

THESE

Présentée à

L'U.F.R de physique de

L'UNIVERSITE LILLE 1, SCIENCES ET TECHNOLOGIES.

Pour Obtenir le grade de

DOCTEUR

Ecole doctorale : Sciences de la Matière du Rayonnement et de l'Environnement (S.M.R .E)

Spécialité : Molécules et Matière Condensée

Par **Alexandre ALLART**

***Etude des propriétés physiques et dynamiques d'électrolytes mésogènes
photosensibles***

Soutenance le 17/12/2012

Devant le jury d'examen composé de :

-Rapporteurs :	Patrick JUDEINSTEIN	Directeur de recherche CNRS (CEA Saclay)
	Kristiaan NEYTS	Professeur (Gent University)
-Examineurs :	Jean-Marc BUISINE	Professeur (Université Lille1)
	Claire MEYER	Maitre de conférences (Université de Picardie)
	Frederick ROUSSEL	Professeur (Université Lille1/ directeur de thèse)

2012

Remerciements

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de l'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaire du site de l'université Lille1. Je remercie Monsieur Jean-Marc Buisine, directeur du laboratoire, de m'y avoir accueilli.

J'aimerais exprimer mes plus vifs remerciements à Frederick Roussel qui a dirigé cette thèse. Il a toujours su se montrer disponible, confiant et me faire bénéficier de son expérience, de son soutien et de ses encouragements.

Merci à Messieurs Patrick Judeinstein et Kristiaan Neyts pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude en tant que rapporteurs. Je tiens également à remercier Madame Claire Meyer et Monsieur Jean-Marc Buisine pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Un grand merci à tous les membres de l'équipe dont l'aide, le soutien et les nombreux échanges enrichissants m'ont beaucoup apporté: Carole Gors, Mimoun Ismaili, Corine Binet, Joseph Jeanfils, Jean-François Brun, Jean-François Tahon, Mourad Boussoualem, Yahia Boussoualem, Marc Deleplace. Je remercie Roch Chan Yu King pour ses conseils durant ses visites au laboratoire et pour la synthèse de composés nécessaires à cette étude.

Je tiens à témoigner toute mon amitié à Christophe, Thomas, Julien, Peagnon, Baron, Pompe, Nounours et les autres compagnons des bottes des vaux, ainsi qu'à Jeff, Anthony, Sofyen et Olivier, les amis aux côtés desquels tous types de chemins ont été parcourus ces dernières années. Merci aussi à tous ceux qui ont rendu ces années de thèses agréables : Béni, Karel, Isa, Amélie, Ludo, Mathilde, Alex.

Je souhaite remercier tout particulièrement Emelyne qui a su me soutenir et me supporter au quotidien (surtout les derniers mois), mes beaux-parents qui ont traqué les fautes, ainsi que mes parents, mes frères et sœurs et les membres de ma famille qui ont toujours été présents.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	3
----------------------	----------

INTRODUCTION GENERALE	9
------------------------------	----------

CHAPITRE 1: ETAT DE L'ART.	1-13
-----------------------------------	-------------

1.1 BATTERIES ET ELECTROLYTES	1-14
--------------------------------------	-------------

1.1.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES BATTERIES LI-ION	1-14
---	------

1.1.2 QU'EST-CE QUE L'ELECTROLYTE	1-15
-----------------------------------	------

1.1.3 UN CAS SPECIFIQUE : LES GELS ELECTROLYTES	1-18
---	------

1.1.4 INTERFACE ELECTRODE/ELECTROLYTE	1-18
---------------------------------------	------

1.1.5 ELECTROLYTES ANISOTROPES.	1-20
---------------------------------	------

1.2 LES CRISTAUX LIQUIDES	1-21
----------------------------------	-------------

1.2.1 DEFINITION	1-21
------------------	------

1.2.1.1 Présentation	1-21
----------------------	------

1.2.1.2 Propriétés structurales des phases mésogènes	1-22
--	------

1.2.1.3 Organisation	1-22
----------------------	------

1.2.2 PROPRIETES PHYSIQUES DES CRISTAUX LIQUIDES	1-25
--	------

1.2.2.1 Biréfringence	1-25
-----------------------	------

1.2.2.2 Elasticité	1-26
--------------------	------

1.2.2.3 Ancrage	1-27
-----------------	------

1.2.2.4 Anisotropie diélectrique	1-28
----------------------------------	------

1.3 SPECTROSCOPIE DIELECTRIQUE	1-29
---------------------------------------	-------------

1.3.1 METHODE	1-29
---------------	------

1.3.1.1 Polarisation des matériaux diélectriques	1-31
--	------

1.3.1.2 Polarisation atomique et électronique	1-32
---	------

1.3.1.3 Polarisation dipolaire	1-32
--------------------------------	------

1.3.1.4 Polarisation due à la séparation de charges	1-32
---	------

1.3.1.5 Conductivité ionique	1-33
------------------------------	------

1.3.1.6 Polarisation et fréquence excitatrice	1-33
---	------

1.3.2 PROPRIETES DIELECTRIQUES DES CRISTAUX LIQUIDES	1-34
--	------

1.3.3 RELAXATION DIELECTRIQUE	1-36
-------------------------------	------

1.3.3.1 Interprétation des temps de relaxation	1-38
--	------

1.4 LE PHOTOCHROMISME	1-39
------------------------------	-------------

1.4.1 PRINCIPE	1-39
----------------	------

1.4.2 LES COMPOSES AZOÏQUES (AZOBENZENES)	1-40
---	------

1.4.3 MECANISME D'ISOMERISATION DES COMPOSES AZOÏQUES	1-41
---	------

CHAPITRE 2: MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	2-43
---	-------------

2.1 PRESENTATION DU COMPOSE ETUDIE	2-43
---	-------------

2.1.1 PRESENTATION DU COMPOSE	2-44
-------------------------------	------

SOMMAIRE

2.1.2	ÉLABORATION DES CELLULES	2-45
2.2	TECHNIQUES DE CARACTERISATION	2-46
2.2.1	ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE	2-46
2.2.2	MICROSCOPIE OPTIQUE EN POLARISATION	2-47
2.2.3	DIFFRACTION AUX RAYONS X	2-49
2.2.4	SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION	2-50
2.3	METHODES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION	2-51
2.3.1	MESURES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE	2-51
2.3.2	SPECTROSCOPIE DIELECTRIQUE	2-53
2.3.2.1	Principe de mesure	2-53
2.3.2.2	Dispositif de mesure	2-55
CHAPITRE 3: RESULTATS ET INTERPRETATIONS		3-59
3.2	PROPRIETES PHYSIQUES	3-59
3.2.1	MICROSCOPIE OPTIQUE POLARISEE	3-59
3.2.2	MESURES OPTIQUES	3-61
3.2.3	ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE	3-62
3.2.4	DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X	3-64
3.2.5	PHOTOSENSIBILITE	3-66
3.2.5.1	Propriétés d'absorption en solution	3-66
3.2.5.2	Comportement sous irradiation en phase cristal-liquide	3-67
3.2.5.3	Configuration des isomères	3-69
3.3	PROPRIETES DIELECTRIQUES	3-70
3.3.1	SPECTRE DIELECTRIQUE	3-70
3.3.2	EFFETS DE LA TEMPERATURE	3-73
3.3.3	CONDUCTIVITE IONIQUE	3-76
3.3.4	EFFET DU SEL SUR LE SPECTRE DE CONDUCTIVITE σ' .	3-79
3.3.5	EFFETS DE LA TEMPERATURE SUR LA CONDUCTIVITE	3-80
3.3.6	EFFETS DE L'ANCRAGE	3-82
3.3.7	EFFETS DE L'IRRADIATION ULTRA-VIOLETTE	3-84
3.3.8	INFLUENCE DE LA POSITION DE LA FONCTION AZOBENZENE ET DE LA LONGUEUR DE LA CHAINE PEO.	3-89
3.3.9	MESURES DE LA DIFFUSIVITE IONIQUE	3-91
3.3.9.1	Observation de la diffusivité au travers des permittivités basses fréquences	3-91
3.3.9.2	Observation de la diffusivité au travers de la fréquence caractéristique ω_c	3-95
3.3.10	EVOLUTION AVEC LES CYCLES DE MESURES DIELECTRIQUES.	3-98
3.4	MESURES DE CONDUCTIVITE : COURANT/TENSION	3-101
3.4.1	PRESENTATION DES RESULTATS ET MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE	3-101
3.4.2	REPONSE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	3-104
3.4.3	INFLUENCE DE LA PUISSANCE	3-105
3.4.4	INFLUENCE DE LA POLARISATION	3-106
3.5	REALISATION DE GELS D'ELECTROLYTES MESOGENES	3-108
3.5.1	PRESENTATION DU MONOMERE	3-108
3.5.2	POLYMERISATION THERMIQUE.	3-110

SOMMAIRE

3.5.3	PHOTOPOLYMERISATION	3-115
3.5.4	PROPRIETES ELECTRIQUES ET DIELECTRIQUES DU GEL ELECTROLYTE	3-118

CONCLUSION GENERALE	121
----------------------------	------------

BIBLIOGRAPHIE	125
----------------------	------------

ANNEXES	131
----------------	------------

ANNEXE 1.	PRESENTATION D'UN INTERFEROGRAMME	131
ANNEXE 2.	PROGRAMMES DU 2635	132
ANNEXE 3.	SPECTROSCOPIE RAMAN EN POLARISATION	134
ANNEXE 4.	SPECTRE D'EMISSION DE LA LAMPE UV	137
ANNEXE 5.	FACTEUR DE DISSIPATION EN FONCTION DE LA FREQUENCE A DIFFERENTES TEMPERATURES	138
ANNEXE 6.	ARTICLE PUBLIE CONCERNANT UNE ELECTRODE REMPLISSANT LE ROLE DE COUCHE D'ALIGNEMENT D'UN CRISTAL LIQUIDE A BASE DE NANOTUBES DE CARBONE ALIGNES HORIZONTALEMENT	139

INTRODUCTION GENERALE

Dans une société où les besoins énergétiques sont de plus en plus importants, notamment avec la démocratisation des appareils mobiles et des systèmes embarqués, une meilleure gestion des ressources énergétiques est désormais nécessaire. Le développement des énergies renouvelables en substitution des combustibles fossiles, dans les véhicules automobiles par exemple, combinés aux exigences croissantes des consommateurs vis-à-vis des produits de haute technologie nécessitent le développement de batteries de plus en plus performantes afin de stocker et de restituer l'électricité de manière efficace. Que ce soit en termes de capacités de stockage, de tension nominale, de poids, de volume ou de temps de chargement, les avancées dans le domaine des accumulateurs au cours de ces dernières années sont considérables et font toujours l'objet de nombreuses recherches. En particulier, les batteries au lithium, considérées comme les plus prometteuses de part leur faible poids et le fort potentiel électrochimique du lithium, ont bénéficié d'avancées considérables [1]. En effet, nombres d'études sur les différents éléments de ces batteries ont mené à la commercialisation à grande échelle des batteries Li-ion, lesquelles présentent de nombreux avantages, notamment, une haute densité d'énergie pour un faible poids, aucun effet mémoire et une autodécharge faible. Néanmoins elles nécessitent un circuit de protection et certaines précautions d'emploi pour éviter leur dégradation, voire leur explosion [2]. Plus récemment, les batteries Li-Po, dans lesquelles l'électrolyte est un polymère gélifié, ont fait leur apparition par exemple dans l'aéronautique et les vélos à assistance électrique. Présentant des caractéristiques proches des batteries Li-ion, ces accumulateurs peuvent de plus prendre des formes fines et variées et s'avèrent plus sûrs que les systèmes Li-ion.

Dans le but d'améliorer les capacités des cellules énergétiques, une des stratégies les plus employées consiste à augmenter la mobilité des espèces chargées de ces systèmes en optimisant la conductivité ionique au sein de l'électrolyte. Dans cet objectif, de nombreux travaux récents ont montré, par exemple, qu'utiliser un électrolyte sous forme de gel est préférable à un électrolyte liquide, que l'optimisation de la dissociation des ions lithium est primordiale, ou encore, que l'incorporation d'espaceurs ou d'une micro-texture au sein de

INTRODUCTION GENERALE

l'électrolyte pouvaient mener à la création de canaux ioniques facilitant les déplacements des espèces mobiles [3,4]. Ces canaux qui favorisent la mobilité des ions dans une direction préférentielle confèrent à l'électrolyte des caractéristiques anisotropes.

L'Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UDSMM), où ce travail a été effectué, a longuement développé son expertise des matériaux anisotropes au travers de l'étude de la matière molle et, plus particulièrement, des cristaux liquides. Etat de la matière intermédiaire entre solide et liquide, les cristaux liquides se présentent sous la forme d'un matériau fluide avec des propriétés, optiques notamment, propre aux cristaux [5]. De tels matériaux ont été intensivement employés dans la fabrication d'afficheurs, dans le domaine de l'optique non-linéaire, et, plus récemment, dans le domaine des nanotechnologies. Leur intérêt réside dans la relative facilité de leur mise en œuvre et leur manipulation par des stimuli externes, tels que des champs électriques et magnétiques. Dans les cristaux liquides, comme dans les liquides, les molécules sont libres mais s'auto-organisent les unes par rapport aux autres, comme dans les cristaux. De plus, de nombreuses molécules adoptant cet état présentent un moment dipolaire important, ce qui en fait d'excellents candidats pour des études en spectroscopie diélectrique notamment. Cette technique expérimentale a très souvent été employée à l'UDSMM pour étudier la réorientation des dipôles au sein de nombreux matériaux notamment mésogènes. Récemment, le laboratoire s'est également intéressé à des cristaux liquides répondant à un stimulus différent des champs électriques ou magnétiques, plus particulièrement les modifications de couleur ou de conformation induites par illumination, permettant ainsi d'imaginer d'autres applications [6]. Ces molécules appelées photosensibles subissent des modifications de conformation et de structure lors de l'absorption de photons au travers d'une réaction photochimique réversible qui peuvent entraîner des changements d'organisation de la phase du matériau.

Ainsi, le développement et l'étude de nouveaux matériaux originaux présentant de fortes anisotropies permanentes ou réversibles apparaissent comme un thème à la charnière entre nos différents centres d'intérêt : matériaux hybrides, études structurales et dynamiques de la matière. L'apport des paramètres, que sont la matière molle et l'anisotropie, ouvre des perspectives prometteuses pour les matériaux conducteurs ioniques. En effet, certains travaux de simulation montrent que l'ordre présent dans une

INTRODUCTION GENERALE

mésophase organisée peut avoir un impact important sur le déplacement des ions [7]. Dans ce travail, l'étude de conducteurs ioniques présentant des phases mésomorphes a été entreprise afin de déterminer l'influence de l'architecture moléculaire, d'améliorer la mobilité des espèces ioniques en présence et, plus particulièrement, la mobilité des ions lithium dans le cadre d'applications potentielles pour batteries utilisant cet élément. Plus spécifiquement, les objectifs de ce travail consistent à étudier des matériaux conducteurs ioniques présentant des caractéristiques anisotropes commutables sous l'effet de stimuli externes (température, irradiation UV) et présentant des caractéristiques propres aux électrolytes pour les batteries au lithium afin de déterminer si l'organisation à l'échelle moléculaire peut améliorer les propriétés de conduction des espèces chargées dans de tels matériaux. En effet, la compréhension des mécanismes de conductivité ionique au sein des électrolytes destinés aux accumulateurs, généralement constitués de poly(éthylène oxide) dans lequel est dissout un sel de lithium, est un sujet d'actualité car l'électrolyte est considéré comme l'élément essentiel pour l'amélioration des performances de ces batteries. Pour ce faire, des composés présentant une mésophase sur une large plage de température ont été étudiés d'un point de vue dynamique et structural. Ces composés comportent également des chaînes linéaires poly(éther) (PEO) permettant une bonne solubilisation des composés ioniques du type sels de lithium. Les chaînes PEO sont aujourd'hui considérées comme les matériaux les plus prometteurs pour servir d'électrolyte [8]. De plus, ces composés possèdent un ou plusieurs cœurs rigides présentant une fonction azobenzène, dont la photo-isomérisation Trans-Cis est susceptible de modifier la géométrie de la molécule et donc la structure de la phase. Cette propriété sera exploitée afin d'étudier l'organisation de phase cristal liquide sous irradiation sans modification de la température ou de la composition du milieu, ce qui pourrait se traduire par une modification des propriétés électriques du matériau et, notamment, entraîner une variation de la conductivité ionique.

Dans le premier chapitre de ce travail les principes de fonctionnement des accumulateurs au lithium seront présentés succinctement. L'accent sera notamment mis sur la composition des électrolytes utilisés dans le domaine des batteries. Un rappel sur la structure des phases cristal liquide et leurs propriétés électro-optiques et diélectriques sera ensuite abordé. Une section consacrée aux composés photosensibles conclura ce chapitre en

INTRODUCTION GENERALE

décrivant les propriétés générales des composés azoïques et les différents mécanismes de photo-isomérisation.

Dans le second chapitre, les composés étudiés et les méthodes utilisées pour la préparation des échantillons seront tout d'abord exposés, puis, les différentes techniques expérimentales d'analyse et de caractérisation employées dans ce travail seront présentées. Une description des méthodes d'étude des propriétés électriques et électro-optiques des conducteurs ioniques anisotropes sera ensuite proposée.

Le dernier chapitre sera consacré à la présentation des résultats expérimentaux et à leur interprétation. Tout d'abord, les propriétés structurales des composés étudiés seront exposées, ainsi que l'influence de l'irradiation lumineuse sur les mésophases. Dans un deuxième temps, les caractéristiques diélectriques et l'effet de l'anisotropie sur les propriétés de transport ioniques seront discutés. Ensuite, une application potentielle de ces matériaux dans le domaine des capteurs photosensibles sera présentée. Dans un dernier temps, l'élaboration de gels électrolytes anisotropes et leur utilisation potentielle pour l'amélioration des propriétés dynamiques de ces matériaux hybrides seront abordées.

Une conclusion générale reprendra les points importants de cette étude et ouvrira sur les perspectives de ce travail, notamment, l'installation au laboratoire d'une manipulation permettant la mesure de paramètres d'ordre des phases cristal-liquide par spectroscopie Raman et l'étude de phases présentant un niveau d'ordre différent. L'élaboration d'électrodes permettant l'alignement d'électrolytes mésomorphe sera également mise en perspective.

Afin de rappeler les fondamentaux nécessaires à cette étude, le chapitre qui suit présente l'état de l'art concernant les accumulateurs au lithium et les cristaux liquides. Cette première partie décrira également les principes généraux des propriétés physiques importantes des composés étudiés : les matériaux diélectriques et photochromes.

CHAPITRE 1: ETAT DE L'ART.

Présentes en proportion croissante dans de nombreux objets liés à notre mobilité au quotidien, les batteries sont l'objet de recherches intensives. Toujours plus légères et accumulant de plus grandes quantités d'énergie avec des temps de rechargement plus courts, elles présentent des performances chaque jour meilleures mais restent toutefois un véritable défi pour l'avenir. En effet, si les dernières générations de batteries au lithium, appelées Li-Po pour lithium polymère, ont permis au premier avion solaire d'effectuer ses vols d'essais avec succès, leur faible nombre de cycles de vie et leur coût ne permettent pas encore leur commercialisation à grande échelle, notamment pour les véhicules électriques. En vue d'améliorer ces caractéristiques, de nombreuses équipes travaillent sur les différents éléments de ces accumulateurs, que ce soit au niveau du couple électrochimique mis en jeu, avec les batteries lithium-air ou lithium-phosphate, ou de la composition et la structure des électrodes et de l'électrolyte [9-11].

Après avoir rappelé les caractéristiques préconisées pour l'insertion de ces batteries dans des applications grand public (véhicules électriques), ce chapitre décrira le fonctionnement de ces accumulateurs ainsi que leurs différents éléments constitutifs. Un accent particulier sera mis sur l'électrolyte qui est au centre de cette étude. Ce travail concernant un électrolyte original présentant des phases cristal liquide, la deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à une présentation générale de cet état de la matière et plus particulièrement aux propriétés physiques qui le caractérisent. Ensuite, les principes de la spectroscopie diélectrique, et plus spécifiquement les propriétés diélectriques des cristaux liquides et des conducteurs ioniques, seront détaillées dans une troisième partie. Enfin, la notion de photochromisme sera abordée. Cette propriété, en particulier la photoisomérisation des molécules présentant un corps azobenzène, sera utilisée pour étudier le comportement de la phase cristal liquide des électrolytes étudiés.

Chapitre I :

1.1 Batteries et électrolytes

A l'aube du nouveau millénaire, les besoins d'une utilisation plus efficace de l'énergie est une nécessité. Il s'agit notamment d'améliorer les méthodes de stockage de l'électricité par le développement de batteries à haute densité d'énergie, faibles pertes d'énergie durant le stockage et les cycles de charge et de décharge électrique, mais également, avec de plus grandes durées de vie, le tout pour des coûts de production et de retraitement faibles.

1.1.1 Principe de fonctionnement des Batteries Li-ion

Au cours des dernières décennies, de nombreux systèmes de batteries ont vu le jour dans le but d'approcher les caractéristiques nécessaires aux batteries pour véhicules électriques dont les caractéristiques requises sont : une densité d'énergie supérieure à 150Wh/kg, un minimum de 1000 cycles de charge/décharge, une durée de vie d'au moins 5 ans et un coût raisonnable [12]. Parmi les systèmes les plus prometteurs, les électrolytes hybrides nickel-métal, les systèmes sodium-sulfure et lithium-ion sont les plus étudiés [1]. Les batteries ion-Lithium sont aujourd'hui considérées comme les plus prometteuses et leur développement est très largement supporté car elles présentent deux intérêts majeurs. Tout d'abord, le lithium est l'élément le plus léger pouvant être mis en œuvre sans danger dans une réaction électrochimique, de plus c'est l'élément avec le potentiel électrochimique le plus élevé [13]. Ces propriétés font du lithium l'élément idéal pour la mise en œuvre de batteries à haute densité d'énergie. Cependant, l'emploi d'électrodes de lithium sous forme métallique au contact d'un électrolyte pose de nombreux problèmes de sécurité qui dans le pire des cas peuvent mener à des explosions [14]. Une alternative aux électrodes de lithium est l'utilisation de cellule « rocking chair » dont le schéma de principe est présenté dans la Figure 1. Dans ce type de cellule, l'électrode de lithium est remplacée par une source de lithium présente sous une forme ionique. Durant la charge et la décharge de telles batteries, les ions lithium vont et viennent entre une cathode d'oxyde de métal et une anode de carbone [15].

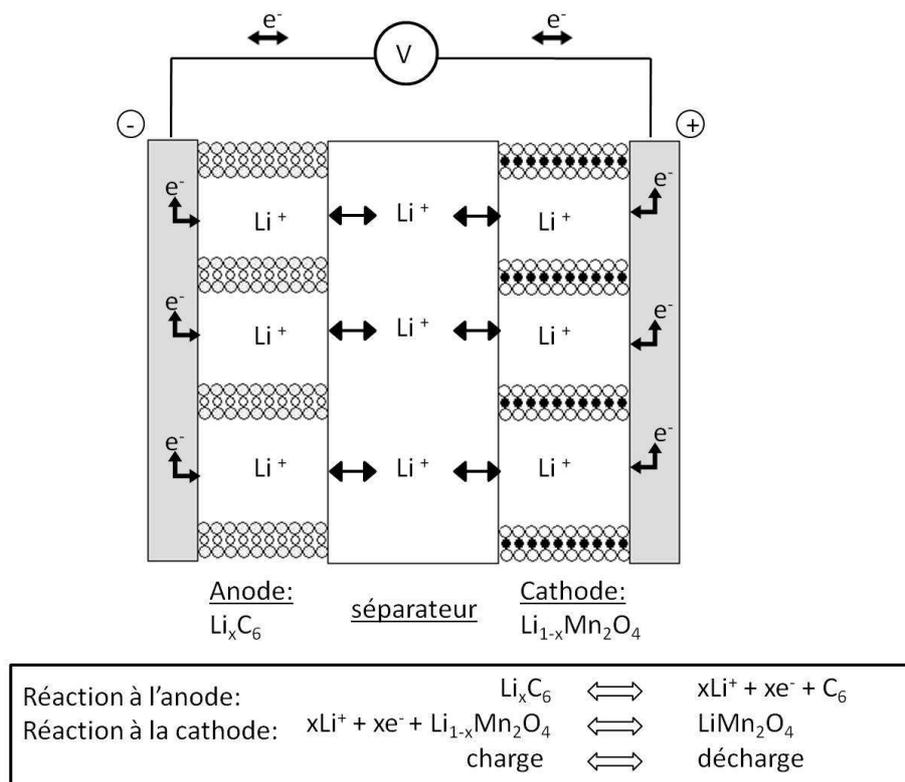


Figure 1: Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion et exemple de réactions aux électrodes

En raison du fort potentiel d'oxydation de la cathode, une dégradation de la solution ionique servant d'électrolyte peut endommager la batterie. Aussi, l'utilisation d'une membrane polymère en remplacement de la solution serait une avancée importante pour la pérennité des futures générations de batteries.

