrique. Il a fallu attendre un demi-siècle pour que Svante August Arrhenius propose une

approche plus physico-chimique de ces milieux (et qui lui vaudra l'obtention du prix Nobel en 1903) : les sels se dissocient dans un solvant adéquat et les ions existent alors spontanément dans une solution électrolytique. C'est d'ailleurs toujours la base de la théorie des électrolytes qui intéresse autant le domaine de l'électrochimie, que la géologie ou la physiologie. Depuis lors, la connaissance physico-chimique de ces milieux n'a fait que progresser, grâce à de multiples approches expérimentales et théoriques (10, 11).

La description des électrolytes s'établit à partir d'arguments macroscopiques/thermodynamiques (solubilité, constantes de dissociation, ...) qui trouvent leurs origines dans les aspects structuraux (sphère de solvation des ions, etc.) et dynamiques (temps de vie des espèces complexées, coefficients d'autodiffusion ...) qui sont intimement liés. La Figure 2 présente de façon schématique les principaux aspects structuraux caractéristiques des différentes familles d'électrolytes utilisés dans des batteries au lithium et leurs implications sur la dynamique des espèces chargées.

Figure 2

structure & dynamique dans les électrolytes liquides et polymères
 a) équilibre des sels dissous : ions dissociés \leftrightarrow paires d'ions ; b) électrolytes liquides ou liquides ioniques : les ions dissous sont entourés d'une sphère de solvation qui peut migrer avec les ions ; les ions peuvent aussi se trouver sous forme de paires d'ions et migrer sous cette forme associée ; c) électrolytes polymères : le cation est solvaté par une sphère de coordination qui s'établit dans le polymère. Pour migrer il doit rompre et reformer des liaisons avec les sites solvatants ; d) électrolytes solides et polymères à anions greffés : seul le cation peut migrer par des mouvements concertés avec les cations voisins



Ces aspects moléculaires ont des répercussions considérables sur les propriétés des électrolytes, et en particulier sur la conductivité ionique σ . Celle-ci se définit par similitude avec la conductivité électronique caractéristique des conducteurs métalliques, si ce n'est que les porteurs de charge sont des ions dans le premier cas et des électrons dans le second. La conductivité σ est la somme de la contribution de chacune des espèces chargées i présentes dans la solution et s'exprime par la loi de Kohlrausch, équation 1 :

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = \sum_i |z_i| c_i \mu_i \quad [1]$$

où σ_i , z_i , c_i et μ_i sont respectivement la contribution de l'espèce i à la conductivité ionique, le nombre de charge porté par l'ion i , sa concentration dans la solution et sa mobilité. Il est parfois plus pratique d'utiliser la conductivité ionique molaire Λ pour comparer les électrolytes, c'est le rapport entre la conductivité de la solution et sa concentration ($\Lambda = \sigma/c$).

La valeur de la conductivité ionique est généralement la première des caractéristiques d'un électrolyte, mais elle reflète la mobilité de tous les ions présents dans la solution sans faire de distinction entre les différentes espèces chargées. Par exemple, dans le cas d'un électrolyte (solvant + sel LiA) contenant deux espèces monochargées, le cation Li^+ et un anion A^- :

$$\Lambda = \lambda_{\text{Li}^+} + \lambda_{\text{A}^-} \quad [2]$$

où λ_{Li^+} et λ_{A^-} sont respectivement les conductivités molaires ioniques du cation et de l'anion dans l'électrolyte.

Dans le cas des électrolytes conçus pour des batteries au lithium, il faut chercher à améliorer la contribution spécifique des ions lithium Li^+ . L'idéal serait même probablement d'obtenir un matériau dans lequel la seule contribution à la conductivité ionique soit associée à celle du cation Li^+ . Cette condition peut par exemple être satisfaite lorsque l'anion est fixé sur un réseau de polymère (12,13). Déterminer la participation relative du cation Li^+ au mécanisme de conductivité ionique est donc une étape cruciale dans l'optimisation d'un électrolyte ; celle-ci s'exprime par le nombre de transport cationique, t_+ , qui se définit comme :

$$t_+ = \mu_+ / (\mu_+ + \mu_-) \quad [3]$$

où μ_i ($i = +$ ou $-$) représente la mobilité du cation ou de l'anion, respectivement. Cette valeur peut être déterminée par des méthodes électrochimiques moyennant l'utilisation de protocoles expérimentaux assez stricts (14). La mobilité est directement liée au coefficient de diffusion D_i par la relation d'Einstein-Smoluchowski $\mu_i = (z_i e) D_i / k_B T$ où e est la charge élémentaire, k_B la constante de Boltzmann, et T , la température absolue exprimée en K. Il est donc souvent plus aisé de déterminer un nombre de transport apparent t_+^{app} (noté aussi parfois T^+) à partir de la détermination des coefficients de diffusion. Dans le cas d'un électrolyte contenant des ions monochargés, il s'exprime comme :

$$t_+^{app} = D_{\text{Li}^+} / (D_{\text{Li}^+} + D_{\text{A}^-}) \quad [4]$$

où D_{Li^+} et D_{A^-} sont respectivement les coefficients

de diffusion du cation Li^+ et de l'anion du sel. Les coefficients d'autodiffusion peuvent être déterminés par des méthodes de radiotraceurs (15) ou, de façon encore plus générale, par des méthodes de résonance magnétique nucléaire (RMN) spécifiques qui seront développées dans le paragraphe suivant.

Une autre donnée fondamentale à la compréhension de la physico-chimie des milieux électrolytes est l'état de dissociation du sel. En effet, si le solvant n'est pas suffisamment dissociant, une proportion non négligeable du sel peut se trouver sous forme de paires d'ions ou d'agrégats ioniques qui généralement sont inefficaces dans le processus de conductivité ionique. Par exemple, pour le sel LiA , on pourra trouver les espèces Li^+ , A^- , $[\text{LiA}]_0$, Li_2A^- , Li_2A^+ etc. dans la solution (cf. Figure 2a). La relation de Nernst-Einstein permet de déterminer une conductivité ionique molaire théorique à partir de la mobilité des espèces en solution. Cette valeur est aussi souvent appelée Λ^{NMR} car les coefficients de diffusion sont le plus souvent déterminés par RMN :

$$\Lambda^{\text{NMR}} = \sum \lambda_i^{\text{NMR}} \text{ avec } \lambda_i^{\text{NMR}} = F |z_i| \mu_i = |z_i|^2 D_i F^2 / RT \quad [5]$$

(où z_i , μ_i , D_i , T , F et R sont respectivement le nombre de charge porté par l'ion i , sa mobilité, son coefficient de diffusion, la température absolue, les constantes de Faraday et celle des gaz parfaits). Le degré de dissociation représente la proportion d'espèces monochargées (transportant le courant) par rapport à toutes les espèces dans la solution et peut se quantifier par le taux de dissociation ($\%_{\text{dissoc}}$) ou son inverse, le nombre de Haven H_R , dont les définitions sont :

$$\%_{\text{dissoc}} = \Lambda / \Lambda^{\text{NMR}} \times 100 \quad H_R = \Lambda^{\text{NMR}} / \Lambda \quad [6]$$

Outre la détermination de ces valeurs macroscopiques, certaines techniques permettent de visualiser directement l'état de solvation des ions et la formation des paires d'ions (3). Parmi celles-ci, le potentiel des spectroscopies infrarouge et Raman (3) est bien établi. La détermination des interactions de proximité par RMN (via les couplages dipolaires) est également une méthode très efficace comme nous le montrerons dans la suite de cet article.

IV - La RMN : un jeu d'interactions pour caractériser structure & dynamique

La RMN mesure les interactions entre les spins nucléaires portés par les noyaux et un champ magnétique. Le formalisme et les aspects théoriques de cette spectroscopie sont évidemment hors du cadre de cet article et le lecteur intéressé pourra se référer au livre de M. Levitt (16). On retiendra juste que la spectroscopie RMN permet l'accès à des informations qui sont i) la densité locale de spins nucléaires, le

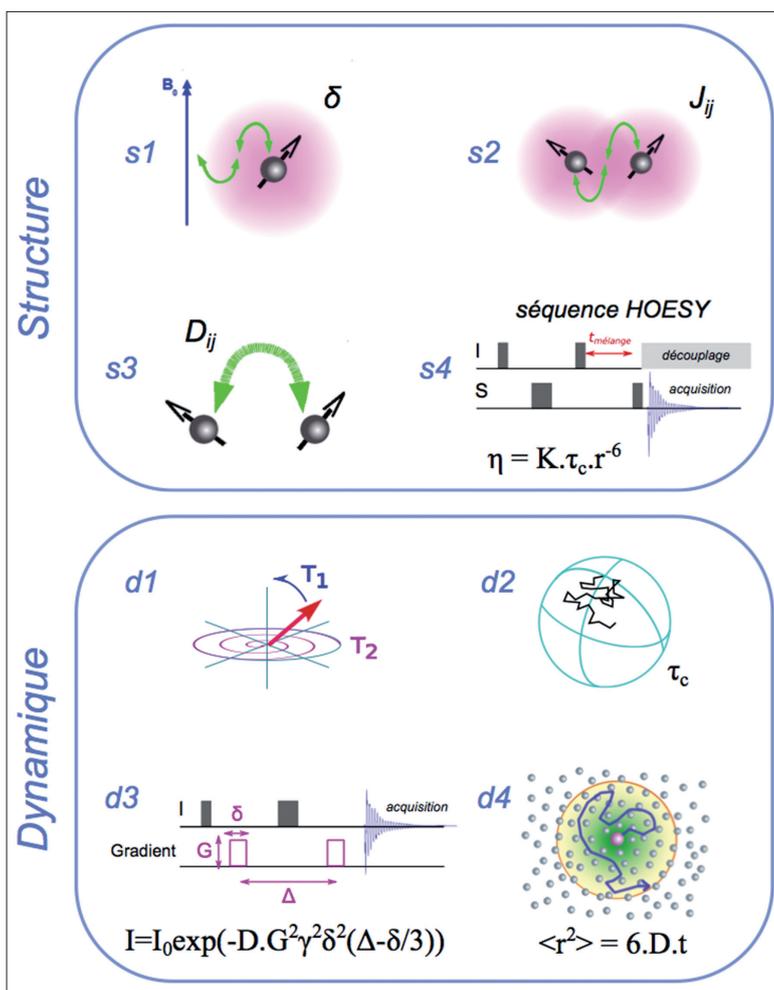


Figure 3

RMN pour la physique des milieux mous - aspect structuraux & dynamiques. - s1 : déplacement chimique (interactions avec le cortège électronique) ; s2 : couplage scalaire (via les électrons de valence) ; s3 : couplage dipolaire (proximité des cortèges électroniques) ; s4 : mesure des couplages dipolaires hétéronucléaires par séquence HOESY (η : rendement de l'effet, K : facteur d'efficacité, τ_c : temps de réorientation moléculaire pour 1 radian, r : distance entre les deux spins).

- d1 : temps de relaxation T_1 et T_2 correspondent au temps de réorientation nucléaire ; d2 : les temps de relaxation permettent d'accéder aux temps de réorientation moléculaire ; d3 : séquence de mesure du coefficient d'autodiffusion D par séquence d'écho et gradients de champs pulsés (G : gradient de champ, γ : rapport gyromagnétique du noyau considéré, δ : durée du gradient de champ, Δ : temps de diffusion) ; d4 : le libre parcours moyen sondé dépend du temps de diffusion (dans ce cas, $t = \Delta$).

déplacement chimique (δ), les couplages scalaires (J_{ij}), dipolaires (D_{ij}) ou quadripolaires ($\Delta\nu Q_i$) ; ii) les temps de relaxation nucléaire (T_1 , T_2 ...) ; iii) les coefficients d'autodiffusion (D). Ces interactions permettent d'avoir des informations structurales et/ou dynamiques sur de larges échelles de temps (de quelques dizaines de ps jusqu'aux heures) ou d'espace, typiquement de l'atome (\AA) jusqu'aux objets de taille macroscopique (cm), selon les techniques employées et les interactions mesurées. La Figure 3 rappelle schématiquement l'origine de ces interactions.

Historiquement, l'adéquation de ces mesurables à la description physicochimique des milieux électrolytes a été rapidement reconnue. La présence de nombreux noyaux observables dans les électrolytes aqueux (^1H , ^2H , ^{14}N , ^{17}O , ^{19}F , etc.) a permis d'étudier la composition, la géométrie et la dynamique de la sphère d'hydratation des ions ou encore la mise en jeu de liaisons hydrogène dès la fin des années 1960 (17). Par la suite, l'évolution des techniques RMN a également rendu possible la détermination plus systématique des coefficients de diffusion par RMN à gradients de champ (18), puis la détermination directe des interactions de paires entre un ion et les molécules de solvant ou entre deux ions par les mesures d'effet Overhauser (mesures HOESY – *Heteronuclear Overhauser Spectroscopy*) (19). Le principe de ces deux méthodes est rappelé dans la Figure 3. La combinaison récente de ces mesures conduit à une description structurale et dynamique des espèces et des complexes associatifs en solution (20, 21). Cette méthodologie a également été utilisée pour les électrolytes pour batteries au lithium à base de polymère (22,23) ou de liquide ionique (24,25). Dans la suite de cet article, nous montrerons au travers de quelques exemples tirés de nos travaux récents que l'utilisation de ces techniques RMN donne des outils efficaces pour décrire et comprendre les propriétés de nouveaux électrolytes pour les batteries au lithium.