1.1.2 Qu'est-ce que l'électrolyte

L'électrolyte sert de milieu de transport aux ions impliqués dans la charge et la décharge de la cellule. Quand un électrolyte liquide est utilisé, l'emploi d'un séparateur (polymère ou céramique) est nécessaire pour isoler électriquement l'anode de la cathode tandis qu'une simple membrane de polymère peut être utilisée pour remplir les deux fonctions (conduction ionique et séparation).

Cependant, dans les batteries destinées aux véhicules électriques, la conductivité ionique de telles membranes polymère doit être au minimum de 10^{-5} S/cm et elles doivent

Chapitre I :

être susceptibles de fonctionner dans la gamme de température -20°C à 60°C ; par ailleurs, le polymère doit être thermiquement, mécaniquement et électriquement stable sur cette plage de température [16].

Les électrolytes polymères sont des solutions solides de sels de métaux alcalins dans une matrice polymère. Une des manières d'obtenir l'un des matériaux considérés comme les plus efficaces à ce jour est de dissoudre un sel alcalin dans un milieu contenant des chaînes poly(éthylène oxyde) (PEO) [17]. De façon à faciliter la dissociation du sel inorganique dans la matrice polymère, l'énergie d'activation doit être faible et la constante diélectrique élevée.

La conductivité ionique peut être exprimée par la relation $\sigma = ne\mu$ où n , e et μ sont respectivement le nombre effectif d'espèces mobiles, la charge électrique élémentaire et la mobilité des espèces dans le milieu. Ainsi, le nombre de charges 'libres' qui peut effectivement être transporté est un paramètre très important pour la conductivité ionique, un fort taux de dissociation du sel est donc un pré-requis pour une conductivité élevée. En effet, le degré de dissociation du sel dépend fortement de sa concentration dans la matrice polymère. Généralement, le taux de dissociation diminue lorsque la concentration de sel augmente. En conséquence, le nombre de charges ioniques 'libres' atteint un maximum pour une valeur optimale de la concentration en sel. Le rapport molaire lithium sur oxygène contenu dans les unités poly éthylène (Li/O) est alors utilisé pour quantifier le nombre de charges ioniques libres. Dans la majorité des cas le rapport Li/O se situe aux environs de $\text{Li/O}=0,04$ [18,19].

Dans les électrolytes polymères, le cation et l'anion participent tous deux au transport de charges. Les polyélectrolytes, où l'anion est porté par les chaînes polymères, sont nommés conducteurs « single-ion ». Dans ce cas, seul le Lithium contribue à la conductivité. De nombreux types de polymère conducteur « single-ion » ont été proposés, mais leur conductivité est généralement inférieure de deux ordres de grandeur à la conductivité de l'électrolyte polymère solide ordinaire. Ce phénomène est généralement attribué à un trop faible taux de dissociation. Aujourd'hui, aucun électrolyte polymère « single-ion » n'a les caractéristiques requises pour être employé dans la technologie des batteries au Lithium [20].

Des simulations moléculaires suggèrent que dans les électrolytes polymères, chaque ion lithium est couplé avec 5 atomes d'oxygène de la chaîne PEO. En conséquence, la mobilité des cations est fortement liée aux interactions cation/anion et donc à la complexation Li/O [8]. De nombreux auteurs ont montré que certains facteurs géométriques des (macro)molécules du milieu, tels que la proximité de groupements polaires ou apolaires, le contrôle de la longueur de la chaîne PEO, ou, l'organisation partielle des segments PEO, pourraient aider non seulement à augmenter la conductivité ionique, mais aussi à contrôler le transfert de cations. Ainsi, une architecture moléculaire judicieuse pourrait permettre d'induire une séparation entre les segments polaires et apolaires, permettant un contrôle sur la mobilité moléculaire impliquée dans les mécanismes de transport ionique [21].

Il est également important de noter que la conductivité ionique est une fonction dépendante de la température au travers de la mobilité des segments polymère, et notamment au travers de la température de transition vitreuse (T_g). Ainsi, la dépendance de la conductivité avec la température est souvent liée au « modèle du volume libre » qui peut être décrit par l'équation de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) [19].

$$\sigma(T) = \sigma_0 T^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_a}{(T-T_0)}\right) \quad (1)$$

Où σ_0 est proportionnel au nombre de porteurs de charges ioniques, E_a est une constante proportionnelle à l'énergie d'activation de la conduction électrique et T_0 est la température de transition vitreuse thermodynamique idéale qui est habituellement mesurée à une température inférieure à T_g dans les électrolytes polymères [19].

Par conséquent, la relation entre mobilité des segments du média et transport des charges ioniques, a conduit à de nombreux travaux sur les matériaux présentant des températures de transition vitreuse basses, afin d'obtenir des matériaux à forte conductivité ionique à température ambiante. De nombreuses stratégies ont été proposées pour inhiber la cristallisation naturelle des complexes PEO-sels : modification de l'architecture du PEO, incorporation d'espaceurs ou préparation de nanocomposites ou de gels électrolytes [22]. A ce jour, cette problématique est toujours d'actualité et l'objet de recherches soutenues.

Chapitre I :

1.1.3 Un cas spécifique : Les gels électrolytes

Les électrolytes polymères offrent de bonnes perspectives dans le domaine des batteries car ils ne cristallisent pas et présentent de bonnes propriétés mécaniques. Néanmoins, si une fraction élevée de polymère est utilisée, ils montrent une très faible conductivité limitant les applications potentielles. Les gels, contenant une faible fraction de polymère, offrent un bon compromis entre propriétés de conduction électrique et propriétés mécaniques. La densité du réseau, restreignant la mobilité des segments du média, affecte fortement la conductivité, généralement en la diminuant de quelques ordres de grandeur par rapport au milieu équivalent sans réseau.

Tout comme les solutions ioniques, les gels électrolytes suivent un comportement de type Vogel-Tamman-Fulcher (VTF), mais leur température de transition vitreuse augmente généralement avec la densité du réseau macromoléculaire [23]. Malgré l'altération des propriétés mécaniques, l'emploi de 'plastifiants' (TEGDME, propylène carbonate, éthylène carbonate) peut s'avérer intéressant car ils diminuent le Tg du milieu et augmentent la conductivité [24]. Dans des réseaux de faible à moyenne densité, les plastifiants peuvent être ajoutés en grande quantité car ils solubilisent bien les sels de lithium, conduisant à des matériaux présentant de bonnes propriétés mécaniques et une conductivité ionique élevée.

Très longtemps, les structures et mécanismes de transport au sein de systèmes gel+plastifiant furent méconnus, jusqu'à ce qu'il soit montré que les porteurs de charges sont plus nombreux dans de tels matériaux. Le taux de dissociation des ions est en fait augmenté par la polarité du gel lorsqu'un plastifiant polaire est utilisé. Par ailleurs, les plastifiants polaires de faible masse molaire montrent une bonne 'autodiffusion' dans les gels et augmentent donc la conductivité du milieu.

1.1.4 Interface électrode/électrolyte

Durant la première charge d'une batterie Li-ion, l'électrolyte subit une réduction au niveau de la surface de graphite de l'électrode négativement chargée. Ceci conduit à la formation d'une couche passive issue de la décomposition des produits organiques et inorganiques de l'électrolyte. Idéalement, cette couche passive limite les dégradations lors

des charges successives en bloquant le transport des électrons tout en laissant le passage des ions. Cette couche passive essentielle à la pérennité de la batterie a été nommée en conséquence interface solide/électrolyte (SEI, Solid Electrolyte Interface). Des solvants comme les alkyl carbonates cycliques forment des couches protectrices efficaces qui assurent une bonne stabilité de l'électrode chargée négativement durant les cycles. Les SEI sont des couches complexes comprenant des éléments inorganiques provenant habituellement de la dégradation du sel de lithium et des composés organiques qui sont les produits de réduction partielle ou complète du solvant de l'électrolyte. L'épaisseur de l'interface peut varier de quelques Angströms à quelques dizaines de nanomètres. Il est difficile de mesurer précisément cette épaisseur car certains composants peuvent être partiellement solubles dans l'électrolyte [25].

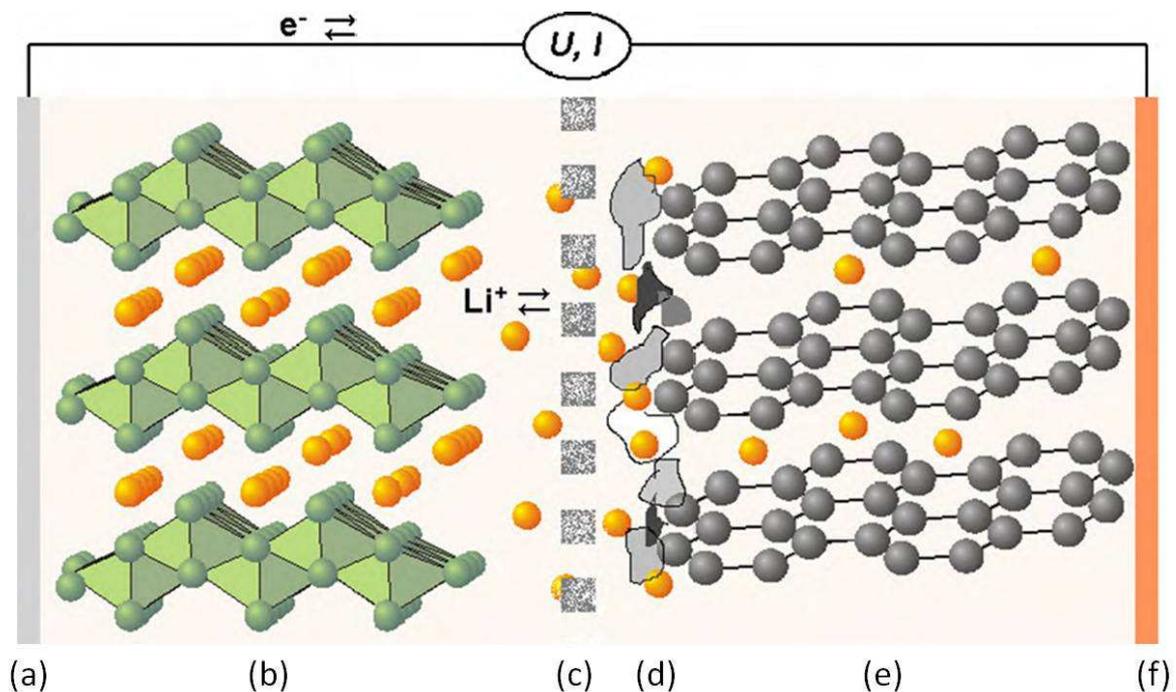


Figure 2: Illustration schématique d'une batterie Li-ion typique: (a) électrode en aluminium, (b) électrode à insertion d'oxyde métallique, (c) séparateur poreux imbibé d'électrolyte liquide, (d) couche inhomogène SEI, (e) électrode à insertion en graphite, (f) électrode en cuivre [26].

Tous les paramètres et propriétés de la SEI affectent significativement les performances de la batterie. La composition, l'épaisseur, la morphologie ou la densité en sont quelques-uns. La perte de charge irréversible (ICL) durant la première charge due à la réduction du solvant et à la formation de la SEI est aujourd'hui une de ses caractéristiques.

Chapitre I :

Les processus préjudiciables apparaissant au stockage (« auto-décharge ») dépendent également de la capacité de la SEI à passiver la surface du matériau actif. La durée de vie d'une batterie dépend donc de la SEI car celle-ci peut se dissoudre et/ou évoluer durant les cycles. Ainsi, une SEI efficace et stable est recommandée pour une batterie avec de nombreux cycles de vie [9].

Les composants de la SEI sont très sensibles à la température. Les performances de la batterie à haute/basse température en dépendent donc fortement. De plus à haute température, la SEI peut réagir avec le matériau actif ou l'électrolyte. A ces températures, la SEI transformée laisse passer les électrons et peut permettre au lithium présent au sein des électrodes de venir au contact de l'électrolyte. Des réactions exothermiques peuvent alors avoir lieu et être dommageables à la batterie, voire critiques d'un point de vue de la sécurité [8].

1.1.5 Electrolytes anisotropes.

Les batteries au lithium sont donc composées de plusieurs couches complexes : l'anode, la SEI, l'électrolyte sous forme liquide ou gélifiée puis la cathode. Dans ces systèmes, de nombreux points sont encore perfectibles et notamment l'électrolyte au sein duquel le taux de dissociation et la mobilité des ions doivent être optimisés. Il est généralement accepté qu'un milieu amorphe et flexible est préférable à un milieu ordonné, offrant un réseau aléatoire de canaux dans lesquels les ions peuvent se déplacer. Récemment, il a été montré qu'un polymère cristallin à base de PEO offrait des canaux ioniques possédant une plus grande conductivité dans une direction parallèle aux axes du cristal [27]. De plus, des polymères électrolytes de type PEO ont révélé une anisotropie de diffusivité des ions lithium après l'application d'une tension mécanique sur la membrane, qui entrainerait un alignement des molécules [28]. D'autres stratégies (Figure 3), telles que l'emploi de films polymères nanostructurés [29], l'holopolymérisation (photopolymérisation 1D, 2D ou 3D) [30] ou l'emploi de matériaux présentant des phases cristal liquide orientées sous champ magnétique [31], ont été proposées afin d'étudier l'influence de l'orientation du milieu sur les propriétés de conduction ionique au sein des électrolytes. Ces résultats suggèrent que l'alignement moléculaire et l'ordre pourraient être des approches prometteuses pour une migration rapide des ions.

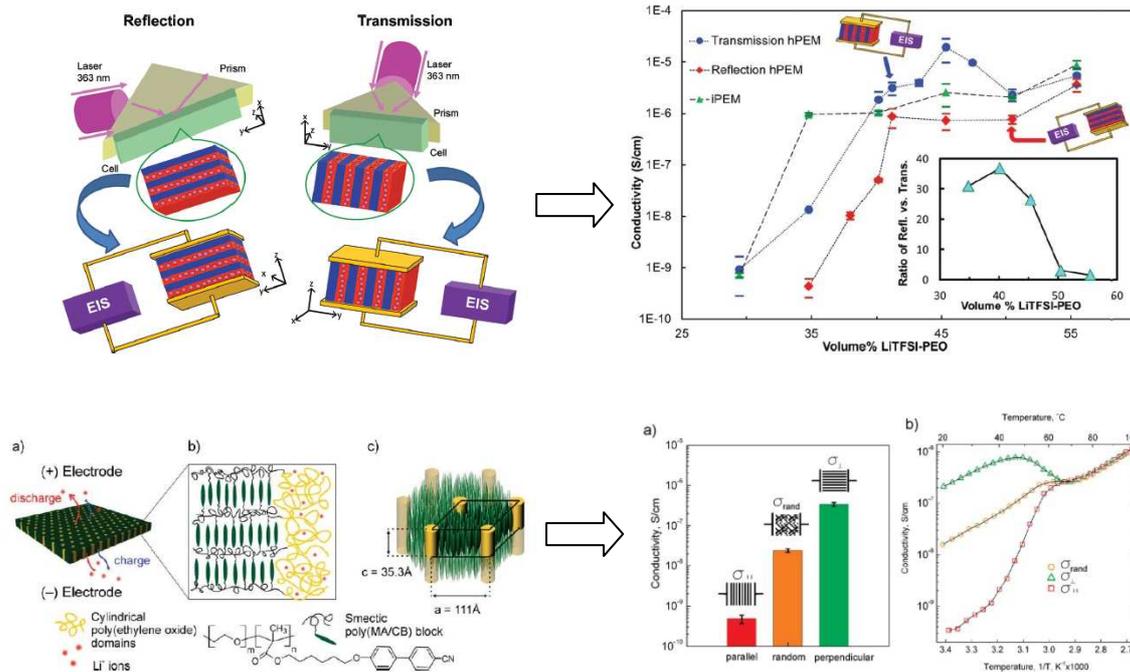


Figure 3: Exemple d'électrolytes organisés; en haut, par holopolymérisation; en bas, par une phase cristal liquide orientée par un champ magnétique [30,31].

Le présent travail porte donc sur l'étude de conducteurs ioniques présentant une organisation à l'échelle moléculaire en vue d'étudier l'intérêt de telles structures dans les électrolytes. Des composés présentant des phases cristal liquide ont donc été investigués. La suite de ce chapitre sera consacrée à la description de cet état de la matière et aux propriétés physiques qui y sont associées.

1.2 Les cristaux liquides

1.2.1 Définition

1.2.1.1 Présentation

D'une manière générale, la matière se présente sous trois états différents: solide, liquide et gazeux. En 1888, le botaniste et chimiste Reinitzer observa que certaines molécules dérivées du cholestérol présentaient un état de la matière intermédiaire à l'état cristallin et à l'état liquide: l'état cristal-liquide (CL), aussi appelé état mésomorphe (du grec

Chapitre I :

« forme intermédiaire ») ou mésophase [32]. Cet état intermédiaire présente les caractéristiques mécaniques d'un fluide mais ses propriétés optiques, notamment, sont celles d'une phase de type cristal [33].

L'état cristal liquide est donc caractérisé d'une part par la mobilité des molécules les unes par rapport aux autres comme les fluides, et d'autre part mais aussi par un ordre orientationnel, associé habituellement aux phases cristallines. Cet état cristal liquide peut être obtenu soit par la variation de la concentration d'un composé amphiphile dans un solvant, il s'agit alors de cristaux liquides lyotropes, soit par une variation de température. Ces composés d'origine organique sont alors appelés thermotropes [5].

1.2.1.2 Propriétés structurales des phases mésogènes

Les composés qui donnent naissance à ces mésophases, également appelés mésogènes, sont généralement associés à des molécules organiques qui présentent une forte anisotropie: elles peuvent être, par exemple, en forme de disques (cristaux liquides discotiques) ou de bâtonnets (cristaux liquides calamitiques). La forme de ces molécules mésogènes est gouvernée par un cœur rigide, souvent constitué de cycles aromatiques, entouré par des chaînes flexibles qui apportent la mobilité aux molécules conduisant aux mésophases.

1.2.1.3 Organisation

Il existe de nombreuses mésophases différentes qui sont caractérisées par l'arrangement et la conformation moléculaire, d'une part, et, par les interactions intermoléculaires, d'autre part. Dans ce mémoire de thèse, deux grandes familles de mésophases seront présentées: les phases nématiques et les phases smectiques. Ces types de structures correspondent à celles potentiellement observées au cours de ce travail, mais il en existe de nombreuses autres.

1.2.1.3.1 La phase nématique

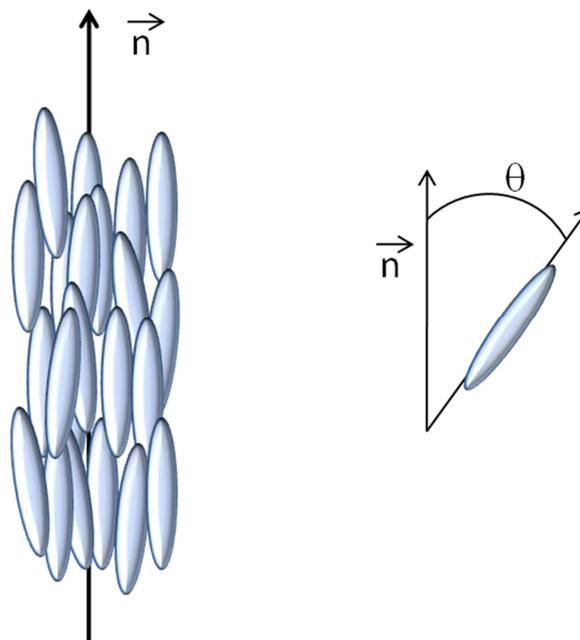


Figure 4: Représentation schématique de la phase nématique

La phase nématique (N) est caractérisée par un ordre d'orientation moléculaire (Figure 4). En effet, les molécules ont tendance à s'orienter parallèlement les unes par rapport aux autres, définissant ainsi une direction moyenne définie par un vecteur unitaire \vec{n} , appelé le directeur. Toutes les molécules ne sont pas strictement parallèles à cette direction, mais il existe une distribution normale du grand axe des molécules autour du vecteur unitaire (l'angle entre le grand axe d'une molécule et le directeur est appelé θ). La direction moyenne des molécules est arbitraire mais elle peut être imposée par des conditions aux surfaces. Il n'existe pas dans les phases nématiques d'ordre de position. En effet, les centres de masses moléculaires y sont distribués aléatoirement.

Chapitre I :

1.2.1.3.2 Les phases smectiques

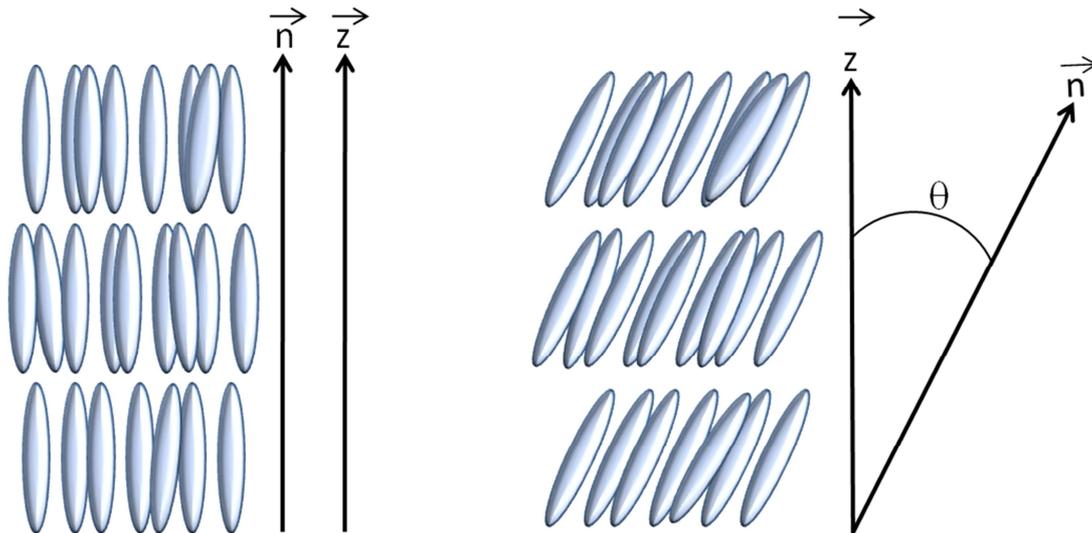


Figure 5: Représentation schématique des phases smectiques (SmA à gauche, SmC à droite)

Les phases smectiques (Sm) sont caractérisées par un ordre d'orientation et de position. Les molécules sont organisées en couches équidistantes parallèles entre elles, conduisant à des phases lamellaires. La direction du vecteur unitaire peut être perpendiculaire au plan des couches (smectique A, SmA) ou faire un angle θ avec la normale aux couches (Smectique C, SmC) (Figure 5). Il existe différentes phases Smectiques (polymorphisme) selon le mode d'organisation moléculaire à l'intérieur des couches.

1.2.1.3.3 Influence de la chiralité

L'introduction d'une espèce chirale dans la structure moléculaire de ces mésophases mène à des phases dont le directeur adopte un profil hélicoïdal. On repère ces phases torsadées par le symbole * (ex : la phase N* aussi appelée phase cholestérique) (Figure 6).

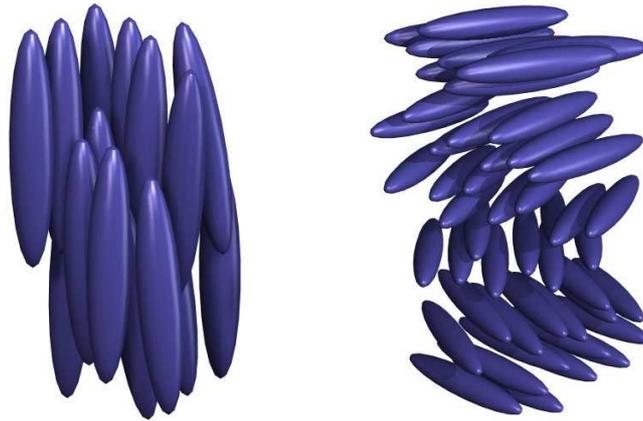


Figure 6: à gauche phase Nématique ; à droite : phase Cholestérique (N^*)

L'organisation moléculaire caractérisant les mésophases confère au matériau de fortes propriétés d'anisotropie tant au niveau structural, qu'optique, mécanique ou électrique. Les propriétés physiques qui en découlent sont présentées dans le paragraphe suivant.

1.2.2 Propriétés physiques des cristaux liquides

1.2.2.1 Biréfringence

Dans les milieux anisotropes, l'interaction entre les constituants de la matière et le champ électrique d'une onde lumineuse est différente selon que ce champ soit parallèle ou perpendiculaire à l'axe dit principal (ou axe optique) de ce milieu. On définit alors (dans un milieu uniaxe auquel nous nous limiterons dans cette étude) deux valeurs de l'indice de réfraction du milieu, dit ordinaire et extraordinaire n_o et n_e (Figure 7). La différence entre ces deux indices $\Delta n = n_e - n_o$ est appelée la biréfringence.