l'interface lithium/électrolyte (ou électrode positive/électrolyte) et former des couches protectives interfaciales qui favorisent la stabilité électrochimique au cours du cyclage. C'est la raison pour laquelle plusieurs solvants peuvent être mélangés, pour moduler conductivité et stabilité électrochimique aux interfaces. C'est le cas des électrolytes obtenus par dissolution d'un sel (ici LiPF_6) dans un mélange d'éthylène carbonate (EC) et de diméthyl carbonate (DMC) qui sont considérés comme des systèmes performants dans les batteries lithium-ion. L'avantage de la mesure des coefficients d'autodiffusion par RMN à gradients de champ est sa sélectivité qui permet d'obtenir des informations sur chacun des éléments constitutifs du mélange. La Figure 4 présente les résultats des mesures des coefficients de diffusion ^1H , ^7Li et ^{19}F pour un tel électrolyte, dans une représentation de type «DOSY» (*Diffusion Ordered Spectroscopy*). L'expérience ^1H fait apparaître deux signaux qui ont des déplacements chimiques et des coefficients de diffusion différents. Les déplacements chimiques permettent d'identifier les deux molécules, et un coefficient de diffusion relativement plus élevé est mesuré pour le DMC alors que ces deux molécules ont des masses relativement identiques. Le coefficient de diffusion mesuré pour le cation Li^+ est le plus faible. Ceci indique que son rayon hydrodynamique est le plus élevé alors que le rayon ionique du cation Li^+ est bien plus faible que celui des molécules de solvant ($\sim 0,8 \text{ \AA}$ vs. $\sim 2,5 \text{ \AA}$). Ceci suggère la présence de couches de solvation autour du Li^+ qui migrent avec l'ion et/ou la présence de paires d'ions ou d'agrégats ioniques dans la solution. Le spectre ^{19}F de l'anion PF_6^- présente quant à lui, deux signaux (un doublet) dont l'origine est le couplage avec l'atome de phosphore ($J_{\text{P-F}} \approx 750 \text{ Hz}$). Le coefficient de diffusion de cet anion est un peu plus faible que celui du solvant, alors que l'anion PF_6^- a un rayon hydrodynamique ($\sim 2,3 \text{ \AA}$) du même ordre de grandeur que celui des molécules de solvant. Ceci suggère donc également la présence de paires

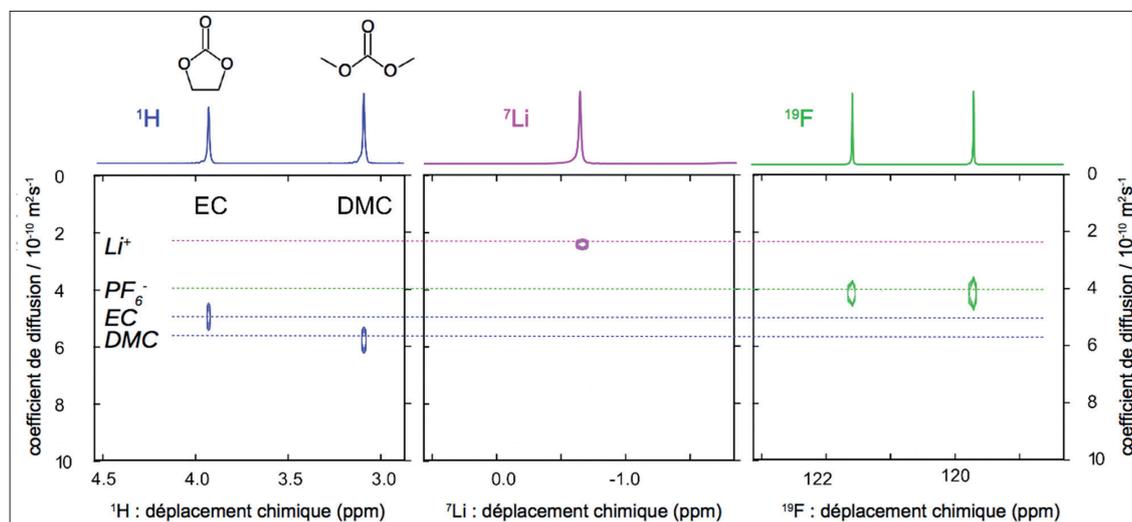
V - Mesure des coefficients de diffusion par RMN à gradients de champ

1. Sel dans un solvant liquide

Pour concevoir un électrolyte performant dans une batterie, les seules propriétés de transport ne sont pas suffisantes, il faut par exemple aussi tenir compte de la réactivité chimique des électrolytes aux interfaces des électrodes. Les électrochimistes ont montré que le solvant pouvait réagir à

Figure 4

Électrolyte EC/DMC + LiPF_6 (1M): coefficients d'autodiffusion mesurés à 27°C pour le solvant, le cation Li^+ et l'anion TFSI par RMN à gradients de champ (^1H , ^7Li et ^{19}F respectivement). Représentation de type DOSY (*Diffusion Ordered Spectroscopy*): il s'agit d'une carte «pseudo-2D», où l'axe des abscisses représente la dimension spectrale classique des spectres RMN, et l'axe des ordonnées les coefficients de diffusion.



d'ions et/ou une solvation modérée de l'anion. La solvation préférentielle du cation Li^+ par EC plutôt que par DMC suggérée par la différence des coefficients de diffusion des deux solvants a été récemment confirmée par l'analyse des déplacements chimiques ^{13}C et ^{17}O (26, 27). Dans ce solvant, le nombre de transport cationique est faible, de l'ordre de 0,33.

En changeant la nature du sel de lithium [BF_4^- - tétrafluoroborate ; CF_3SO_3^- - triflate ; $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ - bis(trifluorométhane)sulfonimide (TFSI)] et la composition du solvant (carbonate pur ou en mélange), il est possible d'optimiser le nombre de transport qui peut approcher 0,5 dans le cas du TFSI avec un taux de dissociation de 0,6.