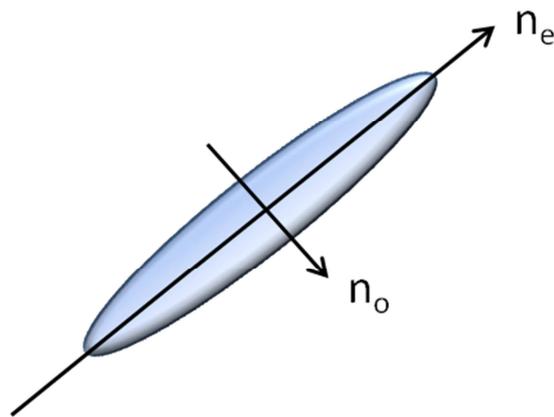


Figure 7: Schéma représentatif des indices ordinaire et extraordinaire

Ainsi, une onde électromagnétique polarisée entrant dans un milieu biréfringent se dédouble en deux rayons qui se propagent à des vitesses différentes: un rayon dit ordinaire et un autre extraordinaire. Le déphasage induit par le milieu biréfringent entraîne une polarisation elliptique de la lumière. Par conséquent, une lame biréfringente placée entre polariseurs croisés permettra le passage d'une partie de cette lumière à travers un second polariseur. L'intensité du faisceau transmis dépendra de l'orientation θ du second polariseur et du directeur du cristal liquide en suivant la loi de Malus ($I = I_0 \cos^2 \theta$).

1.2.2.2 *Elasticité*

Les fortes interactions moléculaires existant au sein des cristaux liquides donnent naissance à des tensions élastiques à l'intérieur du matériau. Dans un cas idéal, le directeur d'un cristal liquide serait constant dans l'intégralité du volume mais en réalité de nombreuses distorsions apparaissent sous l'effet de contraintes extérieures telles que les conditions aux surfaces, les impuretés ou un champ électrique.

En raison de leur caractère anisotrope, les états mésomorphes ne répondent pas à tout type de torsion de la même façon. Il est alors nécessaire de définir plusieurs constantes élastiques qui traduisent chacune la facilité avec laquelle le champ du directeur peut être déformé dans une direction donnée. Par exemple, dans le cas simple d'un nématique, trois constantes élastiques au 1^{er} ordre (notées K_{11} , K_{22} et K_{33}) décrivent les trois déformations de

caractère différent du directeur : éventail (splay), torsion (twist) et flexion (bend)[34,35]. Ces trois types de déformations sont schématiquement illustrés dans la Figure 8.

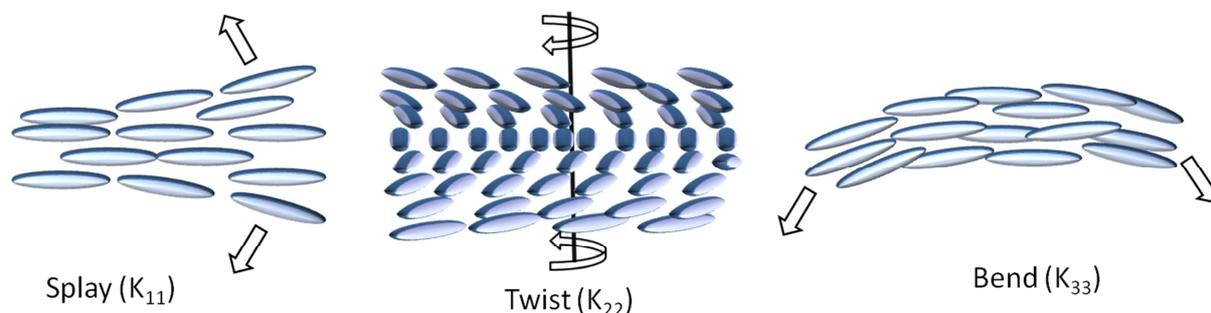


Figure 8: Les trois types de déformations principales d'un cristal liquide nématique auxquelles sont associées trois constantes élastiques (K_{11} , K_{22} et K_{33})

Ainsi, imposer localement une direction aux molécules d'un cristal liquide conduit à l'orientation des molécules proches voisines, affectant le matériau dans son volume. La plupart des applications à base de cristaux liquides résultent de la possibilité de fixer l'orientation des molécules en induisant des conditions aux limites par des traitements de surfaces [36]. Ce mécanisme s'appelle l'ancrage.

1.2.2.3 Ancrage

Il est possible d'imposer dans une cellule de cristal liquide un ancrage aux interfaces, orientant ainsi localement le directeur par rapport à la surface. Grâce aux tensions élastiques, cette orientation préférentielle se propagera dans le volume sur quelques dizaines de micromètres, cette distance est appelée longueur d'extrapolation de l'ancrage. On distingue généralement deux types d'ancrages selon l'angle que fait le directeur avec la surface : l'orientation planaire, dans laquelle le directeur est aligné parallèlement à la surface, et la configuration homéotrope, dans laquelle le directeur est orienté perpendiculairement à la surface (ces deux configurations sont illustrées dans la Figure 9).

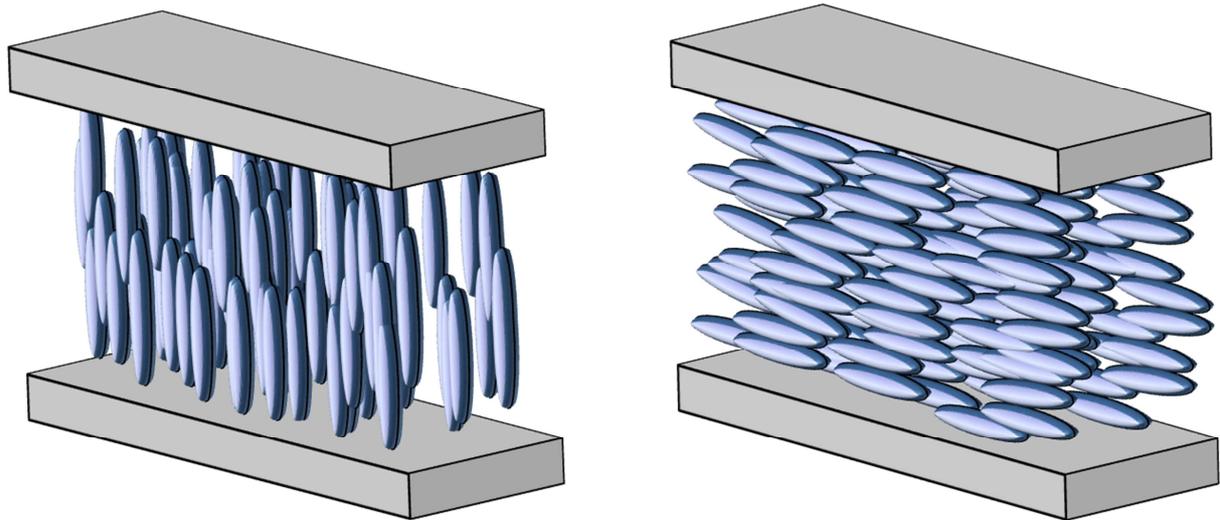


Figure 9: Illustration des différents modes d'ancrage; à gauche : homéotrope; à droite : planaire unidirectionnel

Afin d'orienter une mésophase, il est donc nécessaire d'effectuer un traitement de surface. Plusieurs techniques existent : couche organique à frottement, photoalignement, dépôt de SiO_2 . L'alignement homéotrope est généralement obtenu par le dépôt d'une couche mince de tensioactif tel que le nHTAB (mélange alcool+HexadecylTrimethylAmmonium Bromide). Quant à l'alignement planaire, il est souvent obtenu par le dépôt d'une couche mince de polymère brossée (polyvinyl alcool (PVA) ou polyimide (PI)). Des microsillons sont obtenus par frottement mécanique selon la direction souhaitée pour le directeur. Il est alors possible, en jouant sur la position, la forme ou l'orientation des deux surfaces d'une cellule contenant un cristal liquide, d'imposer au champ du directeur une déformation voulue. Par exemple, une torsion du directeur dans un nématique est obtenue en imposant des orientations planaires différentes aux deux surfaces et permet de fabriquer une cellule dite twistée.

1.2.2.4 Anisotropie diélectrique

Les matériaux diélectriques peuvent être classés selon leur structure chimique, et, l'évolution de leurs permittivités en fonction de la température et de la fréquence permet de les catégoriser en matériau polaire ou apolaire. Les matériaux apolaires sont des molécules dont le moment dipolaire est nul, ce sont généralement de bons isolants avec un indice de

perte ϵ'' quasiment constant sur un large domaine de température et de fréquence. Il peut s'agir de molécules contenant uniquement des atomes faiblement électronégatifs (C,H,...) ou de molécules contenant des atomes polaires positionnés de façon symétrique le long de la molécule, annulant ainsi le moment dipolaire (ex : tétrachlorure de carbone)

Les matériaux polaires contiennent des atomes fortement électronégatifs (F, Cl, O, N,..) positionnés de façon asymétrique dans la molécule, menant à des dipôles. Ils ont une permittivité relative ϵ' et des pertes diélectriques ϵ'' élevées. De nombreux cristaux liquides, tels que les cyanobiphényles (5CB ou 8CB), présentent un fort moment dipolaire (4,9D pour le 8CB).

De plus, l'ordre existant au sein des cristaux liquides conduit à des propriétés diélectriques différentes si le champ exciteur est orienté selon le directeur de la phase ou dans une direction perpendiculaire à celui-ci. Les propriétés diélectriques des cristaux liquides seront discutées en détails dans la section suivante.

1.3 Spectroscopie diélectrique

1.3.1 Méthode

Un matériau est dit diélectrique lorsqu'il ne laisse pas passer le courant électrique, autrement dit c'est un isolant électrique. Dans le cas d'un matériau diélectrique parfait, la conductivité électrique est nulle, et il ne peut contenir ni charge (densité de charge $\rho = 0$), ni courant de conduction (densité de courant $\vec{j} = \vec{0}$).

Même s'il n'existe pas de charges capables de se déplacer notablement dans de tels matériaux, il est toujours possible que, sous l'action d'un champ électrique, une polarisation du milieu soit induite. Cette polarisation est la résultante de dipôles électrostatiques orientés sous l'effet du champ électrique. En effet, les électrons ne peuvent pas, par définition, se déplacer sur de grandes distances dans les matériaux diélectriques mais ils peuvent se déplacer sur de très petites échelles souvent sous forme d'oscillations (déformation du nuage électronique autour du noyau, déplacement atomique à l'intérieur du milieu, orientation d'éléments polaires). Lorsque le champ est faible ou si le diélectrique

Chapitre I :

est isotrope, les relations reliant le champ électrique \vec{E} , le déplacement électrique \vec{D} et la polarisation statique \vec{P} s'écrivent [37,38]:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2)$$

et

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \text{ avec } \varepsilon_r = 1 + \chi \quad (3)$$

où ε_0 est la permittivité du vide et χ est la susceptibilité diélectrique. Pour des milieux homogènes isotropes et linéaires, χ est un scalaire, soit :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) \vec{E} \quad (4)$$

où ε_r est appelée constante diélectrique relative ou permittivité statique relative.

Si le milieu est anisotrope, la susceptibilité est un tenseur d'ordre 2 $\bar{\chi}$:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \bar{\chi} \vec{E} \quad (5)$$

La permittivité, notée ε , peut-être assimilée à la capacité d'un matériau à maintenir des charges séparées. Elle représente donc l'interaction d'une onde électromagnétique avec un milieu matériel. Elle est reliée à l'indice de réfraction de celui-ci par la relation

$$n = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} \quad (6)$$

où μ_r représente la perméabilité magnétique relative du matériau et ε_r sa permittivité relative définie par $\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0$ (avec ε_0 la permittivité du vide).

Comme elle résulte du couplage entre le champ électrique extérieur appliqué et les charges mobiles et les moments dipolaires présents dans le matériau, la spectroscopie diélectrique est une technique qui permet d'étudier l'évolution de la permittivité en fonction de la fréquence et de la température. Dans le cas des polymères et dans une gamme de fréquences comprises entre 10^{-3} Hz et 10^7 Hz, les spectres de relaxation diélectrique peuvent être décomposés en une somme de réponses indépendantes suivant le principe de superposition. Chacune des réponses est appelée « relaxation » ou « mode de relaxation ». Aux basses fréquences, tous les mécanismes contribuent à la polarisation, et les dipôles

restent en phase avec le champ excitateur. Aux plus hautes fréquences, l'inertie des éléments ne leur permet plus de suivre les variations du champ extérieur.

Dans un matériau diélectrique réel, il existe toujours à basses fréquences une faible conductivité appelée également pertes diélectriques. Pour en tenir compte, on définit une permittivité complexe :

$$\varepsilon^*(\omega, T) = \varepsilon'(\omega, T) - i \varepsilon''(\omega, T) \quad (7)$$

où $\varepsilon'(\omega, T)$ est la permittivité réelle ou terme de dispersion, et $\varepsilon''(\omega, T)$ est la partie imaginaire, ou terme d'absorption, qui correspond aux pertes diélectriques dans le matériau.

1.3.1.1 Polarisation des matériaux diélectriques

Comme mentionné précédemment, un matériau diélectrique soumis à un champ électrique acquiert une polarisation \vec{P} qui traduit à l'échelle macroscopique l'orientation des différents dipôles microscopiques. Les fluctuations des différents dipôles suivant les variations du champ sont à l'origine de la polarisation. Différents processus contribuent à la réponse diélectrique. Ils peuvent être dus aux mouvements des molécules elles-mêmes, à des segments de molécules ou à un mouvement collectif de dipôles. De plus, les mouvements de porteurs de charge (électrons, ions, impuretés chargées) contribuent également à la réponse diélectrique sous la forme d'une conductivité macroscopique du matériau.

Par ailleurs, la polarisation correspond à l'orientation des moments dipolaires, et à l'accumulation des charges aux interfaces entre les phases ou sur les électrodes. Quand la fréquence du champ excitateur augmente, les contributions de ces polarisations à la réponse diélectrique décroissent rapidement en raison de l'inertie des molécules qui les empêche de suivre les variations du champ. La mobilité des espèces mises en jeu dans ces processus étant fortement liée à la température, la réponse de tels mécanismes a une importante dépendance avec celle-ci.

Chapitre I :

1.3.1.2 Polarisation atomique et électronique

Les polarisations atomiques et électroniques sont dues au déplacement du nuage électronique autour du noyau d'un atome ou au déplacement d'un atome au sein de la molécule lors de l'application du champ électrique. A la fréquence naturelle d'oscillation du dipôle, il se produit un phénomène de résonance. La polarisation électronique demeure constante jusqu'à des fréquences très élevées (fréquences optiques) en raison de la grande mobilité des électrons.

La contribution des polarisations électronique et atomique à l'excitation électrique est représentée par la permittivité haute fréquence ϵ_∞ telle que

$$\vec{D}_\infty = \epsilon_0 \epsilon_\infty \vec{E} \quad (8)$$

où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide et \vec{D}_∞ l'excitation électrique sous très haute fréquence.

1.3.1.3 Polarisation dipolaire

La polarisation dipolaire, ou orientationnelle, apparaît dans les substances présentant un moment dipolaire permanent susceptible de se réorienter sous l'action d'un champ exciteur. Comme cette polarisation nécessite le déplacement ou la rotation d'espèces moléculaires ou de segments de molécules, ces mouvements sont restreints par leur environnement, ce qui se traduit par une dissipation de l'énergie aux fréquences dites « moyennes ». La libération de chaque mouvement moléculaire donnant lieu à un pic sur la courbe des pertes diélectriques. Aux fréquences élevées, ces mouvements sont figés alors qu'aux fréquences suffisamment basses, ils sont libres, c'est-à-dire qu'ils ne consomment pas d'énergie.

1.3.1.4 Polarisation due à la séparation de charges

Dans le cas de matériaux hétérogènes, la conductivité et la constante diélectrique sont différentes pour chacune des phases. Des charges électriques se concentrent aux

interfaces où il y a discontinuité de la conductivité. Les effets de cette conductivité peuvent se manifester à l'état solide et produire un accroissement des pertes diélectriques à des fréquences relativement proches de celles des relaxations moléculaires. La dépendance en fréquence peut être similaire à la polarisation dipolaire [39].

En raison de la réorientation de dipôles de masse importante ou du déplacement de charges sur de grandes distances, polarisation dipolaire et interfaciale apparaissent à basses fréquences dans le domaine où est définie la permittivité statique ϵ_s qui est assimilée à la polarisation en régime statique lorsque l'ensemble des dipôles est orienté dans le champ électrique exciteur tel que :

$$\vec{D}_s = \epsilon_0 \epsilon_s \vec{E} \quad (9)$$

Avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide et \vec{D}_s est l'excitation en régime statique.

1.3.1.5 Conductivité ionique

À basse fréquence, et d'autant plus à températures élevées, il est nécessaire de prendre en considération l'influence de la conductivité du matériau même si celle-ci est faible. De plus, il a été montré que certains polymères présentent une valeur de pertes diélectriques anormalement élevées dans la région des basses fréquences et à hautes températures. Ce phénomène a été attribué à la présence d'impuretés chargées telle que des ions. La contribution de la conductivité ionique apparaît à basse fréquence en raison du déplacement sur de grandes distances d'espèces chargées de tailles très supérieures à celle des électrons et d'une mobilité réduite en raison de leur interaction avec leur environnement. La conductivité ionique sera développée plus en détails dans la partie 3.3.3.

1.3.1.6 Polarisation et fréquence excitatrice

Lorsqu'un champ électrique de basse fréquence est appliqué à un matériau diélectrique, l'ensemble des mécanismes de polarisation décrits ci-dessus coexistent et se superposent : la permittivité relative ϵ' est alors très élevée. Par contre, lorsque que l'on excite le matériau par un champ de très hautes fréquences, les mécanismes de polarisation

Chapitre I :

interfaciale, dipolaire et ionique sont trop lents pour suivre les variations du champ. Seule la polarisation électronique contribue à la constante diélectrique. Enfin, lorsque la fréquence excitatrice excède 10^{17} Hz, même les électrons ne peuvent plus suivre le champ appliqué et le milieu se comporte alors comme le vide. Entre ces fréquences extrêmes, la permittivité relative ϵ' subit un certain nombre d'accidents correspondant aux fréquences propres de chacun des mécanismes actifs dans le matériau tandis que les pertes diélectriques présentent un pic. Les comportements de ϵ' et ϵ'' sont schématisés dans la Figure 10.

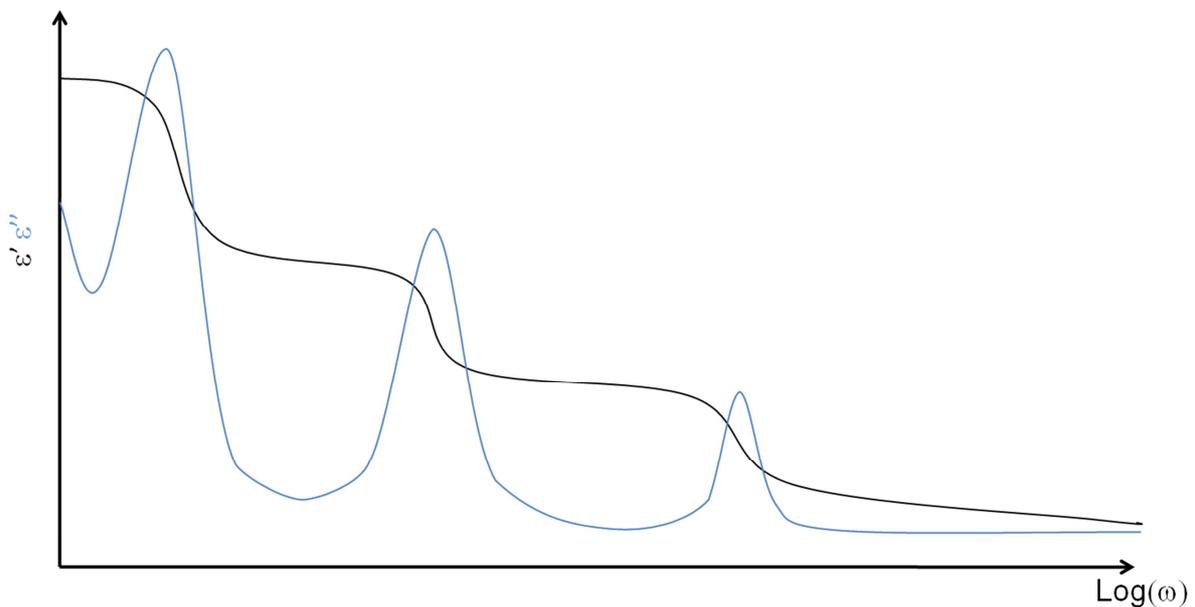


Figure 10: Représentation des permittivités réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' d'un matériau qui présenterait 3 modes de relaxation en fonction de la fréquence

C'est dans cette gamme de fréquence que les études en spectroscopie diélectrique sont généralement réalisées, et où sont définis les domaines de relaxation basse (quelques centaines de Hz), moyenne (quelques centaines de kHz) et haute fréquence (quelques centaines de MHz).

1.3.2 Propriétés diélectriques des cristaux liquides

Dans les milieux anisotropes, cette approche est insuffisante car l'effet du champ électrique diffère selon son orientation. Ce phénomène est à l'origine de la biréfringence car

l'indice de réfraction du milieu est relié à sa permittivité. Pour en rendre compte, tout comme la susceptibilité, la permittivité diélectrique est définie à l'aide d'un tenseur. En alignant le cristal liquide dans une phase nématique, ce tenseur peut se réduire à deux composantes, parallèle et perpendiculaire au directeur de la mésophase. Dans une configuration planaire, le grand axe des molécules est aligné parallèlement aux électrodes, le champ électrique permet donc d'évaluer la composante transverse de la permittivité diélectrique, notée ϵ_{\perp} . A l'inverse, pour une orientation homéotrope, la mesure conduit à la composante parallèle $\epsilon_{//}$. Du point de vue des applications, la quantité la plus importante est l'anisotropie diélectrique $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ car c'est grâce à elle que le champ appliqué permettra une réorientation des molécules dans les cellules d'afficheurs. Selon le moment dipolaire de la molécule mésogène (qui peut être permanent en raison d'un groupe fortement polaire tel qu'une liaison cyano $-\text{C}\equiv\text{N}$ ou induit par la distribution de charges soumises à un champ), cette anisotropie diélectrique peut prendre une valeur positive et tendra alors à aligner le directeur dans la direction du champ ou, au contraire, être négative et aligner le directeur perpendiculairement au champ.

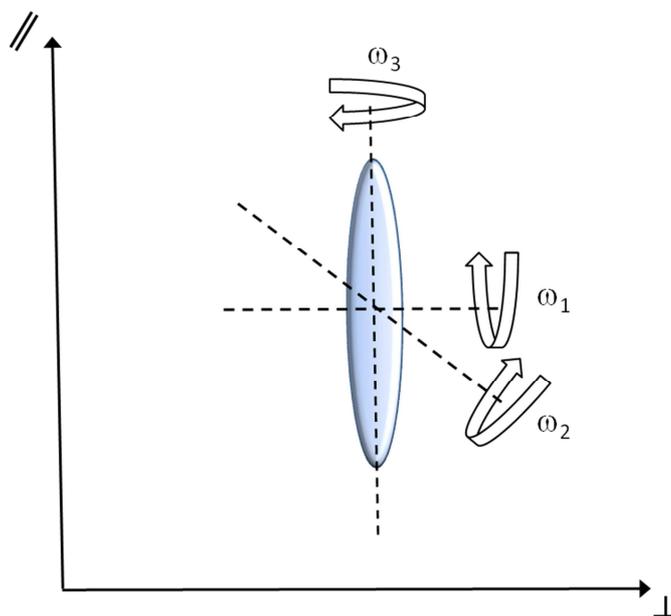


Figure 11: Modes de rotation pour une molécule de type bâtonnet rigide

Chapitre I :

Les mouvements d'une molécule de type bâtonnet peuvent être décrits, dans un cristal liquide nématique, selon trois modes de rotation, représentés dans la Figure 11, qui résultent de la contribution du mouvement de basculement de la molécule autour du petit axe (ω_3), du mouvement de précession autour du directeur (ω_2) et de la rotation autour du grand axe de la molécule (ω_1). Chaque mode de rotation contribuera soit à la composante parallèle, soit à la composante perpendiculaire de la permittivité, soit au deux comme l'illustre la Figure 12.