2. Mécanismes de conductivité dans des «molécules à blocs»

Il s'avère que si le poly(oxyéthylène) (POE) est le premier polymère proposé comme électrolyte dans des batteries LiMPO dès les années 1970, il reste toujours le meilleur candidat jusqu'à nos jours. Il présente toutefois des défauts inhérents à sa structure. On pourra citer en particulier, i) le fort pouvoir complexant des groupes éther ; ii) la structure de la chaîne macromoléculaire lui permettant d'adopter une conformation cryptant les cations Li^+ par (généralement) cinq atomes d'oxygène voisins (structure proche de celle des éthers couronne). L'organisation de cette sphère de coordination restreint fortement la mobilité du cation Li^+ qui ne peut migrer que par des mécanismes concertés de rupture et de recombinaison de la sphère de coordination liés à la mobilité segmentale du polymère (3). La tendance à la cristallisation du POE est un frein important à ces mécanismes. C'est pourquoi dans ces électrolytes, l'anion est généralement beaucoup plus faiblement solvaté et donc beaucoup plus mobile que le cation Li^+ . Dans ce cadre, nous avons étudié des matériaux dans lesquels les fragments de POE sont suffisamment courts pour que la sphère de coordination du lithium ne puisse être satisfaite. Il s'agit de deux petits oligomères à bloc POE-aromatique : pour l'un, une chaîne de 13 fragments oxyéthylène (EO_{13}) est liée à deux fragments aromatiques terminaux, alors que pour l'autre, le fragment aromatique est entouré de deux chaînons triéthylèneoxyde (2-EO_3). Ces deux milieux peuvent dissoudre des quantités importantes de sels de lithium et la conductivité ionique de ces milieux a été étudiée. Ils présentent également des propriétés mésomorphes dont la discussion est hors du cadre de cet article (28). Les mécanismes de mobilité ont été étudiés par RMN dans l'état isotrope à 142°C et la Figure 5 présente les résultats des mesures de diffusion par gradients de champ i.e. la variation de l'intensité du signal RMN en fonction de la fonction de diffusion ($G^2 \gamma^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$).

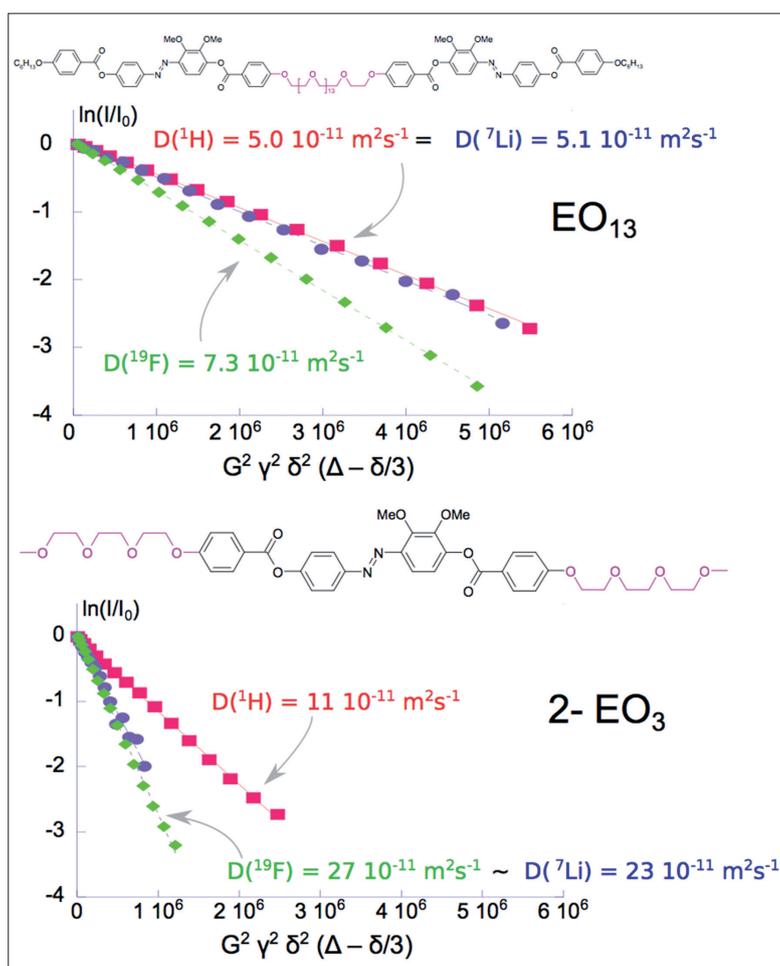


Figure 5
Électrolyte à blocs POE-aromatique + $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$: détermination des coefficients d'autodiffusion mesurés à 142°C pour le solvant, le cation Li^+ et l'anion TFSI par RMN à gradients de champ (^1H , ^7Li et ^{19}F respectivement). Pour les deux mélanges, $[\text{LiTFSI}]/[\text{solvant}] = 0.2$; la fraction de EO dans les deux composés étant proche, $[\text{O}]/[\text{LiTFSI}]$ est égal à 45:1 pour (EO_{13}) et 40:1 pour 2-EO_3 . Les conductivités ioniques de ces composés ont été mesurées à 50°C , $\sigma(\text{EO}_{13}) = 3.3 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ et $\sigma(2\text{-EO}_3) = 16 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. D'après [28].

Globalement, les coefficients de diffusion mesurés dans EO_{13} sont nettement plus faibles que ceux mesurés dans 2-EO_3 , ce qui reflète la viscosité plus importante de cet électrolyte et explique les différences de conductivité ionique dans ces deux électrolytes. Une information plus sensible sur le mécanisme de transport des ions est obtenue en comparant les coefficients de diffusion des différents partenaires. Dans le cas de EO_{13} , le cation et le solvant diffusent de façon identique, alors que l'anion se déplace plus vite, alors que dans 2-EO_3 le cation et l'anion migrent pratiquement à la même vitesse et beaucoup plus rapidement que la molécule de solvant. Le premier cas est finalement représentatif de ce qui se passe pour une solution de sel dans le POE, dans laquelle le cation est fortement crypté dans un environnement EO_5 . Par contre, dans le second système, les trois atomes d'oxygène des groupes éther d'une chaîne EO_3 ne sont pas suffisants pour complexer un cation Li^+ . Dans ce cas, il semble que le cation préfère

s'associer sous forme de paires d'ions plutôt que de former un site de complexation stabilisé par plusieurs segments EO_3 . Cette paire d'ion se déplace bien plus rapidement que le solvant, ce qui suggère qu'elle est peu solvatée. Malgré cela, ce matériau présente un niveau de conductivité ionique élevé, suggérant que cette paire d'ion est relativement labile et que sa durée de vie est suffisamment courte.

VI - Détermination des corrélations de paires par expérience de type HOESY

1. Sphère de coordination des ions : sites de solvatation et/ou paires d'ions

Les quelques exemples précédents ont montré que la comparaison des coefficients de diffusion du cation, de l'anion et du solvant permet de suggérer des corrélations entre les différents composants d'un électrolyte en terme d'association entre espèces ou des motifs de complexation. Toutefois, il ne s'agit que d'une approche liée à la dynamique translationnelle des espèces : des coefficients d'autodiffusion identiques pour un cation et un anion signifient uniquement que leurs rayons hydrodynamiques apparents sont identiques, et cette condition n'implique en rien que ces espèces se déplacent ensemble sous forme d'une paire

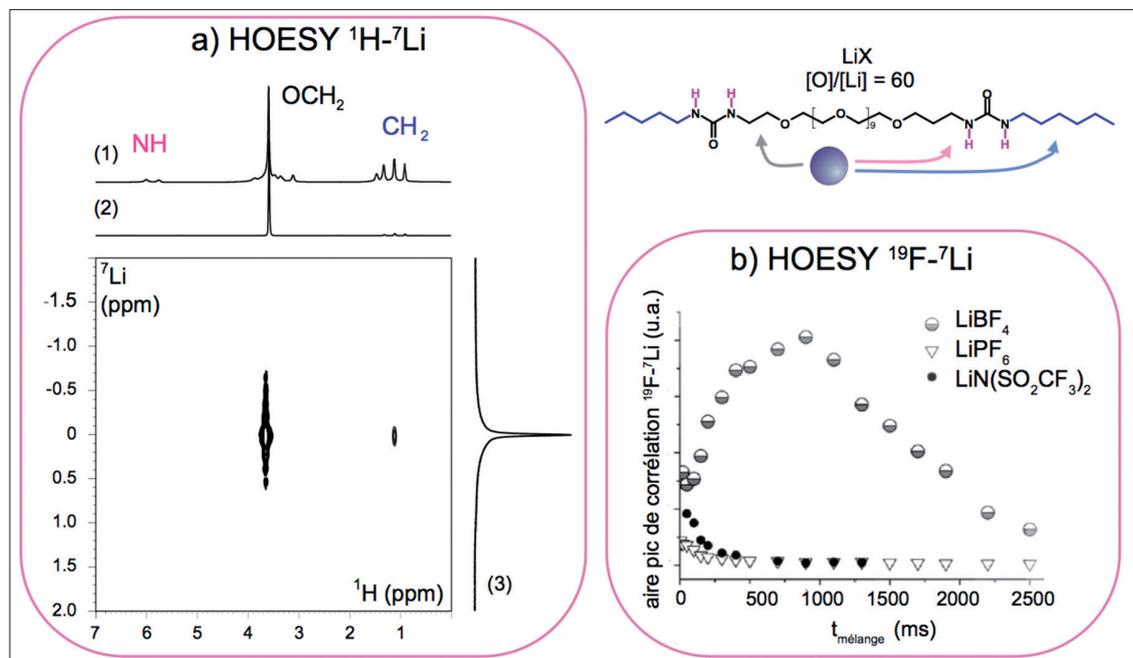
d'ions. Lorsque ces mesures de transport sont combinées à des valeurs de conductivité ionique, la détermination du $\%_{\text{dissoc}}$ amène évidemment des éléments de réflexion supplémentaires, en particulier un $\%_{\text{dissoc}}$ très faible suggèrera la présence de paires d'ions très stables.

La RMN apporte également des solutions pour mettre en évidence directement la présence de paires d'ions, via l'utilisation des couplages dipolaires. Ceux-ci peuvent être mesurés directement à l'état solide ou en milieu anisotrope par des expériences de type REDOR (29), mais ces couplages sont moyennés à zéro dans le cas de systèmes dans lesquels la réorientation moléculaire est trop rapide, comme dans les liquides. Toutefois, dans ce cas, une partie de cette information peut être obtenue par mesure de l'effet Overhauser, lequel met en jeu des mécanismes de relaxation croisée. Il s'agit des mesures de type NOESY dans le cas de couplages homonucléaires et HOESY dans le cas des couplages entre deux noyaux différents.

La Figure 6a présente le spectre bidimensionnel (2D) HOESY ^1H - ^7Li obtenu pour le sel LiBF_4 dissous dans un oligomère formé d'un bloc de POE (EO_9) lié à deux chaînes aliphatiques (C_6H_{13}) via des ponts urée. Cette mesure met en évidence la proximité des cations Li^+ de préférence avec les segments EO du copolymère (tâche de corrélation la plus intense). Ceci montre que les cations sont bien évidemment solvatés préférentiellement par les oxygènes de type éther des segments EO. On peut également noter des corrélations avec les segments aliphatiques qui

Figure 6

Electrolyte oligomère à blocs (EO)₉-aliphatique + sel de lithium Li^+A^- . a) $\text{A}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$: Expérience HOESY ^7Li - ^1H mettant en évidence la solvatation des cations Li^+ par le segment POE. Le spectre (1) est le spectre ^1H 'classique', le spectre (2) est la projection de la mesure HOESY. Le spectre (3) est le spectre ^7Li . b) expérience HOESY ^7Li - ^{19}F , courbes de transfert de polarisation pour les sels $\text{A}^- = \text{BF}_4^-$, PF_6^- et $^-\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$. Ces courbes mettent en évidence la présence de paires d'ions uniquement dans le cas du tétrafluoroborate. D'après (23).



indiquent la proximité entre les cations et les chaînes alkyles : même si ces maillons ne sont certainement pas de bons centres pour la solvataion, ils restent proches des cations, compte tenu des contraintes topologiques dans l'oligomère à blocs. Ces études permettent donc de déterminer qualitativement les sites de complexation dans un milieu «hétérogène». Une information plus quantitative peut être obtenue en suivant la cinétique du transfert de polarisation, cela consiste à mesurer l'évolution de l'intensité du signal Overhauser en fonction du temps de mélange, c'est à dire le temps laissé au transfert. La Figure 6b présente ces courbes dans le cas de corrélations entre le cation et l'anion, via la mesure de l'effet HOESY $^7\text{Li}-^{19}\text{F}$ pour trois sels dissous dans cette matrice, LiBF_4 , LiPF_6 et $\text{Li}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)$ (abbrev. LiTFSI). Seul, l'électrolyte contenant du LiBF_4 présente une courbe « en cloche » caractéristique d'un véritable effet Overhauser qui indique une corrélation de paires de géométrie définie : les deux noyaux sont séparés par une distance définie pendant une durée de vie suffisante pour que le transfert de polarisation puisse avoir lieu. A l'inverse, les sels de PF_6^- et de TFSI ne présentent pas d'effet Overhauser. Cela indique que seul dans le cas de LiBF_4 le sel bien que dissout reste sous forme de paires d'ions $\text{Li}^+\dots\text{BF}_4^-$ (ou d'agrégats plus gros) dans ce solvant. Cela peut s'expliquer par le fait que Li^+ est un cation dur, BF_4^- est un anion dur avec une forte densité de charge, alors que PF_6^- est un gros anion mou, polarisable et avec une faible densité de charge. Cet effet est également celui qui prévaut dans le cas de TFSI, dans lequel la charge est fortement délocalisée. La RMN apporte donc une information géométrique qualitative sur la formation de paires d'ions dans un électrolyte. Nous cherchons maintenant à rendre cette information plus quantitative pour déterminer la fraction de paires d'ions, leur géométrie, et confronter ces valeurs aux taux de dissociation obtenus à partir de données dynamiques.