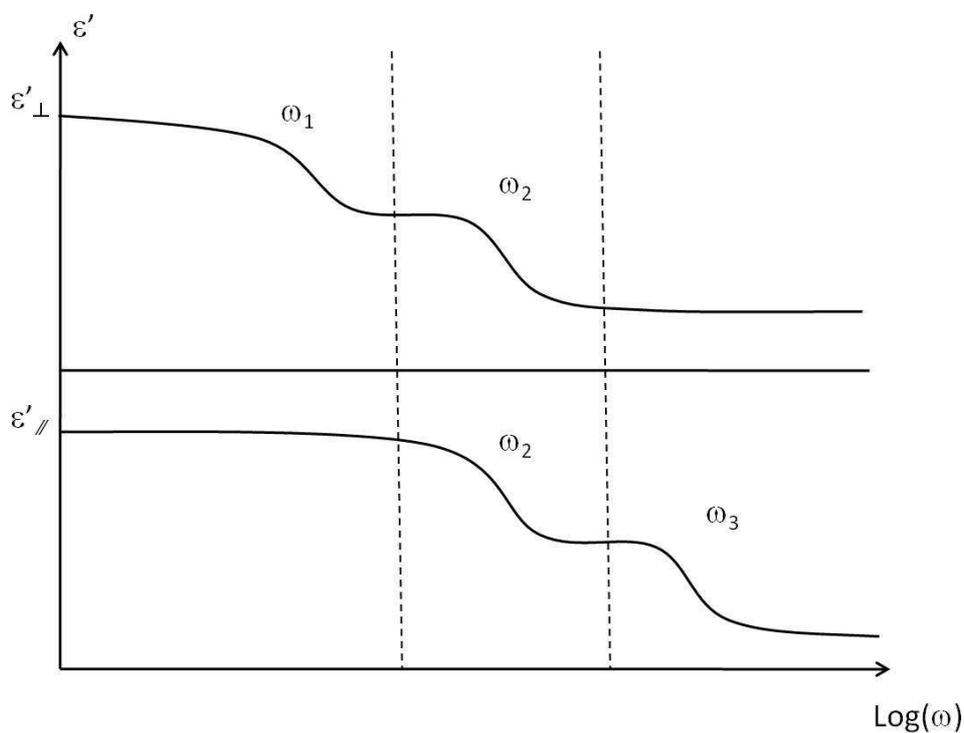


Figure 12: Représentation de la contribution des différents modes de rotation de molécule de type bâtonnet à ϵ'_{\parallel} et ϵ'_{\perp} en fonction de la fréquence.

1.3.3 Relaxation diélectrique

Tout phénomène de relaxation traduit l'existence d'un délai de réponse pour un système soumis à une excitation extérieure. Il y a relaxation diélectrique lorsque, pour certaines fréquences, les dipôles ne peuvent plus suivre les variations du champ électrique au cours du temps impliquant un déphasage entre les mouvements observés et l'excitation.

Ainsi lorsqu'un champ électrique \vec{E} , dépendant du temps, est appliqué à un milieu diélectrique, il apparaît un déphasage entre l'excitation électrique \vec{D} et le champ électrique \vec{E} , tel que :

$$\vec{D} = \epsilon^* \epsilon_0 \vec{E} \quad (10)$$

La permittivité diélectrique complexe $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ traduit la polarisation induite par un champ électrique extérieur dépendant du temps, ainsi que le déphasage résultant de cette sollicitation. Ce déphasage est appelé angle de perte, noté δ , lequel permet de définir le facteur de pertes selon :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (11)$$

Si le champ appliqué est faible, ce qui est le cas de la majorité de nos applications, le phénomène de la relaxation diélectrique entre dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire. Pour un signal $E(\omega)$ périodique de forme simple, la polarisation du milieu évolue de manière périodique et exponentielle, analogue à celle donnant la charge et la décharge d'un condensateur (Modèle de Debye) [39].

Le temps de relaxation τ des dipôles est alors défini comme le temps nécessaire pour que la polarisation décroisse en $1/e$ par rapport à sa valeur initiale. Le modèle de Debye constitue la base des modèles utilisés actuellement. Il assimile la relaxation dipolaire à un système mécanique où les forces s'opposant à la réorientation des dipôles sont purement visqueuses, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de forces élastiques de rappel. La variation de la permittivité du matériau entre une valeur maximale ϵ_s et une valeur minimale ϵ_∞ idéalement observée à une fréquence infinie est décrite par la relation suivante :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (12)$$

En séparant les parties réelle et imaginaire de l'équation il résulte :

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (13)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (14)$$

Chapitre I :

Entre les très hautes fréquences (correspondant à ϵ_∞) et celles conduisant à la saturation de l'orientation des dipôles (correspondant à ϵ_s), il existe une bande de fréquence, appelée domaine de relaxation, pour lequel il existe un déphasage entre le champ appliqué et les dipôles.

La dérivée de l'expression de ϵ'' (par rapport à ω) montre que les pertes diélectriques passent par un maximum lorsque :

$$\omega_c = \frac{1}{\tau} = 2\pi f_c \quad (15)$$

Où f_c est la fréquence de relaxation pour laquelle la dissipation de l'énergie est maximale ; il existe une ou plusieurs fréquences de relaxation, chacune correspondant à une contribution à la permittivité diélectrique totale ; si ces différentes contributions à la permittivité électrique s'opèrent à des fréquences distinctes, elles peuvent être observées dans les spectres diélectriques.

1.3.3.1 Interprétation des temps de relaxation

Afin de déterminer la nature des processus de relaxation étudiés ainsi que les valeurs des énergies d'activation U qui leurs sont associées, les temps caractéristiques (temps de relaxation, $\frac{1}{\tau} \propto f_c$) sont représentés en fonction de l'inverse de la température $1/T$.

Lorsque l'évolution de f_c en fonction de $1/T$ est linéaire, le processus de relaxation mis en jeu est attribué aux mouvements non coopératifs. La pente de la droite est alors proportionnelle à l'énergie d'activation U du processus engagé (loi d'Arrhenius) :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{RT}\right) \quad (16)$$

Lorsque cette évolution est curviligne, il y a une déviation vis-à-vis de la loi d'Arrhénius indiquant que le processus de relaxation est dû essentiellement aux mouvements coopératifs. Les variations des temps de relaxation avec la température sont alors souvent décrites à partir d'une loi de type Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{-B}{T-T_v}\right) \quad (17)$$

Où B est à nouveau un paramètre d'énergie d'activation et T_v correspond à la température idéale de transition [40, 41].

Après la présentation des propriétés diélectriques qui seront étudiées dans ce travail, la section suivante de ce chapitre concerne une propriété particulière aux matériaux étudiés : Le photochromisme.

1.4 Le photochromisme

1.4.1 Principe

Le photochromisme [42] est la propriété que possèdent certaines espèces chimiques de présenter une transformation réversible, induite par la lumière, entre deux états ayant des spectres d'absorption différents.

Le rayonnement électromagnétique induit une transformation d'un état 1 de la matière vers un état 2 lorsque sa longueur d'onde λ_1 correspond à une zone d'absorption du photochrome dans l'état 1. La transformation inverse ($2 \rightarrow 1$) est amorcée soit par l'absorption d'une longueur d'onde λ_2 (correspondant à une zone d'absorption du photochrome dans l'état 2) soit par un processus thermique (Δ). De part la réaction de retour vers l'état 1, il est possible de définir deux types de photochrome :

- Les photochromes de type P, si le retour ne peut être induit que par voie photochimique
- Les photochromes de type T, si le retour peut également être induit thermiquement

L'origine de ces réactions se trouve dans des modifications structurales sous l'effet du rayonnement électromagnétique, modifications qui peuvent être de différentes natures : transfert de proton [43-46], ouverture/fermeture de cycles [47-51], ou, isomérisation Trans-Cis autour de doubles liaisons [52]. Ces changements de structure impliquent également de fortes modifications de la configuration électronique et des paramètres physiques de l'espèce chimique (moment dipolaire, indice de réfraction, conductivité, constante

Chapitre I :

diélectrique, ...). Le photochromisme couvre un large champ d'études et d'applications de par la diversité des molécules photochromes et des formes sous lesquelles on peut l'observer : solutions, polymères [53], cristaux liquides [54], sol-gels [55], phases amorphes, phases cristallines,...

L'isomérisation Trans-Cis se rencontre dans l'étude de diverses familles de composés chimiques. Particulièrement, les stilbènes, les azobenzènes [56] et leurs dérivés présentent une isomérisation autour de la liaison C=C ou N=N sous irradiation ultra-violette. La modification du spectre d'absorption entre les deux formes n'est pas très prononcée en raison d'une faible différence de conjugaison entre les deux états. Toutefois, ces composés sont très utilisés du fait de leur facilité de mise en œuvre et leur comportement dichroïque et biréfringent [57].

1.4.2 Les composés azoïques (azobenzènes)

Les azobenzènes se caractérisent par la présence d'un groupement $\phi-N=N-\phi$ (où ϕ représente un cycle benzénique), et tirent leur nom de la présence d'une double liaison $-N=N-$ (liaison azoïque). Les molécules azobenzènes existent sous deux formes isomères : l'isomère Trans (ou E) et l'isomère Cis (ou Z) qui furent isolés pour la première fois par Hartley en 1937 grâce à des extractions successives [58]. Il a également montré que la forme Trans est thermodynamiquement plus stable que la forme Cis avec un écart d'énergie entre les deux formes de l'ordre de 50 kJ.mol^{-1} [59].

Lors de l'absorption d'un photon sous irradiation à une longueur d'onde caractéristique dépendant de la nature du composé azoïque, la molécule peut passer de sa forme Trans la plus stable à sa forme Cis [60] (Figure 13). On parle alors d'isomérisation photochimique ou de photo-isomérisation. Comme la forme Cis n'est pas stable thermiquement, après quelques heures/jours dans l'obscurité, la molécule relaxe dans sa forme Trans de plus faible énergie. La réaction inverse peut-être obtenue par voie photochimique en appliquant une irradiation à une longueur d'onde caractéristique à l'isomère Cis ou par activation thermique.

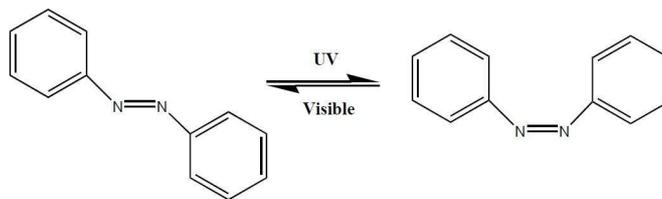


Figure 13: Principe de l'isomérisation des azobenzènes

L'isomérisation Trans-Cis de la molécule entraîne une variation importante de la structure de la molécule. Alors que l'isomère Trans présente une structure quasi-plane [61], en raison de l'encombrement stérique, les substituants de l'isomère Cis se situent de part et d'autre de la double liaison et hors du plan. Cette modification structurelle entraîne d'importantes variations de la polarité de la molécule lors de l'isomérisation. En outre, cette transformation affecte les propriétés optiques de la molécule, particulièrement son spectre d'absorption.

1.4.3 Mécanisme d'isomérisation des composés azoïques

Le mécanisme de l'isomérisation a longtemps fait polémique dans la communauté scientifique. Les deux mécanismes proposés étant soit la rotation des substituants autour de la double liaison N=N, soit une inversion d'un des doublets libres de l'azote avec l'un des doublets liants de la liaison. Il est aujourd'hui admis que la relaxation thermique se fait par l'intermédiaire de la rotation, alors que pour la photo-isomérisation les deux mécanismes sont possibles [62] (Figure 14). Si, historiquement, la rotation a été favorisée [63], des études récentes de spectroscopie Raman picoseconde et de fluorescence femtoseconde montrent l'existence de la double liaison durant tout le processus, confirmant le mécanisme d'inversion [64,65]. En revanche, Ho et al. [66] ont mis en évidence que la photo-isomérisation d'un composé spécifique (nitro-azobenzène) passe par l'intermédiaire de la rotation. En outre, les calculs ab initio et les calculs fonctionnels de densité indiquent que les deux voies sont énergétiquement accessibles, bien que l'inversion soit favorisée [67,68]. Ainsi, les deux mécanismes peuvent coexister, l'un dominant parfois, selon le chromophore et son environnement particulier. Actuellement, le consensus semble être que l'inversion est

Chapitre I :

la voie dominante pour la plupart des azobenzènes [69]. Ceci semble expliquer le fait que les composés azoïques peuvent s'isomériser facilement même dans des matrices rigides, telles que les polymères vitreux, puisque, pour avoir lieu, le mécanisme d'inversion nécessite un plus petit volume que lors d'un mécanisme de type rotation.

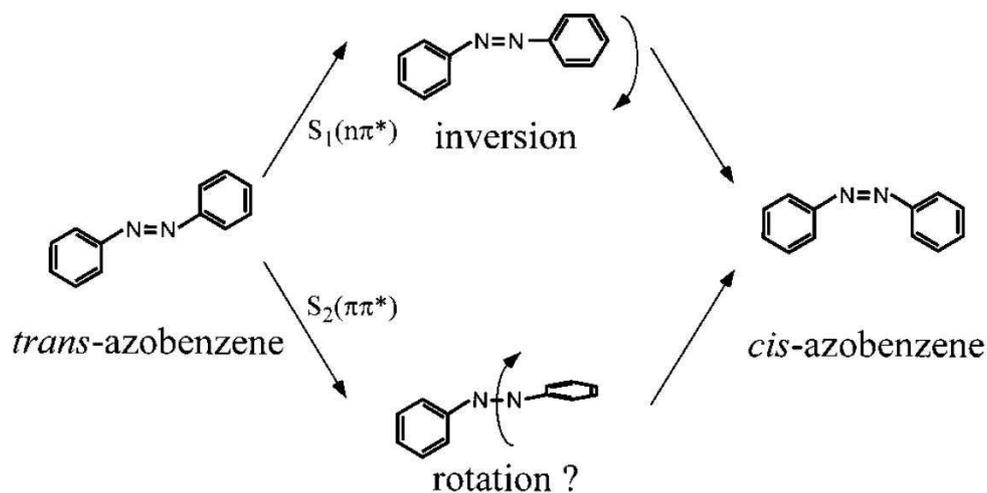


Figure 14: Mécanismes d'isomérisation des azobenzènes [65].

Dans ce travail, des cristaux liquides appartenant à la famille des azobenzènes seront étudiés. Ils présentent donc à priori un photochromisme de type T résultant de l'isomérisation Trans-Cis autour de la double liaison azoïque ($N=N$) sous l'effet d'une excitation lumineuse.

CHAPITRE 2: MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Après avoir rappelé les principes de fonctionnement des accumulateurs au lithium et les caractéristiques générales des cristaux liquides, les propriétés des matériaux diélectriques et photochrome ont été présentées. Le but de ce prochain chapitre est de présenter les composés étudiés et de détailler les techniques expérimentales employées.

Tout d'abord, les composés et l'élaboration des échantillons seront décrits afin de mettre en évidence la pertinence de l'utilisation de ces matériaux pour cette étude, mais aussi pour expliquer comment ils ont été mis œuvre lors des expérimentations. Les techniques expérimentales seront alors détaillées avec, dans un premier temps, les méthodes permettant de caractériser les produits, et plus particulièrement leurs séquences de phases, et leur structure correspondante mais aussi leurs propriétés optiques, notamment, d'absorption. Dans un second temps, les instruments de mesures diélectriques et d'étude courant/tension seront présentés. Ces appareils de mesure ayant été installés durant ce travail, une part importante de cette section sera consacrée à la validation des résultats expérimentaux obtenus sur ces instruments.

2.1 Présentation du composé étudié

Afin de mettre en évidence l'intérêt, sur la conductivité ionique, d'une organisation à l'échelle moléculaire dans les électrolytes, nous nous sommes intéressés à de nouveaux matériaux originaux présentant de fortes anisotropies modifiables grâce à des propriétés de photosensibilité. Ces matériaux hybrides apparaissent comme un thème à la charnière de nos différents centres d'intérêts : étude structurale et dynamique de la matière, matière molle et anisotrope, cristaux liquides photosensibles et plus récemment cristaux liquides conducteurs ioniques.

Chapitre II :

2.1.1 Présentation du composé

Les composés étudiés ont été synthétisés à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (Université Paris-Sud). Leurs architectures moléculaires sont présentées sur la Figure 15. Ils comportent une ou deux structures aromatiques sur lesquelles des chaînes poly(éthylène)oxide (PEO) ont été greffées dans différentes positions. Les chaînes poly(éthylène oxide) en font de bons candidats pour une utilisation en tant qu'électrolytes dans la technologie des batteries au lithium notamment. Par ailleurs, la fonction azobenzène présente dans la structure aromatique leur confère des propriétés de photosensibilité. Les trois composés étudiés ont été nommés respectivement PEOMe, PEOC6 et PEO600 en référence à leurs formules chimiques (Figure 15). Les composés PEOMe et PEOC6 présentent un cœur aromatique rigide et des chaînes PEO flexibles aux extrémités ; les abréviations Me et C6 font référence à la longueur des chaînes latérales positionnées sur ce cœur. Le composé PEO600, quant à lui, présente deux cœurs rigides aromatiques en positions terminales reliés par une chaîne flexible PEO centrale.

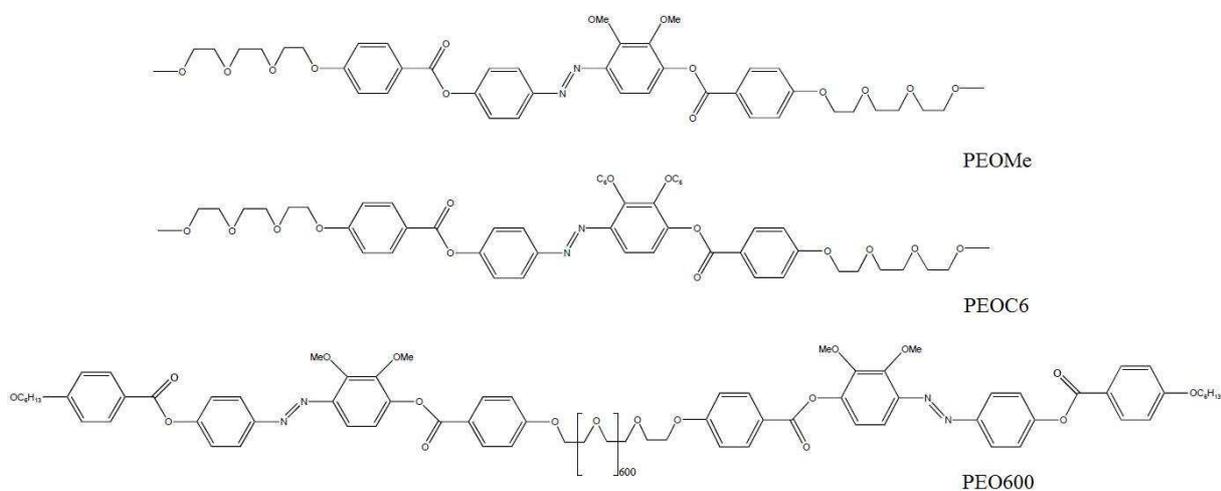


Figure 15: Formule chimique des composés étudiés : PEOMe, PEOC6, PEO600

Des sels de lithium ont ensuite été dissous dans ces structures mésogènes avec un rapport molaire nématogène/sel de 5 : 1 (correspondant à un rapport molaire Li/O de 0.025). Les différents anions couplés au lithium sont Cl^- (chloride), BF_4^- (tetrafluoroborate), ClO_4^- (percolate), CF_3SO_3^- (triflate) ou $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ (trifluoromethane sulfonamide, ou NTFSi).

Matériaux et Techniques Expérimentales

Un travail précédent en RMN présente le trifluoromethane sulfonamide comme le sel conférant la plus grande mobilité au lithium [21]. Ainsi, de façon à optimiser la conductivité, les composés dopés avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ont été sélectionnés préférentiellement pour cette étude, même si d'autres systèmes ont été étudiés, notamment pour la réalisation de gels anisotropes.

2.1.2 Élaboration des cellules

Afin d'étudier un cristal liquide, il est préférable de contrôler l'orientation du directeur. Pour ce faire le matériau a été confiné dans une cellule commerciale d'épaisseur donnée (EHC Inc. Japan ou AWAT, Poland). La cellule est constituée de deux plaques de verre, chacune étant recouverte d'une électrode conductrice transparente constituée d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) d'une surface de 25mm^2 (Figure 16).

Une couche d'alignement recouvrant les électrodes permet d'imposer un ancrage aux molécules de cristal liquide qui peut-être soit planaire, soit homéotrope. Pour les cellules utilisées, cette couche d'alignement est à base de polyimides. Les plaques de verres formant la cellule sont collées en regard l'une de l'autre. Des espaceurs permettent de contrôler l'épaisseur de la cellule. L'épaisseur de la cellule fournie par le fabricant a été vérifiée par interférométrie, l'erreur est inférieure à 5%.

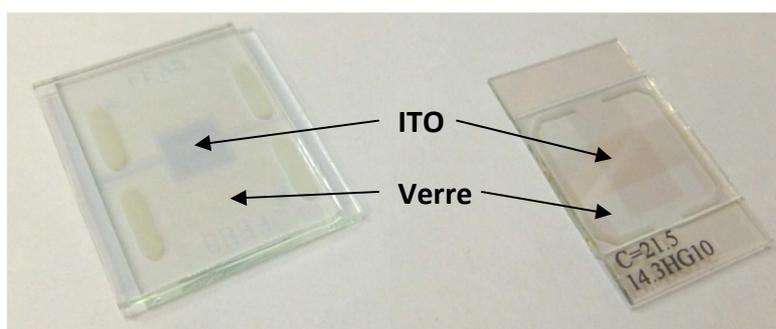


Figure 16: Photographie de cellules utilisées pour orienter et caractériser les CL électrolytes étudiés. à gauche: EHC; à droite: AWAT

Le cristal liquide est ensuite inséré au sein de la cellule par capillarité en le déposant à la jonction des deux lames de verres. La connexion électrique est ensuite assurée par deux fils de cuivre collés au moyen de laque d'argent sur les électrodes ITO.

Chapitre II :

2.2 Techniques de caractérisation

2.2.1 Analyse Enthalpique Différentielle

Lorsqu'un matériau subit un changement d'état physique, tel qu'une fusion ou la transition d'une phase cristalline vers un autre état, il y a absorption ou dégagement d'énergie sous forme de chaleur. L'analyse enthalpique différentielle (AED ou Differential Scanning Calorimetry, DSC) permet de repérer ces transitions et de les caractériser. Le calorimètre différentiel à balayage employé est de marque TA (DSC Q2000, Figure 17). Il est équipé d'une unité de pilotage pour le refroidissement et fonctionne sur le principe d'un fluxmètre. Il se compose d'un four à l'intérieur duquel sont disposées deux cellules identiques placées sur un même support de grande conductivité thermique (constantan). Deux thermocouples sont placés respectivement sous chaque cellule, pour la mesure des flux de chaleur issus de l'échantillon et de la référence. De par son principe, ce type de calorimètre limite les réglages de ligne de base et de balance, rencontrés fréquemment dans les systèmes à compensation de puissance.

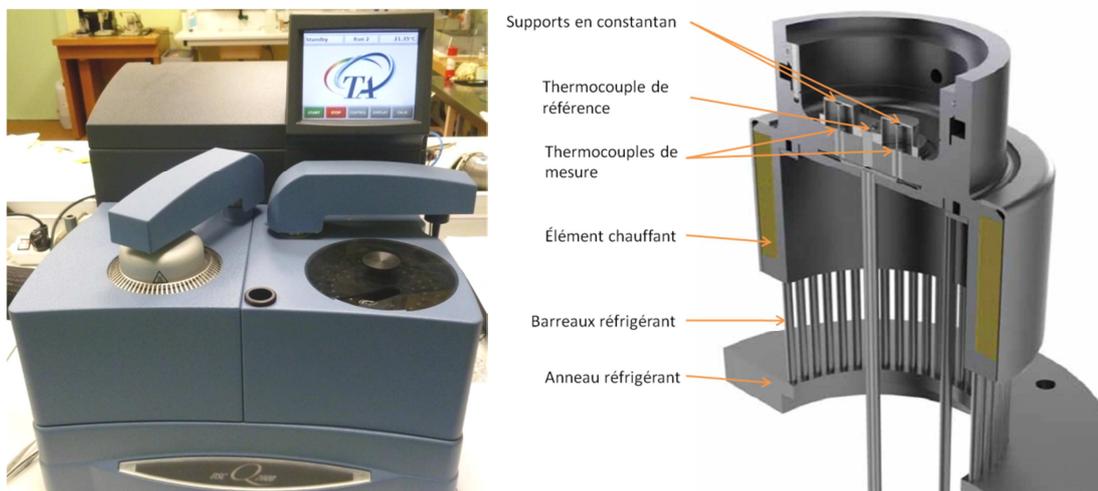


Figure 17: Photo de la DSC Q2000 et vue en coupe du four du calorimètre

L'exploitation des thermogrammes résultants de l'AED permet de déterminer les températures de transition du produit (fusion, cristallisation, transition vitreuse,...), les énergies de transition, les capacités calorifiques des différents états de la substance. Par

ailleurs, le suivi de réactions, notamment de polymérisation, et par conséquent la détermination de paramètres tels que le taux de conversion du monomère et le temps de réaction peuvent être estimés.

2.2.2 Microscopie optique en polarisation

Cette technique d'observation repose sur la rotation du plan de polarisation de la lumière lors de la traversée d'un matériau biréfringent. Il suffit, pour ce faire, de placer un échantillon (généralement entre lame et lamelle) sur un microscope optique (Olympus BX60, illustré en Figure 18) équipé d'un polariseur et d'un analyseur dont les directions de polarisation sont orthogonales. Couramment utilisée dans l'étude des cristaux solides, cette technique a un grand intérêt dans l'observation de cristaux liquides car elle permet de repérer les textures caractéristiques des mésophases et d'étudier leur évolution en fonction de la température. Pour ce faire, une platine de chauffage/refroidissement de marque Linkam LTS350 a été utilisée. Cette platine peut réguler la température sur une plage allant de -150°C à 350°C .

Les textures ont été photographiées à l'aide d'une caméra CCD (ProgRes C5 de chez Jenotik) et de son logiciel dédié (ProgRes CapturePro 2.5).