2. Structure des électrolytes à base de liquides ioniques : paires d'ions et nanostructuration

Depuis quelques années, des travaux de plus en plus nombreux suggèrent que des électrolytes à base de liquide ionique pourraient fournir des

alternatives aux électrolytes liquides ou polymères (9). En effet, les liquides ioniques aussi appelés sels fondus à température ambiante sont des milieux fluides de densité de charge élevée (jusqu'à 8 mol.L^{-1}) dont découle des propriétés spécifiques qui peuvent être modulées facilement : pression de vapeur quasi-nulle, stabilités thermique et électrochimique étendues, viscosité ajustable, conductivité ionique importante ... Les cations de ces systèmes sont souvent des ammoniums linéaires cycliques, aliphatiques saturés ou insaturés et les anions des halogénures ou des ions organiques, fluorés ou perfluorés.

Les propriétés des liquides ioniques proviennent de la proximité spatiale de ces fragments aux propriétés antagonistes : c'est une situation un peu similaire à celle des copolymères dans lesquels deux entités incompatibles sont chimiquement liées pour les obliger à cohabiter plutôt que démixer. Le choix de la structure du cation et de l'anion permet de jouer sur leur balance «hydrophile/hydrophobe» et également de moduler leurs propriétés pour y dissoudre des substances aussi différentes que des composés organiques polaires, apolaires ou des bio(macro)molécules ou des sels. La dissolution d'un sel de lithium adapté permet donc d'obtenir des électrolytes pour batterie au lithium possédant des performances intéressantes. Dans ce cadre, il est possible de caractériser le transport ionique au sein d'électrolytes obtenus par dissolution de LiTFSI dans des liquides ioniques de la famille des triméthyl alkyl ammonium TFSI [$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{R}$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$] (25). Les coefficients de diffusion sont alors mesurés dans les liquides ioniques purs, et après ajout de sel de lithium. Les valeurs présentées dans le tableau 1 mettent en évidence les caractéristiques du transport dans ces électrolytes. Les coefficients de diffusion du cation ammonium et de l'anion sont sensiblement identiques dans les liquides ioniques mais ils diminuent lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. Ces variations sont également corrélées à une augmentation de la viscosité dont l'origine s'explique par une réduction de mobilité conformationnelle avec la diminution de la symétrie du cation comme cela a été montré sur de nombreux composés de cette famille (25). Dans ces liquides ionique, le nombre de transport est proche de 0,5 et le taux de dissociation de

Tableau 1

Propriétés de transport de liquides ioniques alkylammoniums-TFSI ; influence de l'ajout de sel de lithium. Résultats obtenus à 110°C d'après (25).

électrolyte	$D_{\text{C}^+} / 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$D_{\text{Li}^+} / 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$D_{\text{A}^-} / 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	T^+	$\Lambda_{\text{imp}} / \text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$	$\Lambda_{\text{imp}} / \Lambda_{\text{NMR}}$
N_{1114} TFSI	2,49		2,31	0,52	6,2	0,44
N_{1114} TFSI + 0,75M LiTFSI	1,76	1,16	1,58	0,51	3,1	0,32
N_{1116} TFSI	2,08		2,11	0,5	4,8	0,39
N_{1116} TFSI + 0,75M LiTFSI	1,62	1,05	1,41	0,51	2,6	0,31

l'ordre de 0,4. Quand des sels de lithium sont dissous dans ces systèmes, les coefficients de diffusion de l'ammonium et de l'anion diminuent de façon similaire, reflétant une augmentation de la viscosité qui a été également mesurée.

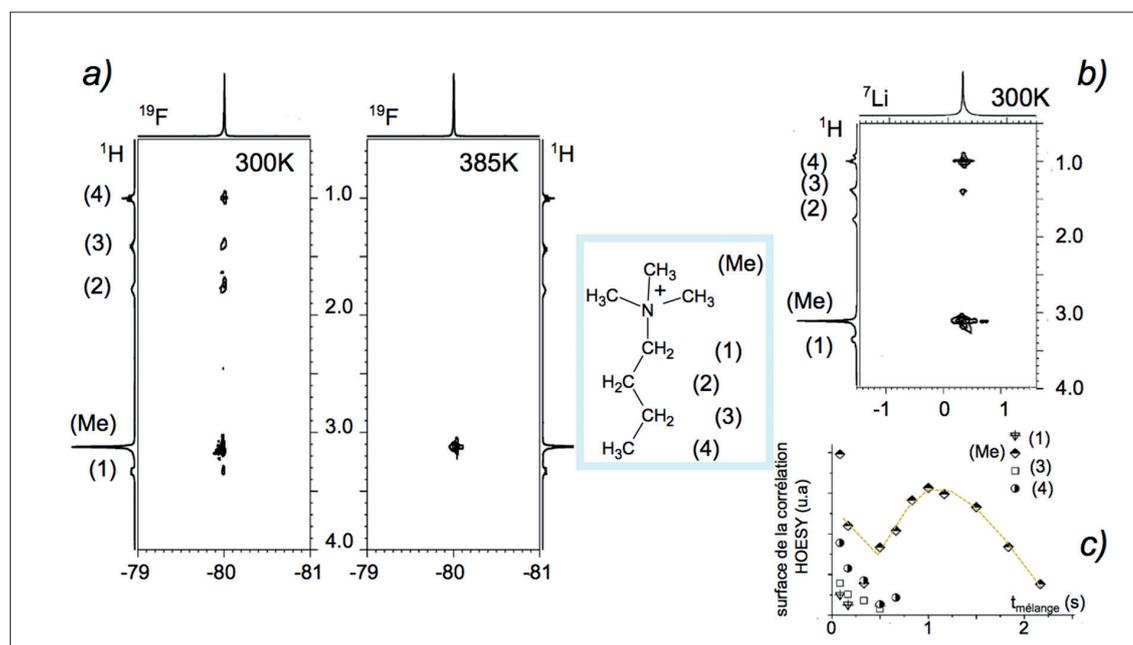
Les coefficients de diffusion des cations Li^+ sont beaucoup plus faibles que ceux du solvant liquide ionique, ce qui suggère un rayon hydrodynamique élevé correspondant à une forte solvation des cations, comme cela se produit dans les solvants classiques (*cf. supra*). Dans le même temps, les conductivités ioniques et les taux de dissociation diminuent fortement avec l'ajout de lithium suggérant ainsi une augmentation de l'association entre les ions. Ces phénomènes d'association peuvent être confirmés par la détermination de corrélations de paires mesurées par effet Overhauser.

Sur la Figure 7a sont présentés les résultats obtenus pour une expérience HOESY ^{19}F - ^1H permettant de mesurer des corrélations entre le cation ammonium et l'anion TFSI. À température ambiante, des corrélations sont mesurées entre l'anion et tous les sites du cation, la corrélation la plus intense étant observée avec les groupes méthyles liés à l'azote, centre de la charge positive. Lorsque ce composé est chauffé au-dessus de 100°C , seule cette corrélation subsiste ce qui permet d'affirmer que l'association cation-anion est très forte (*i.e.* les paires d'ions sont très stables). En parallèle, des paires d'ions très stables ont été mesurées entre le cation Li^+ et l'anion TFSI par expériences HOESY ^7Li - ^{19}F (non

présenté ici). La Figure 7b présente les résultats d'une expérience HOESY ^7Li - ^1H permettant de mettre en évidence des corrélations de paires entre les cations ammonium et lithium. Sur la carte 2D on observe des corrélations entre le cation Li^+ , les sites méthyles et les groupes alkyles de bout de chaîne de l'ammonium. Toutefois, dans le cas des expériences HOESY avec un noyau quadripolaire, des 'artefacts' ont été mis en évidence (23), et les «vraies» corrélations Overhauser ne sont généralement mises en évidence que par l'enregistrement de la courbe de transfert de polarisation. Ces résultats sont présentés sur la Figure 7c, et montrent de façon non ambiguë que la seule vraie corrélation HOESY s'établit entre le cation Li^+ et les sites méthyles, les plus proches du centre chargé positivement. Ce résultat est évidemment à priori surprenant : les sites chargés positivement sont au plus proche ! En fait, il faut aussi se rappeler qu'en face de chaque charge positive se trouve une charge négative et que des paires d'ions cation-anion sont bien définies. Ces résultats suggèrent clairement l'existence de domaines ioniques bien organisés dans les électrolytes liquide ionique et une nanostructuration importante avec démixion locale entre les domaines ioniques et les chaînes apolaires. Ce résultat est en accord avec des descriptions structurales issues des mesures de diffusion de rayonnement X et les simulations numériques. Ces agrégats ioniques sont si stables qu'ils persistent (au moins partiellement) quand un solvant polaire est ajouté à ces électrolytes (30). Cette nanoségrégation est renforcée par

Figure 7

Électrolyte liquide ionique butyltriméthylammonium + sel de lithium Li^+A^- : a) Expérience HOESY ^{19}F - ^1H enregistrées à 300K et 385K mettant en évidence la formation de paires d'ions très stables b) expérience HOESY ^7Li - ^1H et c) courbe de transfert de polarisation mettant en évidence une corrélation de paires entre le cation Li^+ et les CH_3 de l'ammonium. Ces résultats suggèrent la nanoségrégation des domaines ioniques et aliphatiques dans ces électrolytes. D'après (25).



l'augmentation de la fraction saline ou de la fraction apolaire, et peut conduire à une démixtion totale entre ces domaines. L'organisation nanométrique peut même aller jusqu'à la formation de phases thermotropes lamellaires smectiques (31).

VII - Et le Futur ?

L'amélioration des propriétés des batteries passe indéniablement par une optimisation des propriétés des électrolytes. Dans cet article, nous avons cherché à montrer que des techniques RMN spécifiques permettent de mieux appréhender la structure et la dynamique dans ces milieux complexes. Outre les quelques expériences que nous avons décrit dans cet article, la RMN permet également de connaître la structure des matériaux électrolytes (32) ou la dynamique segmentale des polymères utilisés comme solvants (33). La RMN électrophorétique (34) permet quant à elle d'étudier l'évolution de la mobilité des différentes espèces sous l'influence d'un champ électrique. Toutefois, la « vraie vie » d'un électrolyte ne s'arrête pas à la réalisation de matériaux présentant la meilleure conductivité ionique associée au meilleur nombre de transport cationique. En effet, ces matériaux doivent être compatibles avec les matériaux des électrodes et posséder une stabilité chimique élevée. De nombreuses méthodes (électrochimie, microscopie, diffraction des rayons

X, spectroscopie IR ...) ont été développées ces dernières années pour amener des éléments de réponse à ces questions, et le *nec plus ultra* étant certainement les études *in-situ* ou *in operando*. Très récemment, de nouvelles approches RMN ont été développées dans ce sens (35). Parmi celles-ci, il faudra certainement compter sur celles qui permettent de suivre précisément la formation de dendrites de lithium et de couches passivantes aux interfaces (36). Des techniques d'imagerie RMN ont été adaptées pour séparer les contributions des électrodes et de l'électrolyte (37) et de suivre les propriétés d'une batterie en fonctionnement (38, 39).

VIII - Remerciements

Les résultats RMN présentés dans cet article ont été essentiellement obtenus à l'ICMMO, équipe RMN de l'Université Paris-Sud que nous tenons à remercier. Ils correspondent à des études menées dans le cadre de multiples collaborations scientifiques. En particulier, nous tenons à remercier les Drs Cristina Iojoiu et Jean-Yves Sanchez du LEPMI à Grenoble, le Dr. Frédéric Roussel de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je tiens également à remercier le CNRS pour son soutien financier récurrent à la recherche fondamentale et le Dr. Philippe Lesot pour une relecture constructive de ce manuscrit.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) WINTER M., BRODD, R.J. What are batteries, fuel cells and supercapacitors, *Chem. Rev.*, 2004, 104, 4245-4269.
- (2) MURATA K., IZUCHI S., YOSHIHISA Y. An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries, *Electrochim. Acta*, 2000, 45, 1501-1508.
- (3) GRAY F.M. «Polymer Electrolytes», RSC Materials Monograph, Eds. RSC, Cambridge UK, 1997.
- (4) TARASCON J.-M., ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, 2001, 414, 359-367.
- (5) XU K. Nonaqueous liquid electrolytes for Lithium-based rechargeable batteries *Chem. Rev.*, 2004, 104, 4303-4318.
- (6) a) FENTON D. E., PARKER J. M., WRIGHT P. V., Complexes of alkali-metal ions with poly(ethylene oxide) *Polymer*, 1973, 14, 589-589. b) ARMAND M., Polymers with ionic conductivity, *Adv. Mater.*, 1990, 2, 278-286. c) MEYER W. H., Polymer electrolytes for lithium-ion batteries, *Adv. Mater.*, 1998, 10, 439-448.
- (7) ARMAND M., CHABAGNO J.-M. DUCLOT M. Poly-ethers as solid electrolytes, Second International Meeting on Solid Electrolytes, St. Andrews, Scotland, Extended Abstracts, 1978.
- (8) TARASCON, J.-M., GOZDZ A. S., SCHMUTZ C., SHOKOOKI F., WARREN P. C. Performance of Bellcore's plastic rechargeable Lithium-ion batteries, *Solid State Ionics* 1996, 86-88, 49-54.
- (9) a) GALINSKI, M., LEWANDOWSKI, A., STEPNIAK I., Ionic liquids as electrolytes, *Electrochim. Acta*, 2006, 51, 5567-5580. b) ARMAND M., ENDRES F., MACFARLANE D. R., OHNO H., SCROSATI B., Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future, *Nature Mater.*, 2009, 8, 621-629.
- (10) BARTHEL, J.M.G., KRIENZE H., KUNZ W., «Physical Chemistry of Electrolyte Solutions Modern Aspects», *Topics in Physical Chemistry* – Vol 5, NY, Eds. Springer, 1998.
- (11) GERSCHEL, A. «Liaisons intermoléculaires : Les forces en jeu dans la matière condensée», EDP Sciences, 2000.
- (12) BOUCHET R., MARIA S., MEZIANE R., ABOULAICH A., LIENFA L., BONNET J.-P., PHAN T. N.T., BERTIN D., GIGMES D., DEVAUX D., DENOYEL R., ARMAND M., Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries, *Nature Mater.*, 2013 12, 452-457.
- (13) YE Y.-S., RICK J., HWANG B.-J., Ionic liquid polymer electrolytes, *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 2719-2743.
- (14) EVANS J., VINCENT C.A., BRUCE P.G., Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes, *Polymer*, 1987, 28, 2324-2328.
- (15) STOLWIJK, N. A., OBEIDI Sh., Radiotracer diffusion and ionic conductivity in a PEO-Nal polymer electrolyte, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93, 125901-125904.
- (16) LEVITT, M.H., «Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance», Eds. Wiley-Blackwell, 2008.
- (17) DEVERELL, C., Chapter 4 Nuclear magnetic resonance studies of electrolyte solutions, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 1969, 4, 235-334.
- (18) STILBS, P., Fourier transform pulsed-gradient spin-echo studies of molecular diffusion, *P. Stilbs, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 1987, 19, 1-45.