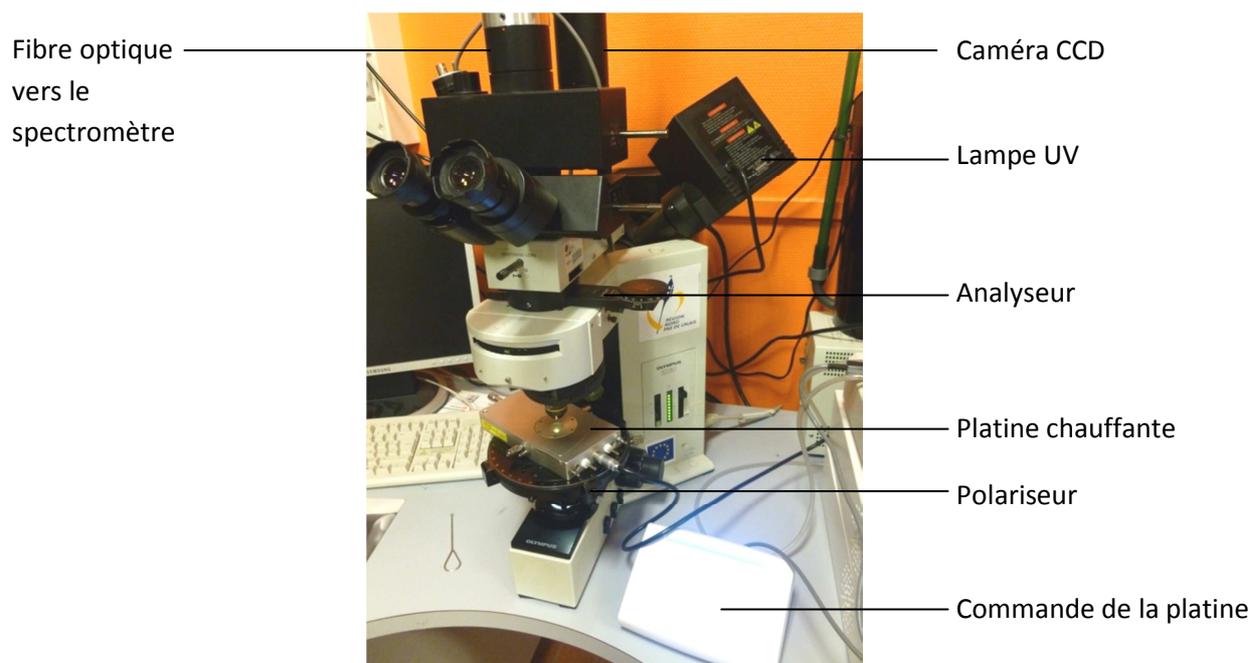


Figure 18: Photographie du microscope optique polarisant

2.2.3 Diffraction aux Rayons X

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances intermoléculaires, l'observation du diagramme de diffraction donnant l'intensité des pics de diffraction en fonction de l'angle de diffraction (2θ) des rayons X permet d'identifier les distances caractéristiques inter- ou intra-moléculaires. Pour un solide cristallin, la distance d interréticulaire caractéristique de l'ordre tripériodique peut être mesurée au moyen d'un réseau cristallin (qui forme une loi de Bragg) :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (19)$$

où n est un entier représentant l'ordre de réflexion et λ la longueur d'onde des rayons X incidents.

Dans les cristaux liquides, l'ordre est à courte portée, unidimensionnel dans les nématiques, et bidimensionnel dans les smectiques calamitiques. Il se traduit par des pics plus ou moins larges et diffus. L'ordre nématique est caractérisé localement par des molécules dont les axes longs sont quasi parallèles, le diagramme de diffraction présente souvent un pic diffus aux environs de $2\theta = 20^\circ$ lié, entre autres, à la distance inter-axe. Les cristaux liquides smectiques présentent un ordre bidimensionnel, les molécules s'ordonnent quasiparallèlement à l'intérieur de couches. En plus de « l'anneau liquide » aux grands angles ($2\theta=20^\circ$), un pic fin et intense peut apparaître aux petits angles correspondant à la distance entre les couches d'empilement. L'ordre restant local et les distances intermoléculaires étant distribuées autour d'une valeur moyenne, le diffractogramme présente des pics larges de forme lorentzienne.

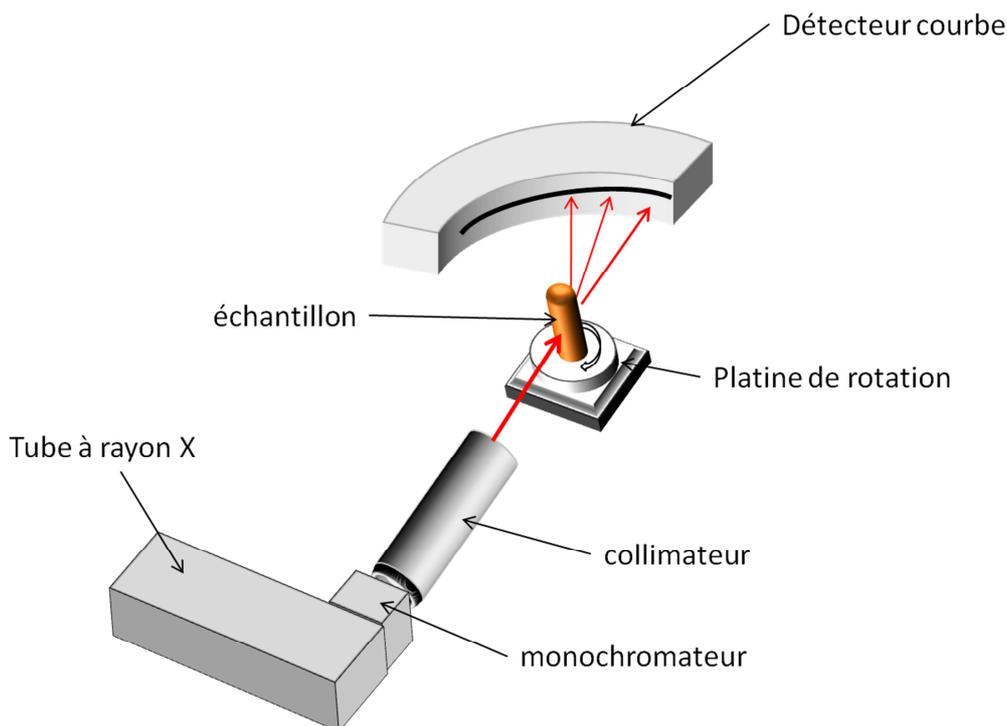


Figure 20: Schéma de principe du diffractomètre INEL CPS 120

Dans cette étude, nous avons utilisé un diffractomètre dont le schéma de principe est présenté Figure 20. Le matériau étudié est inséré dans un capillaire en verre de 0,7mm de diamètre, le remplissage du tube se faisant en phase liquide par capillarité. Des orientations préférentielles peuvent éventuellement être observées et conduire à des variations de l'intensité diffractée. Un système de chauffage à air soufflé piloté par un régulateur de température assure le contrôle de la température de l'échantillon. Les photons X diffractés sont collectés simultanément par un détecteur courbe INEL CPS 120.

2.2.4 Spectroscopie d'absorption

La spectroscopie UV/visible repose sur l'absorption de photons incidents issus d'une source lumineuse (halogène/ Xdeutérium) par la matière. Après la traversée de l'échantillon, la lumière est dirigée au moyen de fibres optiques dans un spectromètre (Ocean Optics USB2000) constitué d'un réseau monochromateur qui diffracte les rayons incidents sur une barrette de capteurs CCD, permettant la mesure de l'intensité de chaque longueur d'onde comprise entre 175nm et 1014nm atteignant le capteur (Figure 21). Une fibre optique

positionnée perpendiculairement à l'axe optique du faisceau de mesure permet d'amener le rayonnement UV sur l'échantillon.

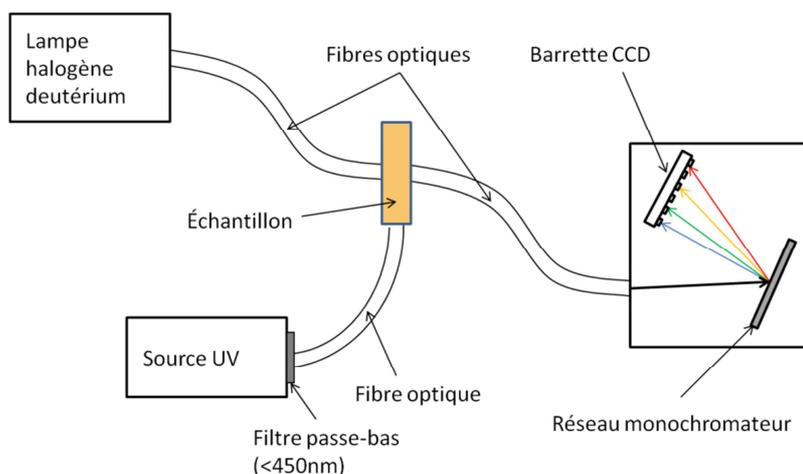


Figure 21: Schéma de principe du spectromètre d'absorption

Chaque structure moléculaire possédant son spectre propre, la spectroscopie d'absorption en solution (dans le CH_2Cl_2 , une cuve contenant du dichlorométhane pur est employée comme référence) a été utilisée pour déterminer les longueurs d'ondes caractéristiques des matériaux étudiés et en particulier les transformations correspondant au processus d'isomérisation Cis/Trans.

2.3 Méthodes expérimentales de caractérisation

2.3.1 Mesures de conductivité électrique

Afin d'effectuer des mesures de conductivité des électrolytes étudiés, une tension a été appliquée aux échantillons. Insérés dans des cellules commerciales pour assurer l'alignement des cristaux liquides, l'intensité du courant les traversant a été mesurée. Lors de cette manipulation, le contrôle de la température de l'échantillon est assuré par une platine Linkham LTS350 alors qu'une fibre optique permet d'amener des rayonnements UV sur la cellule selon les besoins de l'expérience. Un filtre anti-calorique permet de dissiper une grande partie de la chaleur amenée par le rayonnement UV.

Chapitre II :

L'instrument utilisé pour cette manipulation, le sourcemeter 2635 de Keithley, est la combinaison d'une source de courant ou de tension stabilisée et d'un multimètre de très grande résolution (1fA) permettant des mesures courant-tension (I-V) simultanées. Les matériaux étudiés étant des électrolytes et sachant que ce type d'instrument est conçu pour des mesures en courant continu, il a été reprogrammé pour délivrer un courant sous forme de créneaux ou de pulse dans le but de limiter le phénomène de charge et de polarisation associé aux espèces ioniques en présence. Le programme, écrit en TSP, langage propriétaire de Keithley, est présenté en Annexe 2. Ce langage a l'avantage d'être exécuté directement sur l'instrument de mesure, accélérant les prises de décisions et évitant les ralentissements dus aux transferts de données. Néanmoins, la fréquence de la tension appliquée est limitée à 1kHz par le temps du cycle machine.

Par ailleurs, un autre montage a été réalisé en couplant le générateur de courant 6221 et le nanovoltmètre 2182A de Keithley afin d'effectuer des mesures de tension lors de l'application de créneaux ou de pulses de courant (Figure 22) limitant ainsi les phénomènes de charges et d'échauffements du matériau.

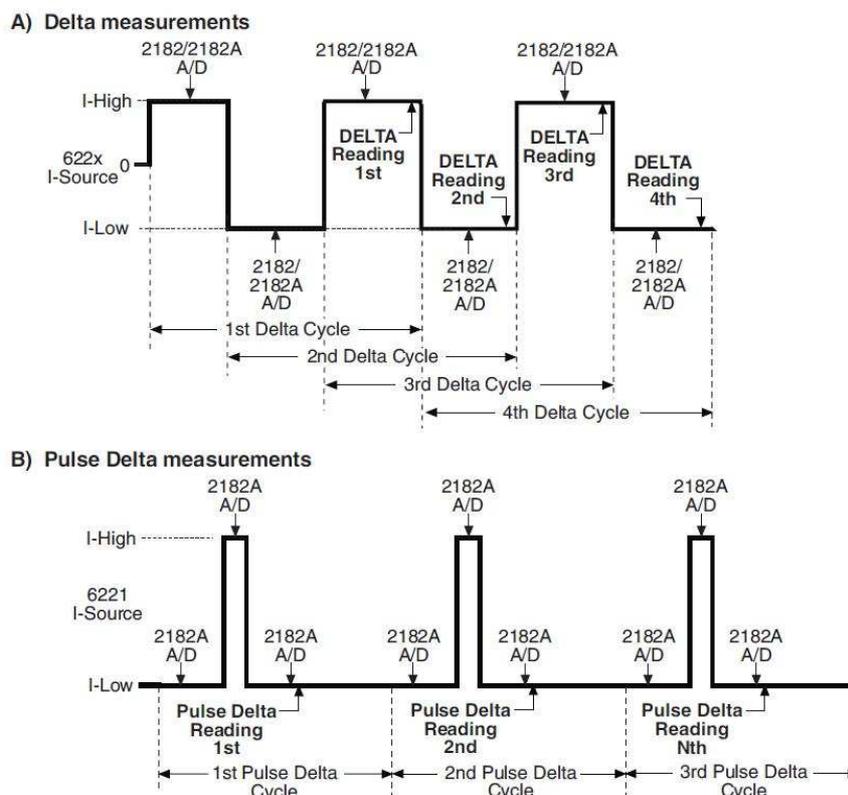


Figure 22: Mesures en mode créneau (A) et en mode pulses (B)

En mode créneaux, le nanovoltmètre effectue trois lectures de la tension (deux en I-High et une en I-Low pour les cycles impairs et inversement pour les cycles pairs) et la mesure est moyennée au travers de l'algorithme :

$$U_{delta} = \frac{X-2Y+Z}{4} * (-1)^n \quad (20)$$

Où X , Y et Z sont les trois lectures de la tension et n est le numéro du cycle -1

En mode pulse, le nanovoltmètre effectue également trois lectures de la tension (une lors du pulse en I-High et deux en I-Low) et la mesure est moyennée au travers de l'algorithme :

$$U_{pulse} = \frac{2B-A+C}{4} \quad (21)$$

A et C sont les valeurs mesurées de tension en I-low et B correspond à la valeur mesurée lors du pulse. La troisième lecture (C) peut éventuellement être désactivée dans le cas d'un échauffement du matériau en raison du pulse de courant qui peut entacher d'erreur cette lecture.

2.3.2 Spectroscopie diélectrique

2.3.2.1 Principe de mesure

Le principe de mesure en spectroscopie diélectrique est de mesurer l'impédance d'un matériau en fonction de la fréquence du champ électrique sinusoïdale appliqué. Les caractéristiques diélectriques sont alors déterminées à partir de l'impédance mesurée en considérant l'échantillon comme un circuit passif constitué d'une capacité C_{mat} et d'une résistance R_{mat} en parallèle (Figure 23).

Chapitre II :

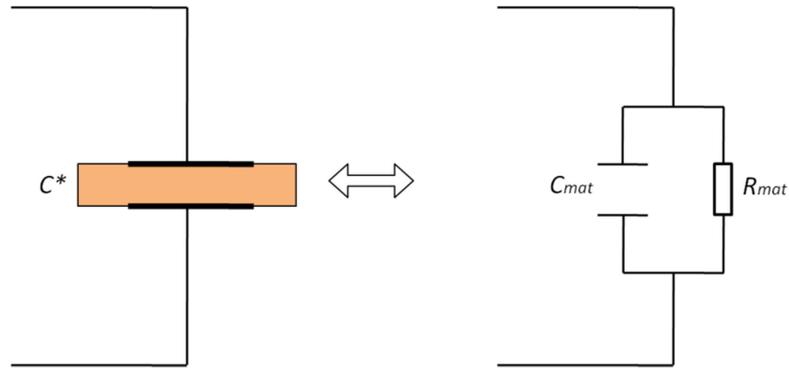


Figure 23: Modèle électrique pour un matériau diélectrique entre deux électrodes

Le comportement microscopique du matériau diélectrique peut alors être déduit de la réponse macroscopique de l'échantillon à la fréquence du champ exciteur. La constante diélectrique $\epsilon^*(\omega)$ d'un matériau peut être déduite pour un condensateur de capacité C^* rempli de ce matériau par la relation :

$$\text{---} \quad (22)$$

où C_0 est la capacité à vide de la cellule. Lorsque le matériau diélectrique est soumis à une contrainte alternative (), la permittivité diélectrique complexe peut être déduite par la mesure de l'impédance complexe $Z^*(\omega)$:

$$\text{---} \quad (23)$$

avec, --- (24)

où $J^*(\omega)$ est la densité de courant complexe. On peut donc déduire les valeurs de $\epsilon'(\omega)$ et $\epsilon''(\omega)$:

$$\text{---} \quad (25)$$

$$\text{---} \quad (26)$$

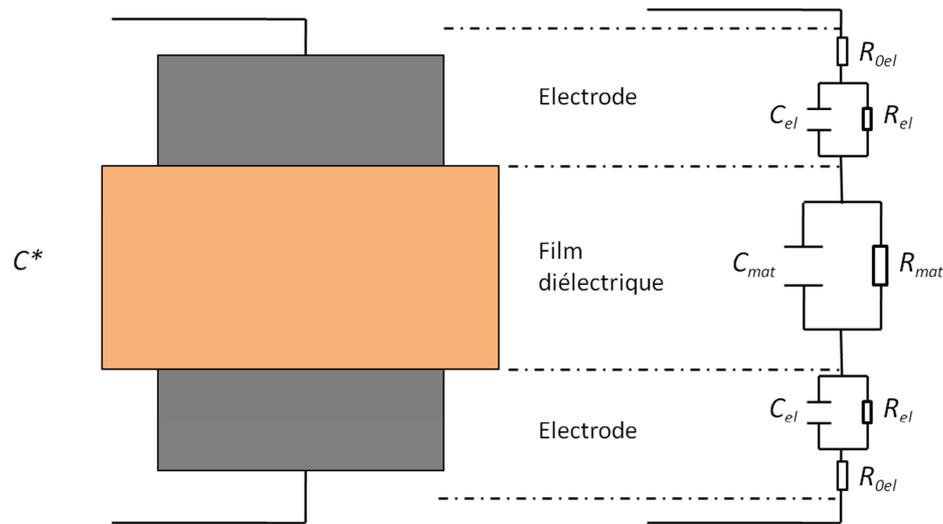


Figure 24: Schéma équivalent de la cellule de mesure en spectroscopie diélectrique

Dans la pratique, la mesure effectuée correspond à l'impédance de l'échantillon complet comprenant le film diélectrique auquel s'ajoutent les électrodes (Figure 24). L'impédance mesurée est donc égale à la somme des impédances des électrodes et de celle du matériau :

(27)

2.3.2.2 Dispositif de mesure

Les mesures des parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe des matériaux étudiés ont été réalisées, sous un champ exciteur sinusoïdal de 5mV d'amplitude, à l'aide de deux ponts d'impédance et analyseur gain/phase :

-Le pont HP 4192A permet de générer une tension sinusoïdale dans la gamme de fréquence 5 Hz-13 MHz.

-le Modulab Solartron de chez Ametek permet des mesures avec des fréquences plus basses allant de 10^{-6} Hz à 1MHz.

Ce second modèle a été commandé pendant le travail de thèse, il m'a donc été demandé d'assumer la mise en place et la validation des mesures effectuées. Une série de

Chapitre II :

tests a donc été réalisée dans un premier temps pour permettre la comparaison des résultats obtenus avec ceux du pont HP. Le spectre diélectrique d'un module de test stable (dont le schéma électrique est présenté Figure 25) a été enregistré sur les deux dispositifs puis les résultats obtenus ont été comparés.

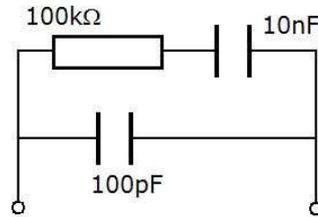


Figure 25: Schéma électrique de l'échantillon test

Les capacités C' et C'' , grandeurs physiquement mesurées sur les deux ponts d'impédance sont présentées sur la Figure 26. Elles se superposent parfaitement. Cependant, les résultats en permittivité des deux instruments diffèrent fortement. Il s'est avéré que ces différences pouvaient être attribuées à la capacité de référence C_0 .

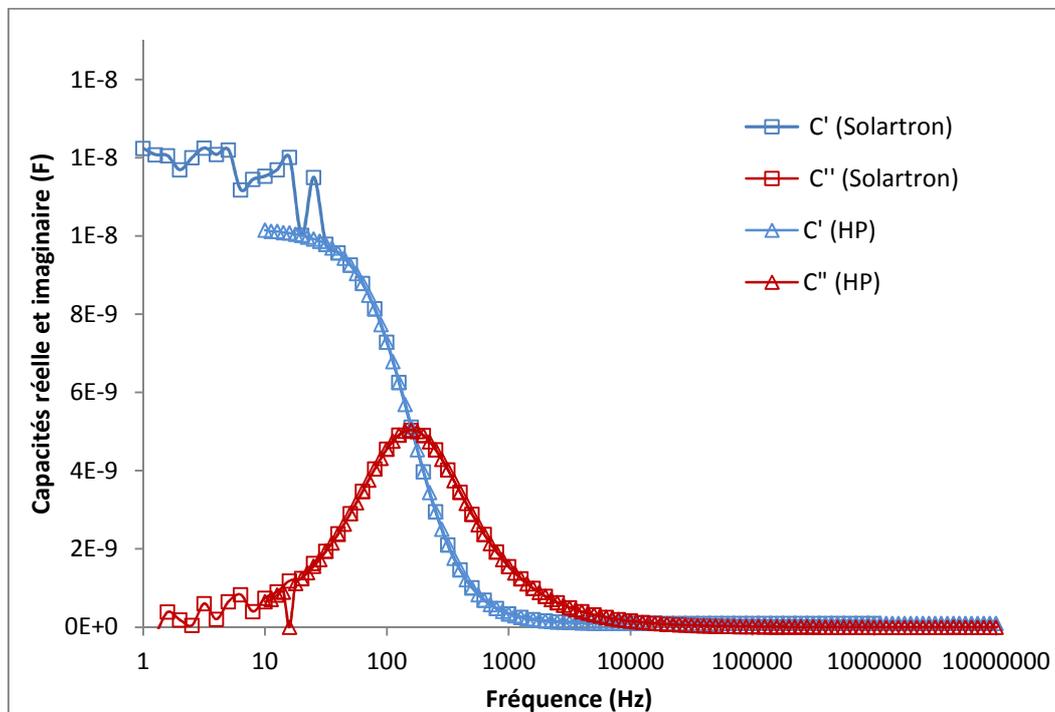


Figure 26: Parties réelles et imaginaires de la capacité de l'échantillon de test, mesurées sur les deux ponts d'impédance

En effet, les parties réelles et imaginaires de la permittivité sont calculées au moyen des équations (25) et (26). La capacité de référence C_0 étant, dans le cas du pont HP, enregistrée en fonction de la fréquence à partir de la cellule commerciale avant l'insertion du cristal liquide ($C_0(\omega)$), alors que, avec le Solartron, elle est représentée par une capacité théorique ($C_{0\text{théo}}$) constante sur toute la gamme de fréquence. Celle-ci est estimée au travers des paramètres de surface (S) et d'épaisseur (e) de la cellule entrés dans le logiciel par la relation :

$$C_{0\text{théo}} = \epsilon_{\text{air}} \frac{S}{e} \quad (28)$$

Afin de s'affranchir de cette capacité de référence théorique, le spectre diélectrique de la cellule à vide a été enregistré sur le Solartron puis les valeurs des parties réelles et imaginaires de la cellule remplie de cristal liquide obtenues sur cet instrument ont été divisées par la partie réelle du spectre de la cellule à vide correspondant à :

$$\epsilon'_{0}(\omega) = \frac{C_0(\omega)}{C_{0\text{théo}}} \quad (29)$$

Ainsi,

$$\frac{\epsilon'_{\text{solartron}}(\omega)}{\epsilon'_{0}(\omega)} = \frac{C_{\text{mat}}}{C_{0\text{théo}}} \frac{C_{0\text{théo}}}{C_0(\omega)} = \frac{C_{\text{mat}}}{C_0(\omega)} = \epsilon'_{\text{HP}} \quad (30)$$

et

$$\frac{\epsilon''_{\text{solartron}}(\omega)}{\epsilon'_{0}(\omega)} = \frac{1}{\omega R_{\text{mat}} C_{0\text{théo}}} \frac{C_{0\text{théo}}}{C_0(\omega)} = \frac{1}{\omega R_{\text{mat}} C_0(\omega)} = \epsilon''_{\text{HP}} \quad (31)$$

Une fois ce traitement des données effectué, les valeurs des parties réelles et imaginaires mesurées sur les deux instruments sont cohérentes comme le montre la Figure 27 sur laquelle les losanges représentent les données obtenues sur le Solartron, les ronds les données du pont HP, et les lignes continues l'évolution des parties réelle et imaginaire obtenues après traitement des données du Solartron.