- (19) MO, H., POCHAPSKY, T.C., Intermolecular interactions characterized by nuclear Overhauser effects, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 1997, 30, 1-38.
- (20) BRAND T., CABRITA, E. J., BERGER, S., Intermolecular interaction as investigated by NOE and diffusion studies, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 2005, 46, 159-196.
- (21) BAGNO A., RASTRELLI, F., SAIELLI, G., NMR techniques for the investigation of solvation phenomena and non-covalent interactions, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 2005, 47, 41-93.
- (22) JUDEINSTEIN P., REICHERT D., DEAZEVEDO, E.R., BONAGAMBA, Multi-scale description of ionic conductivity mechanisms in polymer electrolytes, *Acta Chim. Slov.*, 2005, 52, 349-360.
- (23) JUDEINSTEIN P., BALTAZE J.-P., Probing ion coordination inside polymer electrolytes with multinuclear NMR correlations, *Solid State Ionics*, 2010, 181, 672-677.
- (24) MELE A., NOE experiments for ionic liquids: Tools and strategies, *Chimica Oggi / Chemistry Today*, 2010, 28, 48-55.
- (25) PHUNG LE, M.L., ALLOIN, F., STROBEL P., LEPRETRE, J.-C., PERES DEL VALLE, C., JUDEINSTEIN, P., Structure-properties relationships of new lithium electrolytes based on ionic liquid, *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114, 894-903.
- (26) YANG L., XIAO A., LUCHT B.L., Investigation of solvation in lithium ion battery electrolytes by NMR spectroscopy, *J. Molecular Liquids*, 2010, 154, 131-133.
- (27) BOGLE X., VAZQUEZ R., GREENBAUM S., Von WALD CRESCE A., XU K. Understanding Li⁺ solvent interaction in nonaqueous carbonate electrolytes with ¹⁷O NMR, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4, 1664-1668.
- (28) JUDEINSTEIN P., ROUSSEL F. Ionic conductivity of lithium salts/PEO-based liquid crystals mixtures: The effect of the molecular architecture on the conduction process, *Adv. Mater.*, 2005, 17, 723-727.
- (29) REICHERT D., PASCUI O., JUDEINSTEIN P., GULLION T. Determination of intermolecular distances in Solid-Polymer Electrolytes by ¹³C-⁷Li REDOR NMR, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 402, 43-47.
- (30) PHUNG LE M.L., COINTEAUX L., STROBEL P., LEPRETRE J.-C., JUDEINSTEIN P., ALLOIN F., Influence of solvent addition on the properties of ionic liquids, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 7712-7718.
- (31) JUDEINSTEIN P., HUET S., LESOT P., Multiscale NMR Investigation of mesogenic ionic-liquid electrolytes with strong anisotropic orientational and diffusional behaviour, *RSC Adv.*, 2013, 3, 16604-16611.
- (32) CHAKER J. A., SANTILLI C. V., PULCINELLI, S. H., DAHMOUCHE K., BRIOIS V., JUDEINSTEIN P. Multi-scale structural description of siloxane-PPO hybrid ionic conductors doped by sodium salts, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 744-757.
- (33) DeAZEVEDO E.R., REICHERT D., DAHMOUCHE K., JUDEINSTEIN P., BONAGAMBA T.J. Motional heterogeneities in siloxane/poly(ethylene glycol) ormolyte nanocomposites studied by ¹³C solid-state exchange NMR, *Chem. Mater.*, 2003, 15, 2070-2078.
- (34) KATAOKA H., SAITO Y., MIYAZAKI Y., DEKI S., Ionic mobilities of PVDF-based polymer gel electrolytes as studied by direct current NMR, *Solid State Ionics*, 2002, 152-153, 175-179.
- (35) BLANC F., LESKES M., Grey C.P. In Situ solid-state NMR spectroscopy of electrochemical cells: batteries, supercapacitors and fuel cells, *Acc. Chem. Res.*, 2013, 46, 1952-1963.
- (36) BHATTACHARYYA K., KEY B., CHEN H., BEST A.S., HOLLENKAMP A.F., GREY C.P., *Nature Materials*, 2010, 9, 504-510.
- (37) GIESCKE M., DVINSKIKH S.V., FURO I., Constant-time chemical-shift selective imaging, *J. Mag. Reson.*, 2013, 226, 19-21.
- (38) KLETT M., GIESCKE M., NYMAN A., HALLBERG F., WRELAND LINDSTRÖM R., LIHDBERGH G., FURO I., Quantifying Mass Transport during Polarization in a Li Ion Battery Electrolyte by in Situ ⁷Li NMR Imaging, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 4654-4657.
- (39) TANG J. A., DUGAR S., ZHONG G., DALAL N. S., ZHENG J. P., YANG Y., Fu R. Non-Destructive Monitoring of Charge-Discharge Cycles on Lithium Ion Batteries using ⁷Li Stray-Field Imaging, *Scientific Reports*, 2013, 3, 2596.