Chapitre II :

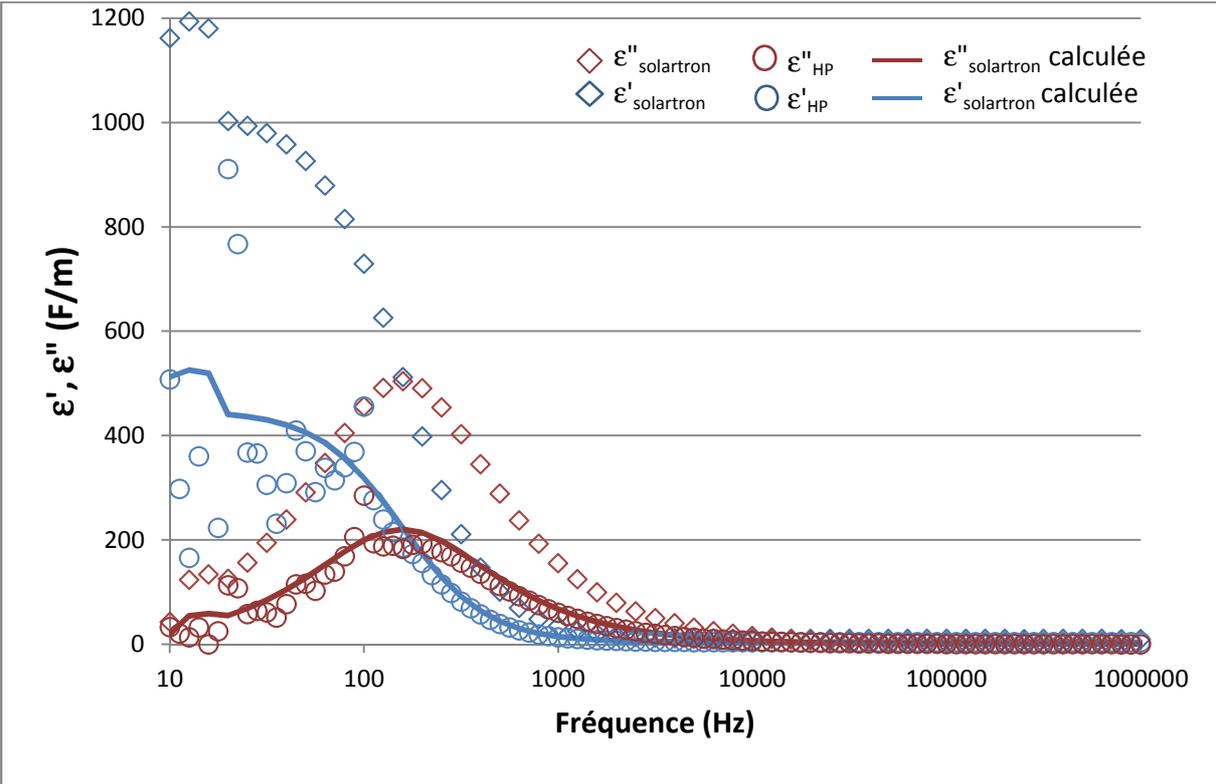


Figure 27: Comparaison des valeurs de permittivités obtenues sur le solartron (◇) avec celles obtenues sur le pont HP (○). Les lignes continues représentent les données obtenues sur le solartron après traitement.

CHAPITRE 3: RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Après avoir présenté les éléments fondamentaux nécessaires à la compréhension de ce travail, les techniques expérimentales employées ont été détaillées. Les principes des méthodes de caractérisation des propriétés physiques et structurales des composés ont été développés ainsi que le protocole de préparation des échantillons pour définir l'orientation des phases cristal liquide durant ces expériences. Les montages de mesures diélectriques et électriques ont ensuite été décrits et leurs résultats validés. Le but de ce troisième chapitre est donc d'exposer les résultats obtenus avec les montages présentés précédemment puis de proposer des hypothèses expliquant les comportements observés.

Dans un premier temps, une étude préliminaire sera menée afin de déterminer le composé présentant les propriétés les plus adaptées à l'étude de la conductivité, puis, les résultats de la caractérisation structurale de ce dernier seront exposés. Ensuite, les mesures diélectriques, et le traitement de ces données permettant l'accès à la conductivité du matériau, seront présentés et discutés au regard des modes possible de déplacement des ions lithium dans un électrolyte de type cristal liquide. Pour conclure ce chapitre, il sera présenté une application potentielle des électrolytes mésogènes photosensibles, ainsi que les premiers résultats obtenus avec gel électrolyte anisotrope.

3.2 Propriétés Physiques

3.2.1 Microscopie optique polarisée

Afin de faire une première étude exploratoire sur les composés à disposition, une analyse par microscopie optique a tout d'abord été entreprise. La microscopie optique en lumière polarisée permet la mise en évidence des domaines de température présentant une biréfringence (les phases cristallines et cristal liquide) et donne, au travers de l'observation des textures, des indices sur la structure des mésophases étudiées. Cependant la microscopie optique n'est pas toujours suffisante pour établir avec certitude la nature d'une

Chapitre III :

phase mésogène. En effet, ces textures sont constituées d'un ensemble de lignes de disinclinaison qui peuvent se comprendre comme des arrangements de défauts d'orientation caractéristiques d'une phase mésogène. Dans le cadre de cette étude, les composés sont introduits par capillarité dans des cellules commerciales de 15 μ m d'épaisseur afin de leur imposer une orientation planaire (cf. chapitre 2 section 2.1.2). Afin d'étudier l'évolution des textures en fonction de la température les cellules sont placées dans une platine chauffante sous le microscope entre polariseur et analyseur croisés.

Le premier composé étudié est le PEO600 présentant une chaîne PEO centrale et deux cœurs rigides. L'observation par microscopie optique montre qu'il présente une phase cristal liquide entre 95°C et 135°C. Pour les composés PEOC6 et PEOMe, l'étude par microscopie optique révèle un état mésomorphe sur des plages de température allant pour PEOC6 de 45°C à 125°C et pour PEOMe de 60°C à 170°C. Les transformations observées sont parfaitement réversibles et il est possible d'amener ces deux composés dans un état cristal liquide sur-refroidi. La cristallisation n'a été observée que plusieurs jours, voire semaines, plus tard. Cette propriété sera davantage abordée dans le paragraphe 3.2.3 portant sur l'analyse thermique.

Il est important de noter que le composé PEOC6, lorsqu'il est exposé pendant quelques minutes à la lumière du microscope, transite vers un état isotrope. L'évolution de la texture en fonction du temps est illustrée par la Figure 28. Ce phénomène est observé à partir de températures relativement basses (\approx 60°C) et il est beaucoup plus marqué et rapide à plus haute température. Il correspond à l'isomérisation Trans-Cis de la molécule et ce phénomène est réversible après plusieurs heures lorsque l'échantillon est maintenu dans le noir. Cette photoisomérisation sous lumière blanche n'a pas été observée pour le composé PEOMe.

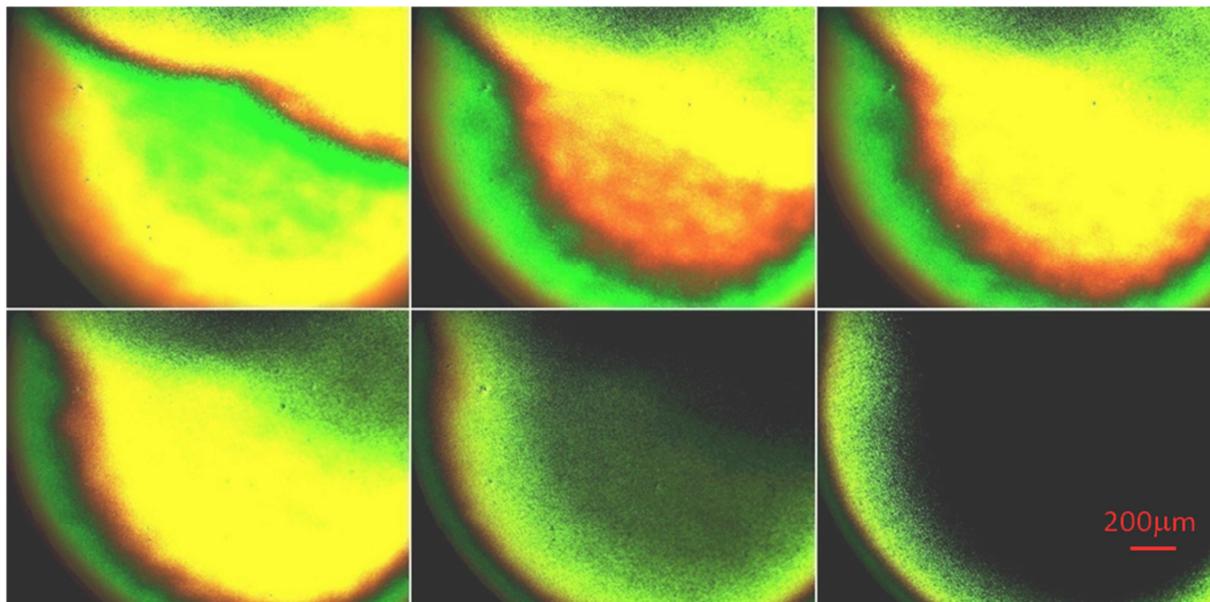


Figure 28: Evolution de la texture du composé PEOC6 avec le temps d'irradiation t_i ($t_1=30s$, $t_2=59s$, $t_3= 1min8s$, $t_4=1min41s$, $t_5=3min13s$, $t_6= 6min14s$)

Ces premières observations montrent que la position de la chaîne PEO joue un rôle prépondérant sur la stabilité de la phase mésogène. En effet, lorsque la chaîne PEO est en position centrale, elle conduit à une plus grande mobilité à la molécule, et donc à une plage de température de la phase nématique étroite. Par contre lorsque les chaînes PEO sont en positions terminales, les phases mésogènes sont stables sur de larges domaines de température. Enfin, la photosensibilité trop importante à la lumière blanche du composé PEOC6 pour des intensités lumineuses faibles, nous a mené à étudier de manière plus approfondie le composé PEOMe pour la suite de ce travail.

3.2.2 Mesures Optiques

Le composé PEOMe a donc été inséré dans une cellule EHC de $15 \mu\text{m}$ d'épaisseur afin d'imposer un ancrage planaire et homogène aux interfaces. L'intensité lumineuse traversant l'échantillon a ensuite été mesurée par le biais d'une photodiode montée sur le microscope. L'évolution de l'intensité lumineuse transmise en fonction de l'angle de rotation θ entre le directeur du cristal liquide et la direction de polarisation de la lumière incidente a été mesurée, puis normalisée et reportée sur la Figure 29. Les symboles représentent les

Chapitre III :

valeurs expérimentales alors que la ligne continue correspond à une courbe d'ajustement de Malus $I = I_0 \cos^2(\theta)$. Un bon accord a été obtenu confirmant que la cellule remplie de cristal liquide fait office de guide d'onde. Ce résultat permet par ailleurs d'affirmer que les conditions d'ancrages aux interfaces sont suffisantes pour imposer une orientation aux molécules de cristal liquide sur la totalité de la surface et de l'épaisseur de la cellule. Enfin, les mesures d'intensité ont permis d'estimer le contraste à 1 : 11 .

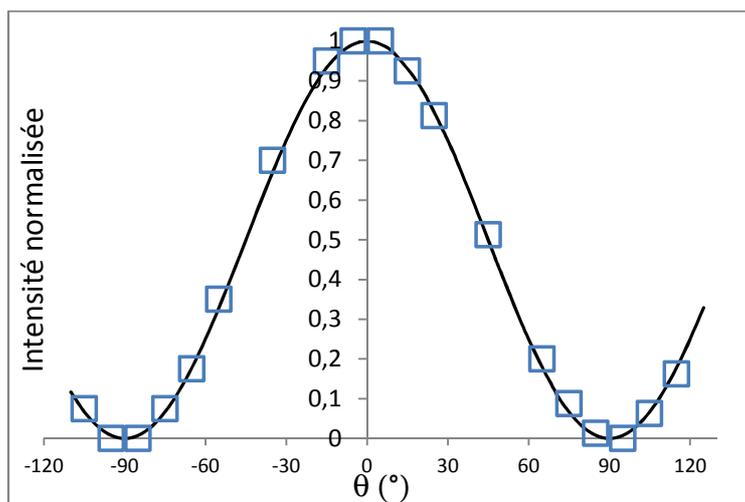


Figure 29: Intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon en fonction de l'angle de polarisation de la lumière par rapport au directeur du cristal liquide (symboles) et loi de Malus (ligne)

3.2.3 Analyse Enthalpique Différentielle

L'analyse enthalpique différentielle permet l'étude des transitions de phases avec la détermination précise des températures de transition et des énergies ainsi que des variations de capacités calorifiques dans le cas des transitions vitreuses. Lors d'un changement d'état du composé, les thermogrammes présentent un pic exothermique ou endothermique dont l'aire correspond à l'enthalpie de la transition. Les Figure 30 et Figure 31 représentent le thermogramme du composé PEOME dopé par le sel de lithium $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (fraction massique : 0,2) lors du premier chauffage puis lors des suivants.

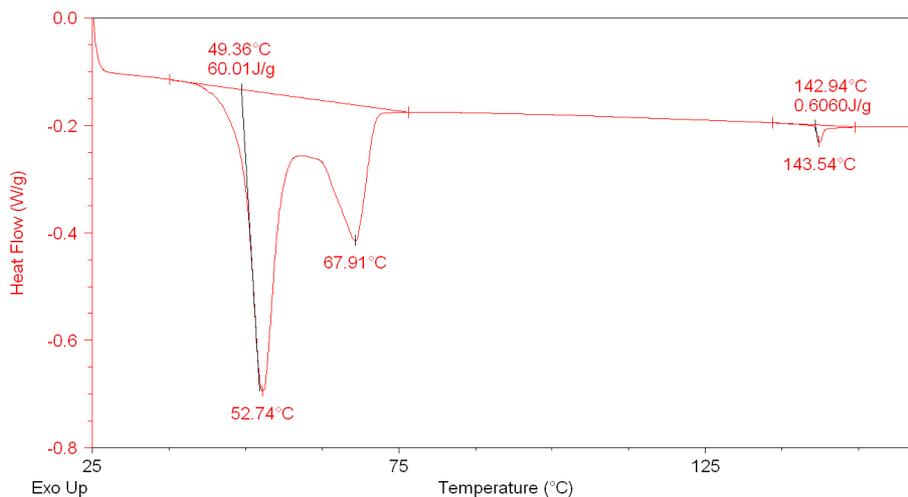


Figure 30: Thermogramme du composé PEOME dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ lors du premier chauffage

L'analyse de ce thermogramme montre tout d'abord, lors du premier chauffage, deux pics endothermiques à environ 52°C et 67°C. Sachant qu'en microscopie optique polarisée, une seule transition d'un état solide vers une phase cristal liquide a été observée, le premier pic (~52°C) pourrait correspondre à une transition solide-solide ($\text{Cr}_1 \rightarrow \text{Cr}_2$) alors que la seconde transformation (~67°C) serait associée à la fusion ($\text{Cr}_2 \rightarrow \text{N}$). Un troisième pic enthalpique est relevé à 142°C. Il correspond à la transition de l'état cristal liquide vers l'état liquide isotrope (clarification). Au cours du refroidissement, une première transition est observée à $T=141^\circ\text{C}$ et correspond, à la transition liquide isotrope – cristal liquide nématique.

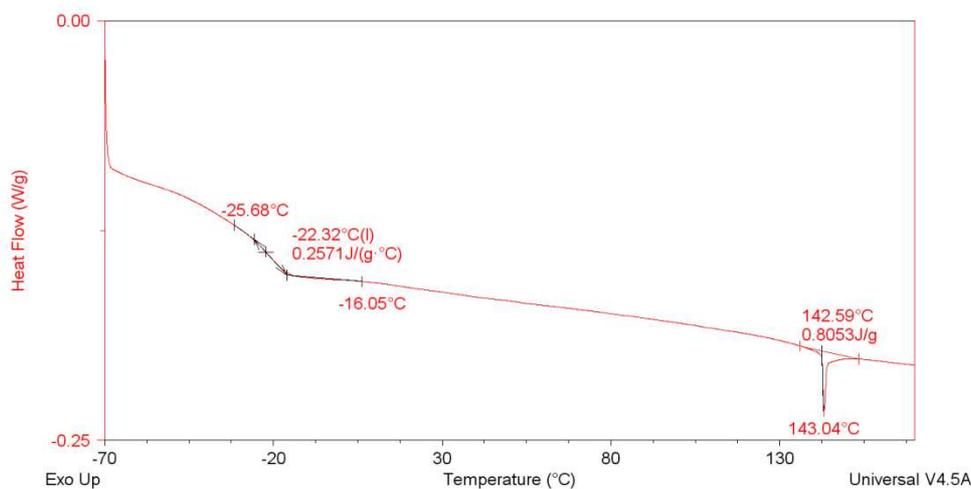


Figure 31: Thermogramme du composé PEOME dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ lors des chauffages suivants

Chapitre III :

L'absence de pic de recristallisation montre que le composé subit un phénomène de surfusion jusqu'à des températures très inférieures à l'ambiante. Cet état de cristal liquide sur-refroidi est confirmé par l'absence des pics de fusion à 49°C et 62°C lors des chauffages suivants et par la présence d'un saut de capacité calorifique caractéristique d'une transition vitreuse à -22°C. Cette température de transition vitreuse basse (T_g) est un atout pour l'utilisation de ce composé en tant qu'électrolyte pour les batteries au lithium car les matériaux présentant un T_g bas sont les plus susceptibles de montrer une forte conductivité ionique à température ambiante [71].

Afin de comprendre l'origine des deux pics endothermiques observés à ~52°C et ~67°C et d'établir la séquence de phase du composé, les hypothèses suivantes peuvent être posées. Les deux pics correspondent :

- soit à la transition d'un état cristallin vers une phase cristal liquide puis vers une seconde phase cristal liquide ;
- soit à la fusion d'un mélange de deux phases solides (chacune ayant sa propre température de fusion) vers un état cristal liquide.

Une analyse de la structure moléculaire sera nécessaire pour élucider cette question. Ces deux hypothèses seront donc discutées dans le paragraphe suivant au regard des résultats obtenus par diffractométrie rayons X.

3.2.4 Diffractométrie des rayons X

Afin d'étudier plus précisément la structure des phases observées par microscopie optique et calorimétrie, des manipulations de diffractométrie des rayons X ont été entreprises. Le composé PEOMe dopé avec sel de lithium $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ a donc tout d'abord été inséré dans un capillaire de silice fondue. Les diagrammes de diffraction obtenus à différentes températures sont présentés sur la Figure 32.

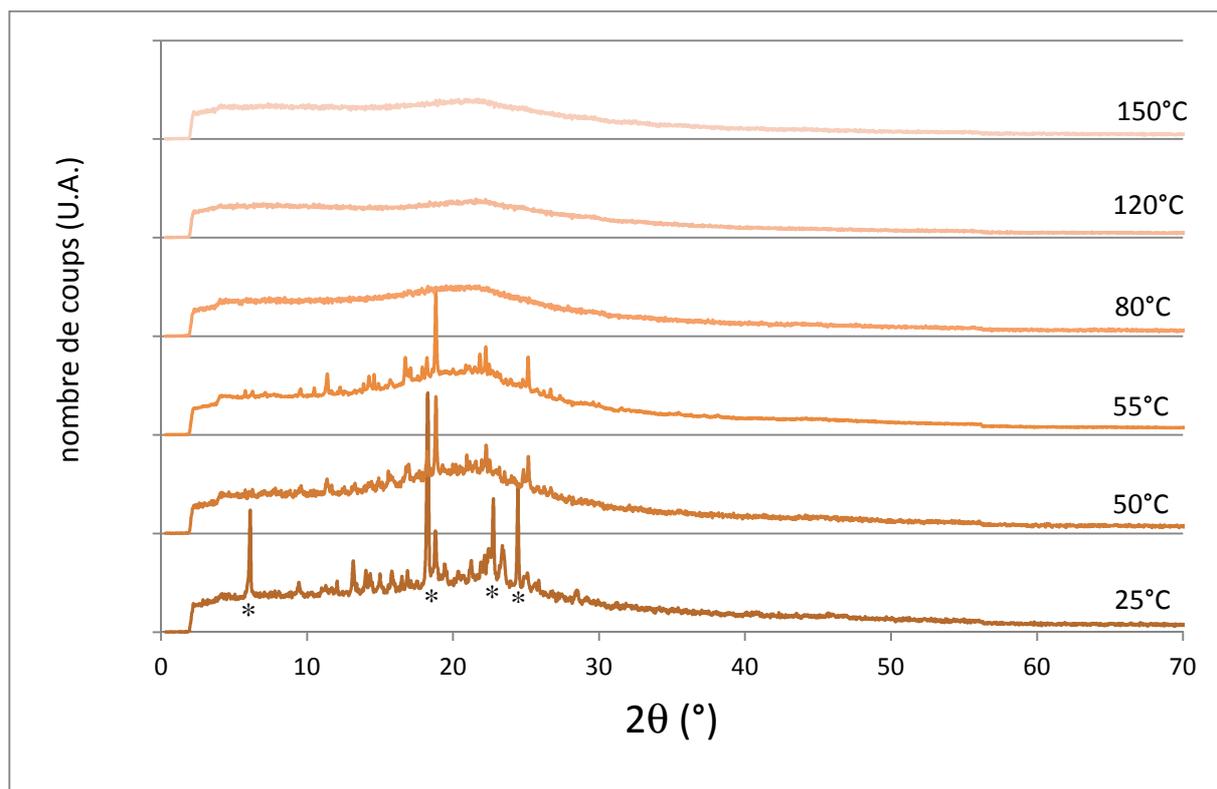


Figure 32: Diagramme de diffraction aux rayons X du composé PEOME à différentes températures

A température ambiante (25°C), le diagramme présente de nombreux pics de diffractions fins entre $5^\circ < 2\theta < 30^\circ$, indiquant la présence d'un solide cristallin. Lorsque la température est augmentée jusqu'à 50°C, la disparition des pics intenses à $2\theta = 6^\circ$, 18° , 23° et 24° (repérés par des astérisques sur la Figure 32) indique une modification de la structure du composé. Ceci serait en accord avec la transition observée en DSC et correspondrait au premier pic endothermique. Afin de vérifier la stabilité thermique de cette phase cristalline, un recuit long ($t=14h$) a été effectué à la température de 55°C. Le diagramme obtenu met en évidence que les pics de diffraction sont toujours présents, ce qui semble confirmer la présence d'une seconde phase cristalline. Lorsque l'échantillon est porté à une température supérieure à 62°C, le diagramme de diffraction présente un seul pic large à un angle 2θ d'une valeur de 21° . Sachant qu'à ces températures, l'observation par microscopie optique polarisée met en évidence la présence d'une phase nématique, ce pic diffus peut être attribué à une phase faiblement organisée de type nématique. Par conséquent, les transformations observées par analyse enthalpique différentielle correspondent pour le

Chapitre III :

premier pic endothermique à 49°C à une transition Solide1 -> Solide2 et pour le second pic endothermique à 62°C à la transition Solide2-> Cristal Liquide Nématique.

3.2.5 Photosensibilité

3.2.5.1 Propriétés d'absorption en solution

La structure moléculaire azobenzène des composés étudiés leur confère une propriété d'isomérisation autour de la double liaison N=N. Cette transformation est généralement activée par un processus photochimique et la photo-isomérisation des composés azoïques est classiquement induite par des longueurs d'onde proches de 365nm. Afin d'étudier dans un premier temps les caractéristiques de photosensibilité du composé PEOMe, ce dernier a été dissout dans du dichlorométhane (CH_2Cl_2) avec une concentration de $1,78 \cdot 10^{-2}$ g/L (obtenue par dilutions successives). La solution a été placée dans une cuvette en quartz pour étudier la transmission lumineuse dans le proche UV. Les spectres d'absorption obtenus pour le PEOMe en solution sont présentés sur la Figure 33 ; les enregistrements ont été effectués dans le noir puis sous irradiation ultra-violette afin de mettre en évidence l'influence de l'irradiation.

Le spectre présente une bande principale d'absorption à ~330nm et un seconde moins intense à ~480nm. Lorsque la cuvette est soumise à un rayonnement UV (voir paragraphe 2.2.4 pour le montage expérimental), une diminution de la bande d'absorption à 330nm est observée, alors que parallèlement la bande d'absorption à 480nm subit une légère augmentation (insert de la Figure 33). Chaque isomère Cis ou Trans possède son propre spectre d'absorption, il est donc possible d'avancer l'hypothèse suivante : l'isomère Trans est initialement majoritaire quand l'échantillon est dans le noir, il possède une bande d'absorption à 330nm. Lorsqu'une molécule du composé PEOMe reçoit un photon dont la longueur d'onde correspond à cette bande d'absorption, il transite vers la configuration Cis, laquelle absorbe davantage à 480nm. Ainsi, lorsque la solution est irradiée sous UV, une plus grande proportion de molécules sous la forme Cis est induite, ce qui mène donc à une diminution de la bande à 330nm et une augmentation de celle à 480nm.

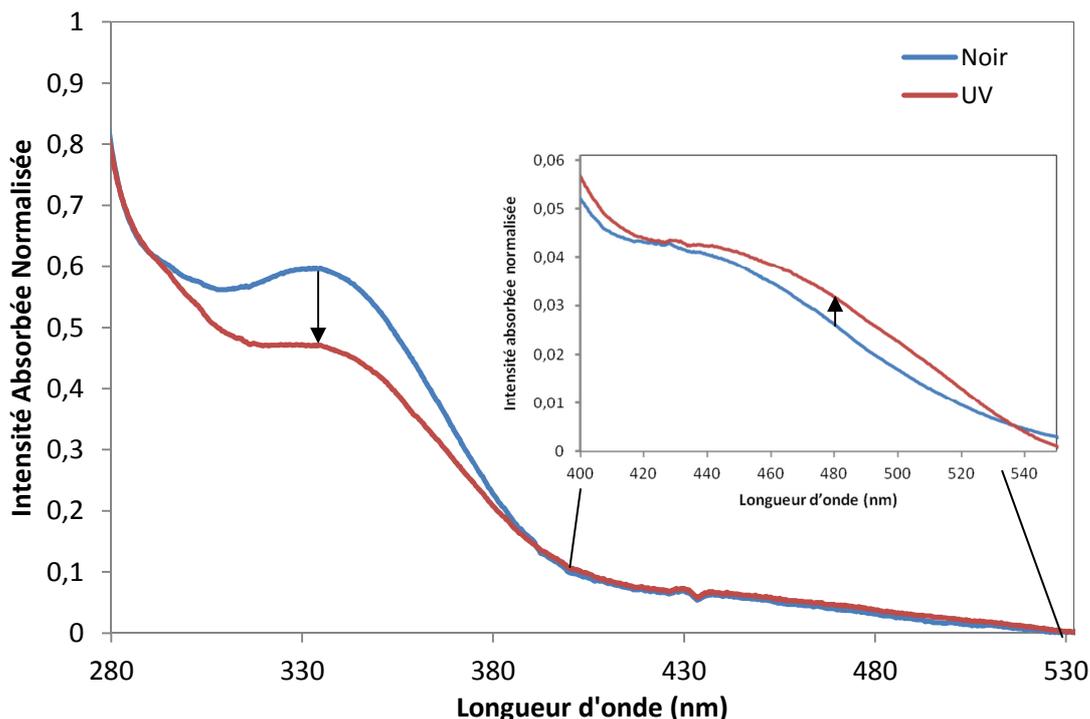


Figure 33: Spectre d'absorption du cristal liquide photosensible avec et sans irradiation UV

La réaction photochromique est de type T (retour de la molécule à l'état initial Trans par un processus thermique), car la molécule PEOMe relaxe lentement vers son état initial (le spectre initial (Noir) est obtenu après environ 1h). Ce phénomène de relaxation peut être accéléré en irradiant l'échantillon avec une longueur d'onde proche de 480nm de manière à favoriser l'isomère Trans.

3.2.5.2 Comportement sous irradiation en phase cristal-liquide

Afin d'étudier le comportement du composé PEOMe en phase condensée et sous irradiation UV, plusieurs cellules d'épaisseurs différentes ont été réalisées. Dans le cas de cellules d'épaisseur très faible ($\leq 5\mu\text{m}$) soumises à une irradiation UV de $\lambda < 450\text{nm}$ sur la plage de température 65°C - 100°C , il a été observé une modification de la texture de la cellule cristal liquide. En effet, des zones circulaires isotropes assimilables à des gouttelettes dispersées dans la texture nématique biréfringente apparaissent (Figure 34).

Chapitre III :

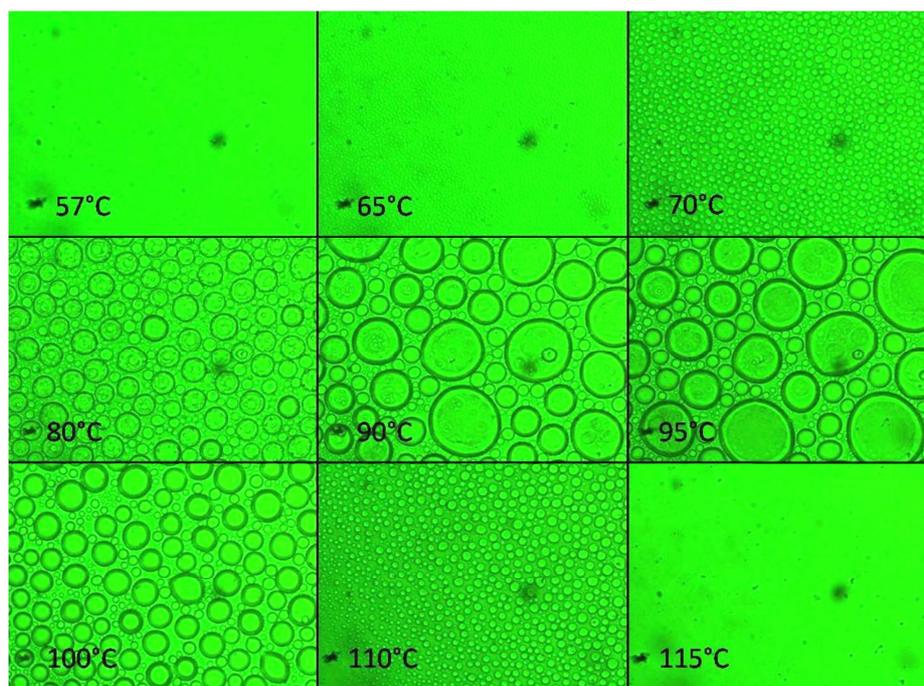


Figure 34: Observations au microscope optique de la ségrégation de phases à différentes températures

La taille de ces zones isotropes augmente avec la température, représentant une fraction croissante de l'échantillon jusqu'à atteindre un maximum pour une température de 95°C avant de décroître pour ensuite totalement disparaître à 115°C au profit d'une texture anisotrope. Lors de l'irradiation UV et avec l'élévation de la température, une fraction de plus en plus importante des molécules du milieu peuvent adopter la configuration Cis, augmentant la concentration de cet isomère. Ainsi, lorsque cette concentration excède une valeur critique, le désordre régnant dans un milieu riche en isomère Cis induit l'apparition d'une phase isotrope, une ségrégation naturelle s'opérant entre les deux états de la matière qui coexistent. En d'autres termes, pour une plage de température et une épaisseur de cellule donnée, il y a séparation de phases entre les deux isomères Trans et Cis conduisant à une morphologie biphasique.

L'explication pour ce changement de morphologie peut être que l'augmentation de température facilite la photoisomérisation vers l'état Cis, alors que l'énergie thermique favoriserait un retour vers l'état Trans. La compétition entre les deux processus ne laisse alors qu'une plage de température réduite où la séparation de phase peut avoir lieu. Enfin, il est également à noter que si l'intensité lumineuse est coupée ou si un filtre passe-haut à

550nm est utilisé pour éclairer l'échantillon, ces zones optiquement isotropes diminuent pour finalement disparaître et laisser place à la texture biréfringente initiale, ce qui démontre le caractère réversible de la réaction d'isomérisation.

3.2.5.3 Configuration des isomères

Afin d'approfondir les observations par microscopie optique et le mécanisme de séparation de phases, les deux isomères Trans et Cis de la molécule PEOMe ont été modélisés à l'aide d'un logiciel de simulation libre (ChemSketch) pour visualiser les deux configurations de la molécule PEOMe en trois dimensions. Les résultats de ces simulations, obtenues après minimisation, sont présentés dans la Figure 35. L'isomère Trans possède une géométrie de type bâtonnet qui mène classiquement à des phases mésogènes dites calamitiques alors que l'isomère Cis est en forme de chevron.

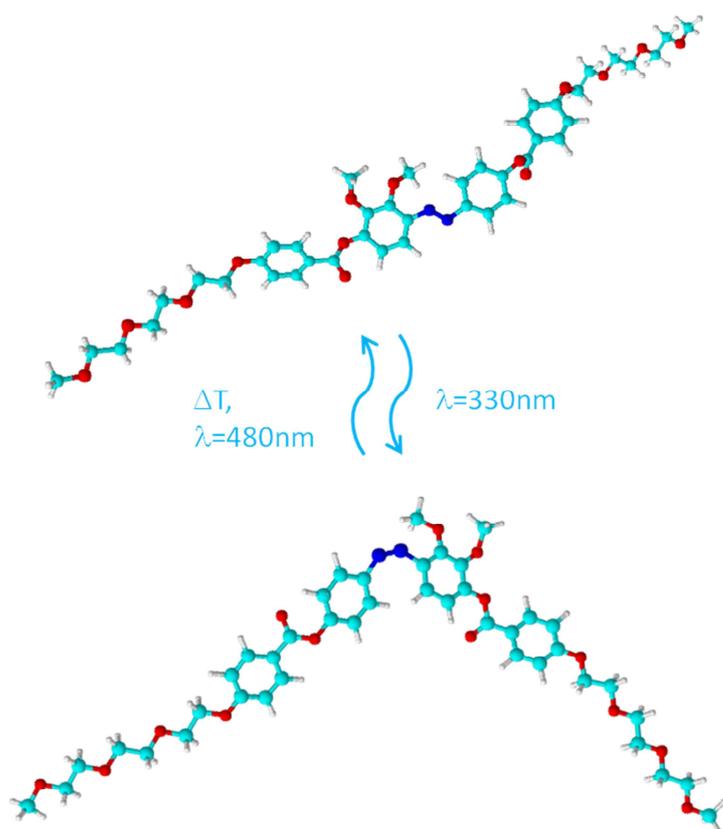


Figure 35: Représentation en trois dimensions des isomères Trans (à gauche) et Cis (à droite), obtenues par modélisation numérique (Bleu clair=C, Rouge=O, Blanc=H, Bleu foncé=N)

Chapitre III :

En phase condensée, ces modifications de conformation impactent directement l'organisation moléculaire au sein des cellules de cristal liquide. Une représentation schématique de l'effet de l'irradiation UV sur une cellule de cristal liquide comportant une structure azobenzène est proposée dans la Figure 36. L'ordre nématique γ est manifestement perturbé par la présence des isomères Cis en forme de chevrons lors d'une irradiation à 330nm.

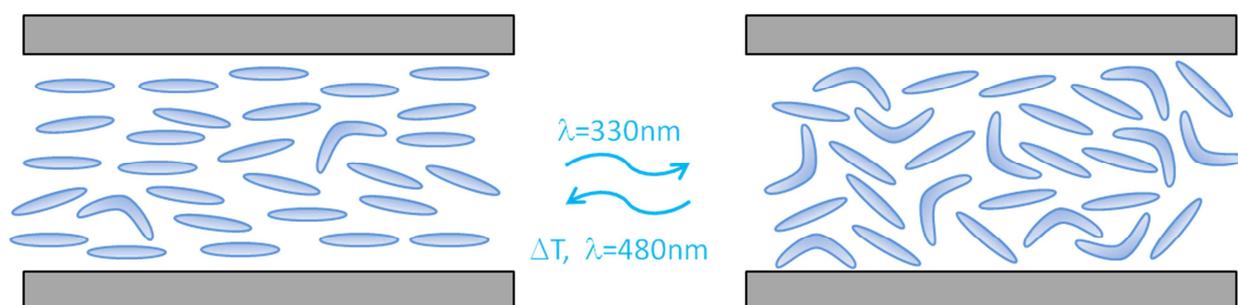


Figure 36: Représentation schématique de l'effet de l'irradiation UV sur l'organisation d'une cellule remplie du composé PEOMe

Ces premiers résultats mettent en évidence l'importance de l'irradiation UV sur l'organisation moléculaire du composé PEOMe qui est également le siège des phénomènes de conduction au sein de matériaux à base de poly(éthylène oxide).

3.3 Propriétés diélectriques

Dans ce paragraphe, les propriétés diélectriques des composés purs et dopés par des sels de lithium sont présentées ainsi que les différents modèles utilisés pour l'exploitation des données expérimentales.

3.3.1 Spectre diélectrique

La Figure 37 présente le spectre diélectrique du composé PEOMe pur à 30°C. Un mécanisme à haute fréquence (>1MHz) de très faible amplitude est observé. L'amplitude et la fréquence de relaxation de ce mode ne varient pas sur la plage de température de l'étude.

Résultats et Interprétations

Il n'est donc pas associé aux mouvements des molécules du PEOMe, mais, correspond à la polarisation électronique lors de la charge des électrodes d'ITO de la cellule de mesure [72].

Il ne sera donc pas étudié plus avant dans la suite de notre étude.

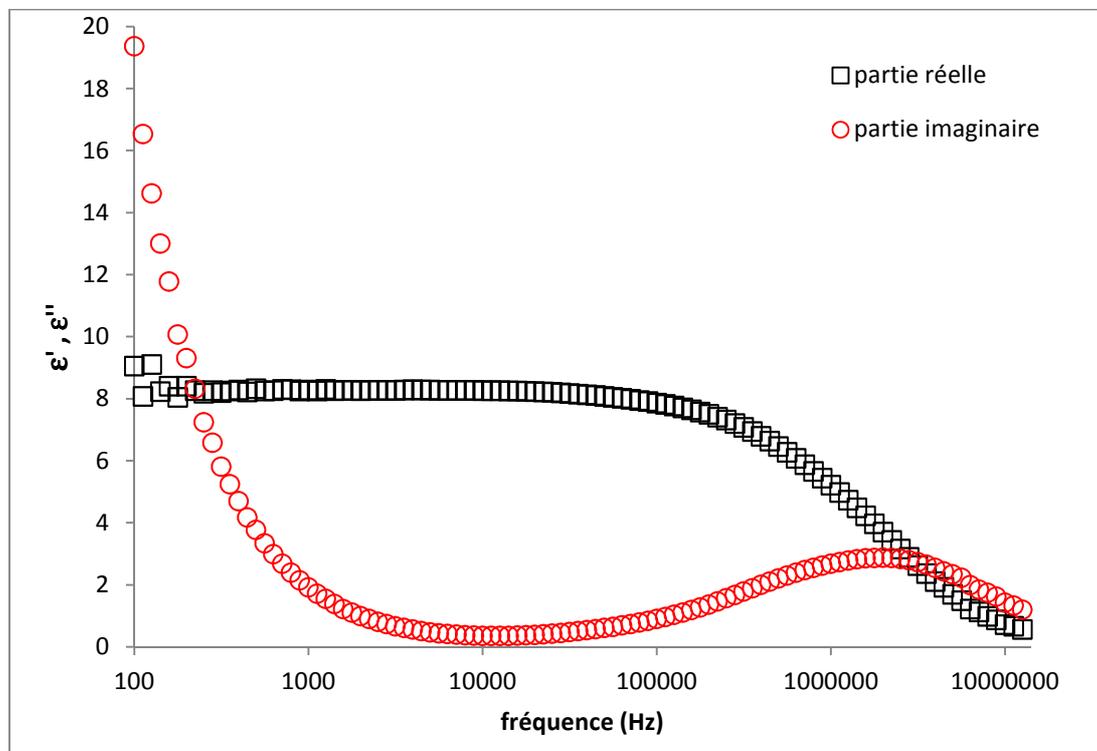


Figure 37: Parties réelle et imaginaire du spectre diélectrique du composé PEOMe pur à 30°C

Dans le cas du composé PEOMe dopé avec le sel de lithium, un mécanisme de forte amplitude apparaît pour des fréquences de relaxation de l'ordre de quelques centaines de Hz à température ambiante (Figure 38). Compte tenu de l'absence de ce mode de relaxation basse fréquence pour le composé pur, ce mécanisme est donc associé à l'ajout du sel et provient manifestement du déplacement des charges ioniques. Ce mode de relaxation basse fréquence évolue fortement avec la température et va faire l'objet d'une étude approfondie.

Chapitre III :

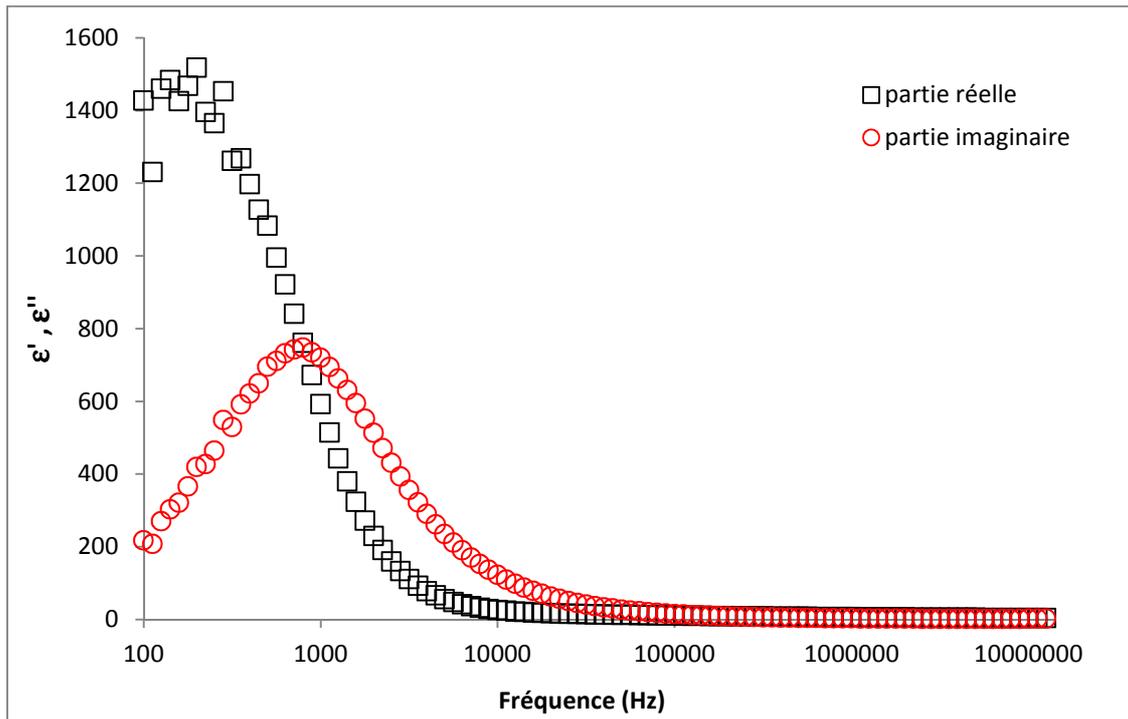


Figure 38: Parties réelle et imaginaire du spectre du composé PEOME dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ à 30°C

Cependant, afin d'exploiter plus avant les résultats expérimentaux, les données ont été fittées à l'aide du formalisme de Cole-Cole, correspondant à un mode de relaxation diélectrique, complété par la contribution basse fréquence des charges libres (conductivité électrique σ) [73] :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (jf/f_c)^{(1-\alpha)}} + \frac{\sigma}{j2\pi f \epsilon_0} \quad (32)$$

Cette analyse permet de déterminer la permittivité statique ϵ_s , la permittivité haute fréquence ϵ_∞ , l'amplitude de la relaxation diélectrique $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$, la fréquence de relaxation diélectrique f_c , le coefficient de distribution α et la conductivité σ . Un exemple de spectre diélectrique enregistré sur le composé PEOME dopé avec le sel de lithium $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ est présenté sur la Figure 39, où les symboles représentent les points expérimentaux et les lignes correspondent aux courbes de fit obtenues à partir du formalisme de Cole-Cole.

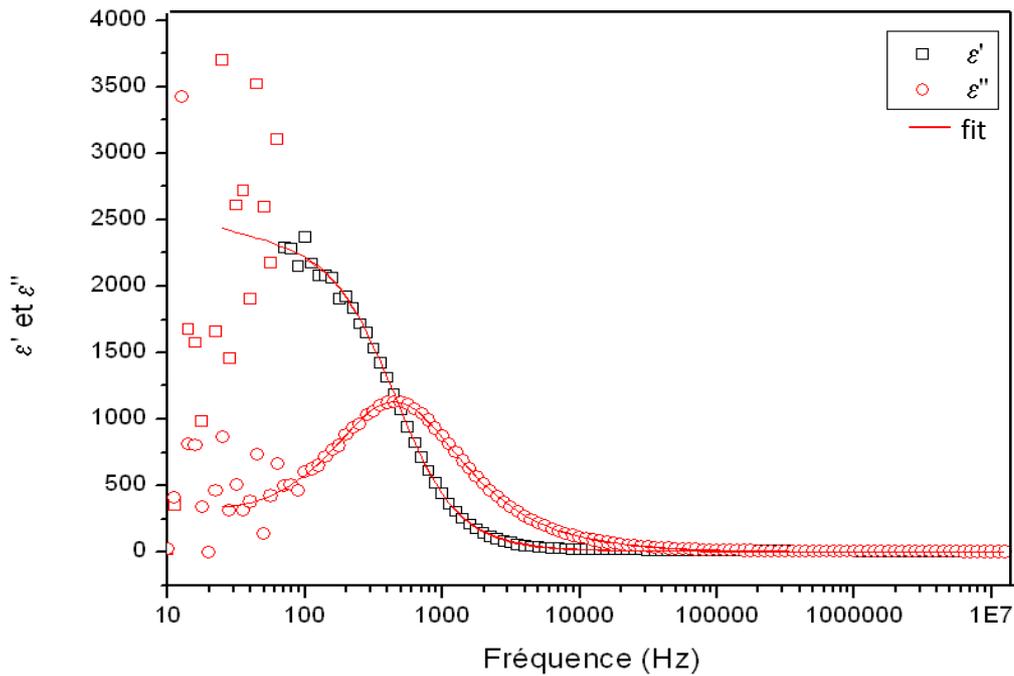


Figure 39: spectre diélectrique du composé PEOMe à température ambiante

3.3.2 Effets de la température

L'évolution en fonction de la température des parties réelles ϵ' et imaginaires ϵ'' du spectre diélectrique du composé PEOMe dopé avec le sel de lithium $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ est représentée dans les Figure 40 et Figure 41 sur lesquelles une courbe a été surlignée afin de visualiser la transition Nématique/Isotrope. Lorsque la température augmente, le mode de relaxation associé au déplacement des charges ioniques, observé à 700Hz à température ambiante, se décale vers des fréquences plus élevées pour atteindre une valeur d'environ 4kHz à 120°C.

Chapitre III :

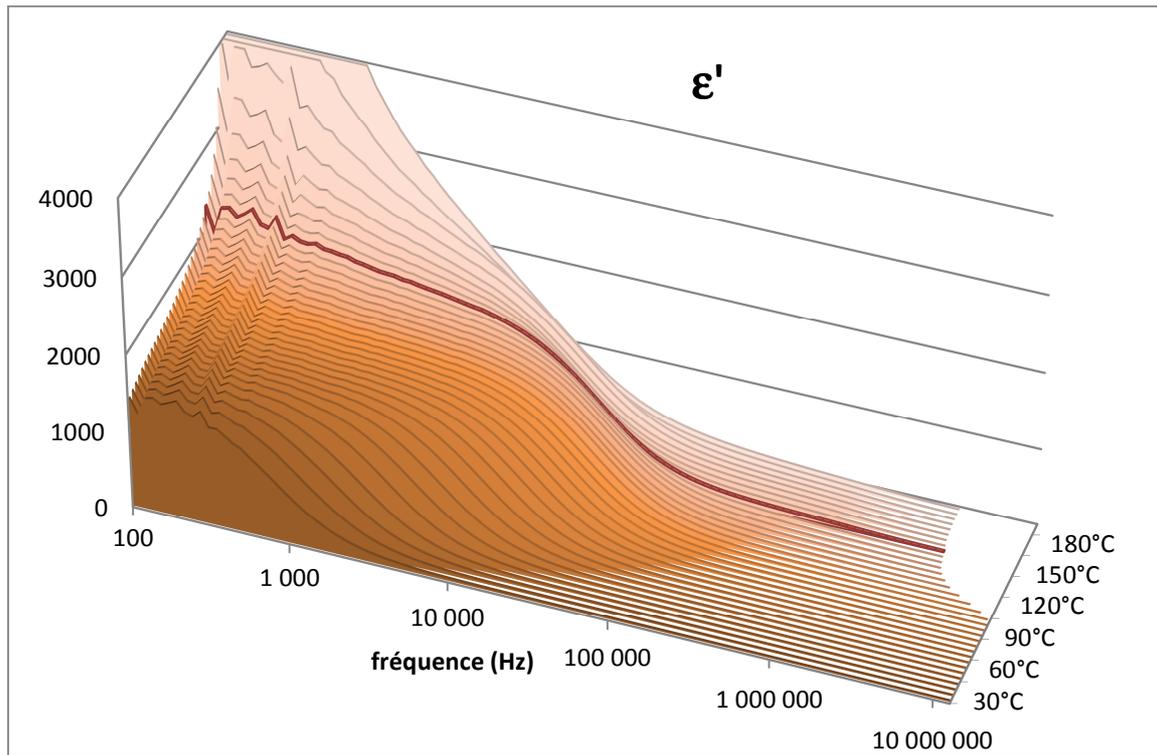


Figure 40: Evolution de la partie réelle du spectre diélectrique du composé PEOMe dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ avec la température

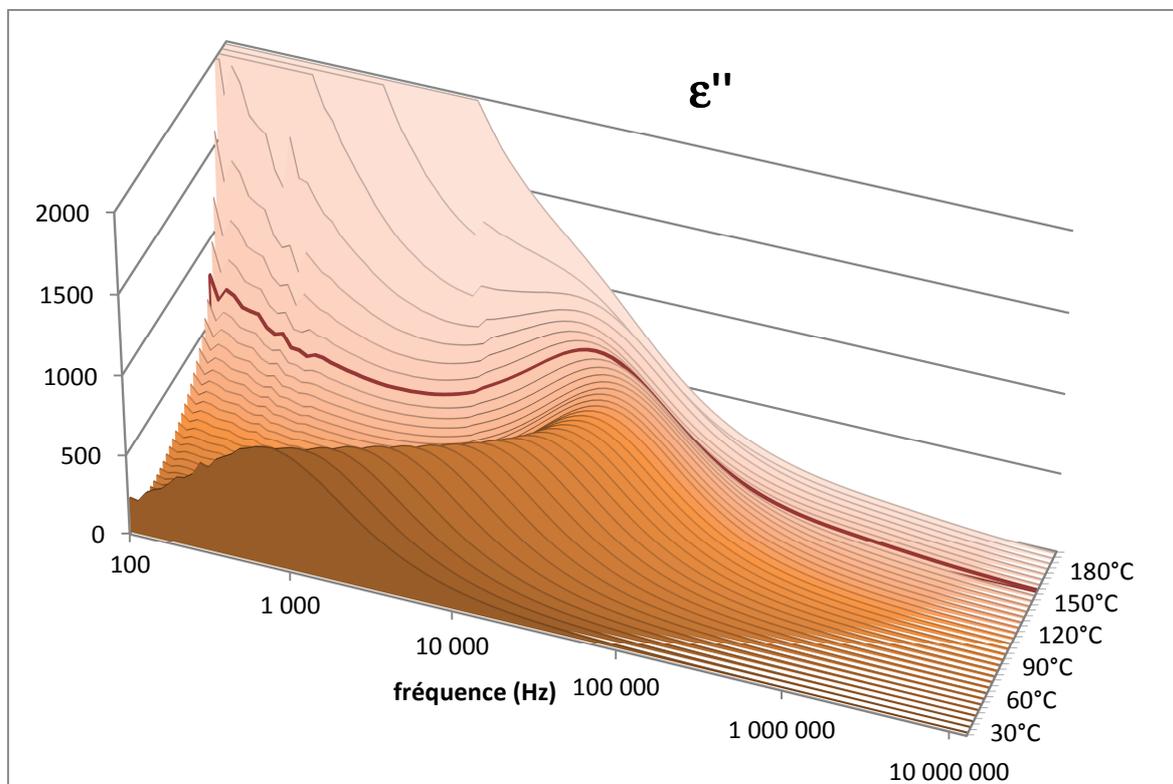


Figure 41: Evolution de la Partie imaginaire du spectre diélectrique du composé PEOMe dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ avec la température

L'élévation de la température permettant une plus grande mobilité des chaînes PEO, il est aisé d'imaginer que les espèces ioniques en interaction avec celles-ci puissent se déplacer plus facilement. Ainsi, le mode de relaxation se décale vers des fréquences plus élevées car les charges ont la capacité de suivre les variations de champs excitateurs plus rapides. La Figure 42 représente l'évolution de la fréquence de relaxation des charges ioniques au sein du composé PEOMe dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ en fonction de la température réduite. Cette évolution présente une allure non-arrhénienne qui s'apparente à un type VTF tout comme une courbe de conductivité dans un électrolyte ce qui confirme que le mode de relaxation observé est lié au déplacement des charges dans le milieu.

Il est également intéressant de noter que la valeur de f_c décroît à très haute température. Ce phénomène peut s'expliquer par l'imprécision du fit à haute température en raison de la contribution de la conductivité qui vient se superposer au mécanisme de relaxation basse fréquence. Une autre explication pourrait être le passage de la phase anisotrope vers la phase isotrope.

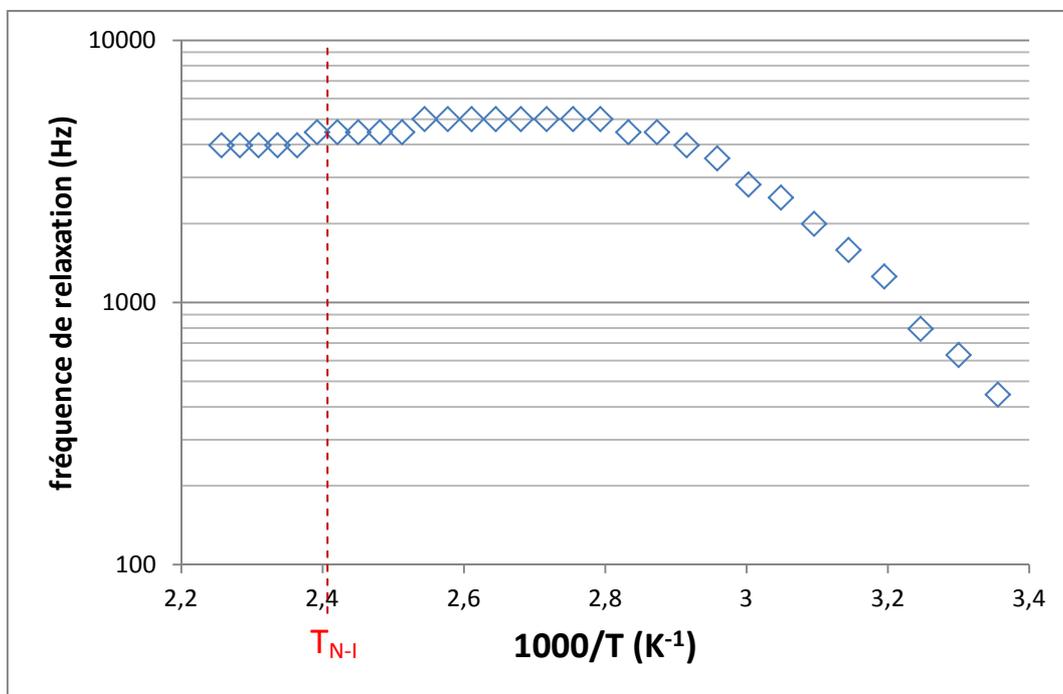


Figure 42: Evolution de la fréquence de relaxation du composé PEOMe dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ avec la température

Chapitre III :

3.3.3 Conductivité ionique

A partir des spectres diélectriques, il est donc possible de déterminer l'évolution du mode de relaxation et de la conductivité en fonction de la température, de l'orientation du cristal liquide ou de l'intensité de l'irradiation UV. Comme évoqué dans le paragraphe précédent, l'utilisation des paramètres de fits obtenus à partir du formalisme Cole-Cole ne permet pas d'obtenir des valeurs fiables car l'erreur expérimentale sur les mesures basses fréquences est importante (ex : Figure 39). Néanmoins, la spectroscopie diélectrique à large bande mesure la fonction diélectrique complexe, $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, qui est équivalente à la fonction complexe de la conductivité $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$. Ce qui est exprimé par $\sigma^*(\omega, T) = i\epsilon_0\omega\epsilon^*(\omega, T)$ et permet d'expliciter les relations suivantes [74]:

(33)

et,

(34)

Où ϵ_0 est la permittivité du vide et ω est la pulsation du champ électrique appliqué.

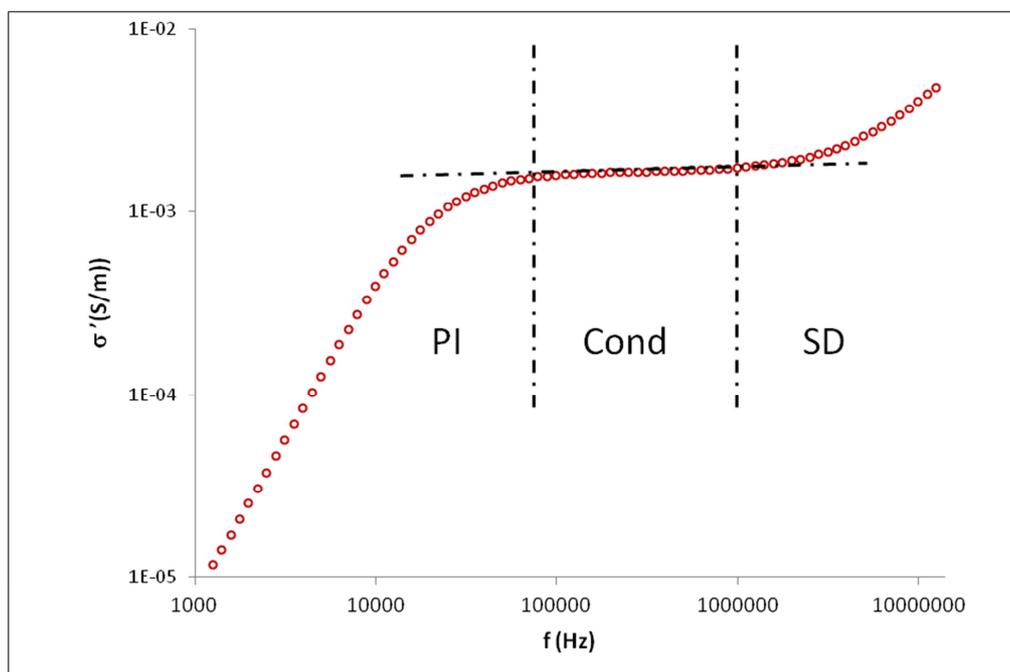


Figure 43: Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence pour le composé PEOMe dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ à 80°C. PI= polarisation interfaciale ; Cond= conductivité; SD=conductivité subdiffusive.

Par conséquent, à partir des parties réelle ε' et imaginaire ε'' de la permittivité complexe, il est possible de tracer l'évolution de la conductivité σ' de la cellule en fonction de la fréquence du champ excitateur. La Figure 43 représente l'évolution de la conductivité obtenue à partir du traitement des données expérimentales en utilisant les relations (33) et (34). L'évolution en fréquence de la partie réelle de la conductivité σ' présente trois domaines distincts : à basse fréquence la polarisation interfaciale (PI), dans un intervalle proche de la fréquence de coupure, la conductivité dc, et à haute fréquence la conductivité subdiffusive (SD) [74]. Dans la gamme de fréquences où la partie réelle de la conductivité σ' présente un plateau, il est possible d'estimer la valeur de la conductivité dc, notée σ_{DC} . Aux fréquences plus élevées, la conductivité augmente à partir d'une fréquence caractéristique ω_c qui correspond au passage d'une dynamique diffusive à sub-diffusive. σ' suit alors une loi de puissance. La décroissance de σ' , vers les basses fréquences correspond à la polarisation des électrodes. Les données de conductivité ont donc été fittées au moyen de la loi de Jonscher [75-79]:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} \left(1 + \frac{\omega}{\omega_c}\right)^n \quad (35)$$

Où σ_{DC} est la conductivité DC, ω_c est la fréquence caractéristique et n est un exposant fractionnaire compris entre 0 et 1 pour les électrolytes [75-77,79]. La courbe en trait plein de la Figure 44 illustre la corrélation entre les données expérimentales et la loi de Jonscher (la contribution basse fréquence de la polarisation des électrodes étant ignorée). Les paramètres σ_{DC} , ω_c et n ont été ajustés pour l'optimisation à l'aide d'un algorithme de type Levenberg Marquardt sous Origin.

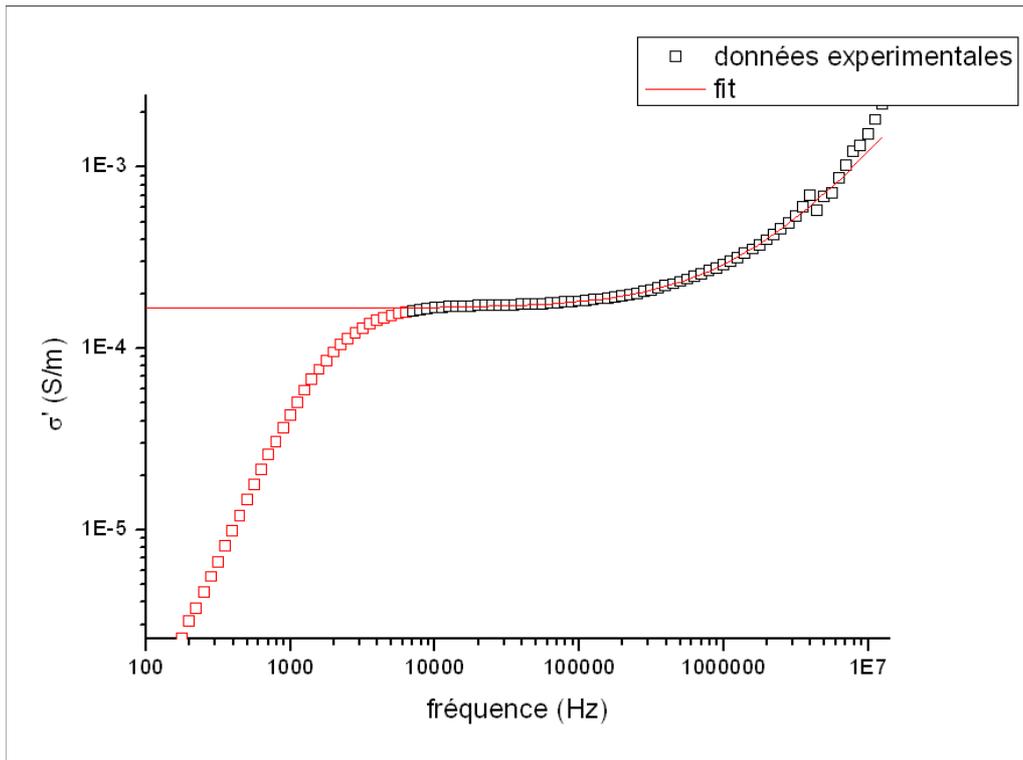


Figure 44: évolution fréquentielle de la partie réelle de la conductivité du composé PEOMe. Les symboles représentent les données expérimentales et la ligne rouge la courbe de fit.

L'avantage de cette représentation alternative des données de l'impédance est que les régions où la conductivité peut être déterminée sont directement visibles, comme l'est l'influence de la polarisation des électrodes. En effet, la détermination de la conductivité à partir d'une droite le long de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique est plus fiable que, par exemple, une détermination basée sur un diagramme de Nyquist de l'impédance, où une extrapolation en un point des données serait nécessaire. Afin de comparer les deux méthodes, la Figure 45 présente les résultats obtenus avec le formalisme de HAVRILIAC-NEGAMI et celui de la loi de Jonscher.

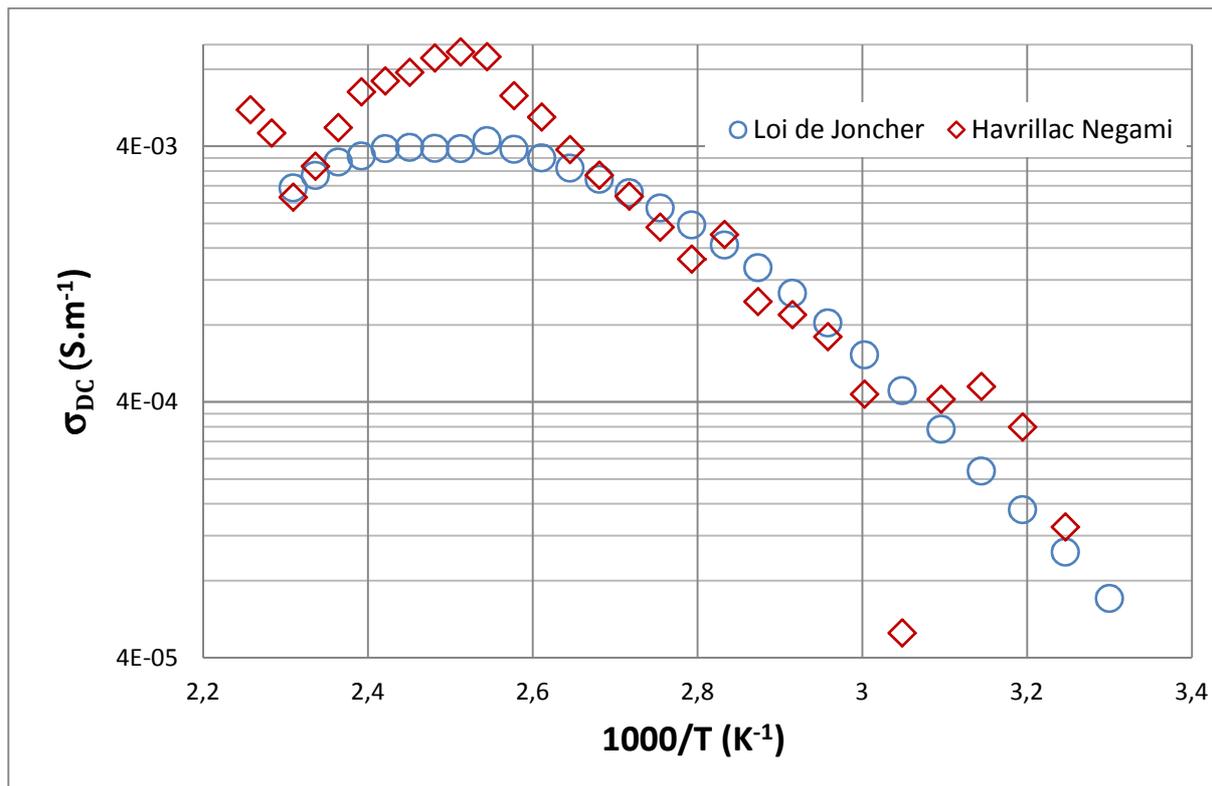


Figure 45: Comparaison des valeurs de conductivité obtenues par le formalisme d'Havrillac Negami et par la méthode de Jonscher.

Il peut être observé sur cette représentation que les valeurs de conductivité DC obtenues par le formalisme d'Havrillac-Negami ou par la méthode de Jonscher sont comparables. La méthode de Jonscher offre cependant des valeurs moins bruitées. Elle a donc été employée préférentiellement pour la suite du travail.

3.3.4 Effet du sel sur le spectre de conductivité σ' .

Les évolutions des spectres de conductivité σ' du composé PEOMe pur et dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, ont été tracées sur la Figure 46.

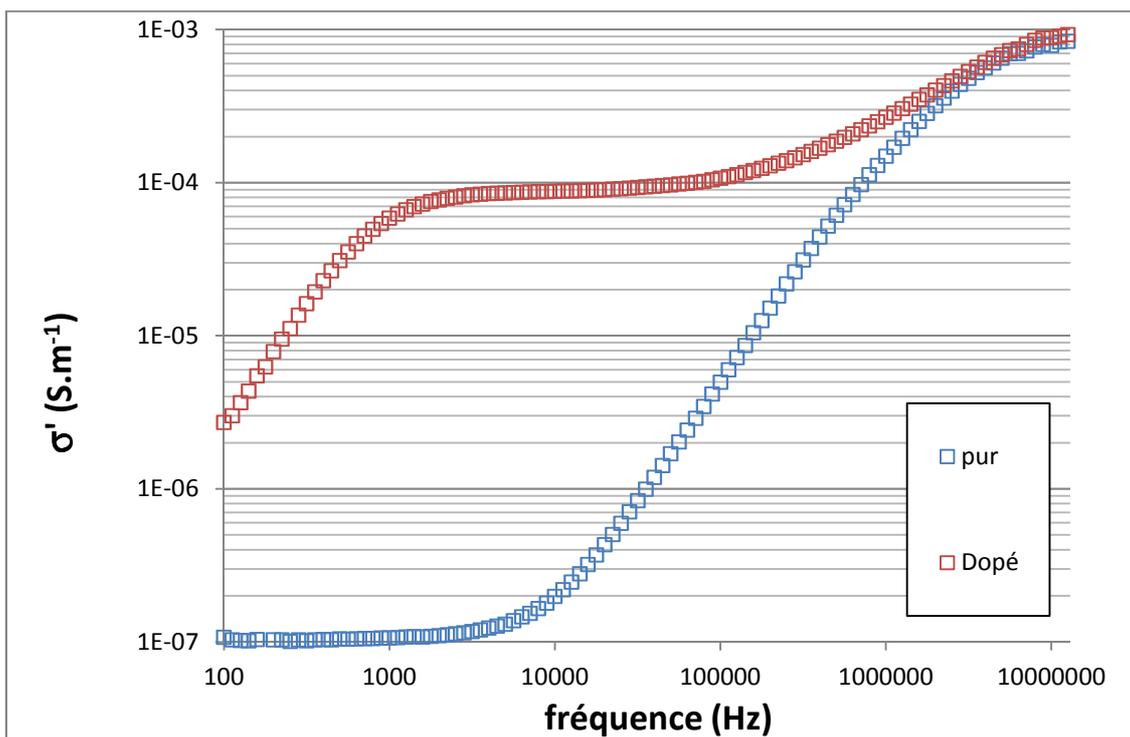


Figure 46: Evolution de la conductivité σ' en fonction de la fréquence du composé PEOME pur et dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ dans une cellule planaire de $15\mu\text{m}$ à $T=30^\circ\text{C}$.

Le spectre de conductivité du composé pur présente un plateau à basses fréquences menant à une conductivité DC relevée à 10^{-7}S/m . Cette valeur correspond à la conductivité intrinsèque du milieu. Elle est comparable aux valeurs relevées dans la littérature pour des matériaux à base de PEO [80,81]. L'évolution de la conductivité avec la fréquence du composé dopé présente quant à lui un plateau dans une gamme de fréquence allant de quelques kHz à quelques dizaines de kHz. L'utilisation du formalisme de Jonscher conduit à une valeur de σ_{DC} de 10^{-4}S/m . Ces données mettent en évidence que le plateau observé à moyennes fréquences est essentiellement lié aux charges ioniques présentes dans le milieu. L'évolution de σ' à plus haute fréquence sera discutée au paragraphe 3.3.9.2.

3.3.5 Effets de la température sur la conductivité

Avec l'augmentation de la température, la mobilité des segments PEO est facilitée, ce qui favorise les mouvements coopératifs des charges ioniques avec le milieu cristal liquide. L'évolution de la conductivité ionique en fonction de la température réduite, déterminée au

Résultats et Interprétations

moyen de la méthode décrite précédemment, est présentée sur la Figure 47. L'évolution de σ_{DC} en fonction de $1000/T$. Les données expérimentales suivent un comportement non linéaire qui de ce fait ne peut être modélisé par une loi de type Arrhenius. Cette première observation indique que les ions participant au processus de conduction ne se déplacent pas de façon individuelle.

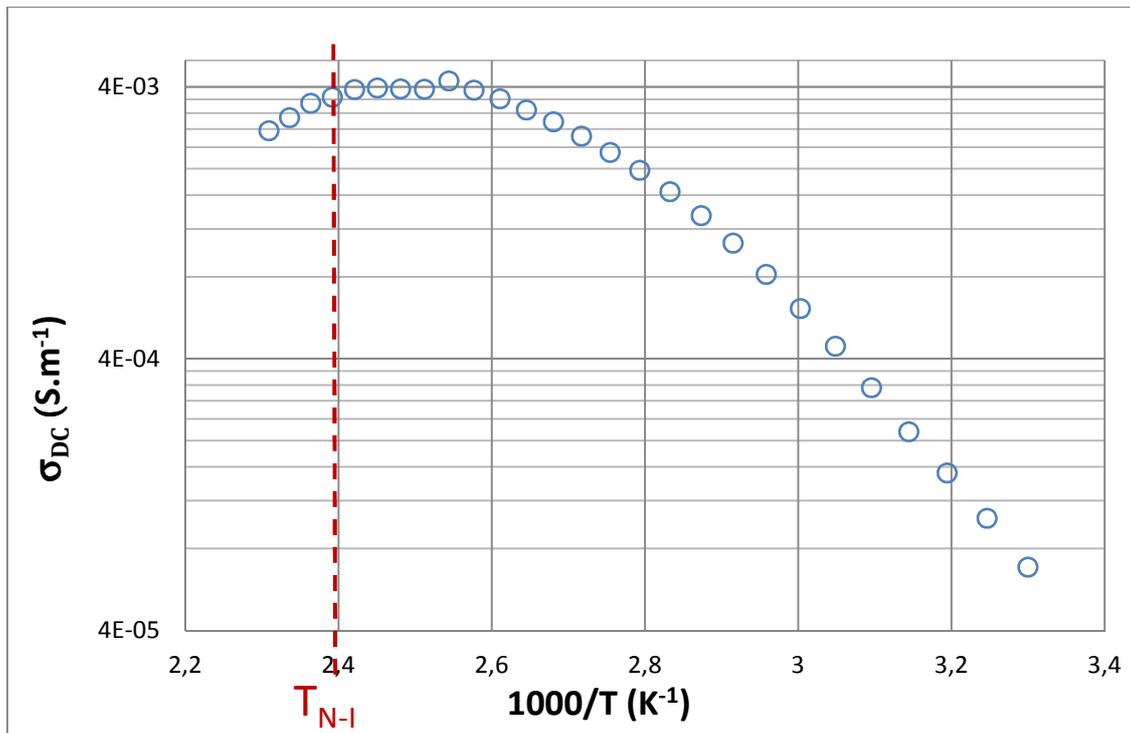


Figure 47: Evolution de la conductivité du composé PEOMe dopé avec le sel de lithium $LiN(SO_2CF_3)_2$ en configuration planaire en fonction de la température réduite

A nouveau, la conductivité semble atteindre un plateau au voisinage de la température de clarification (T_{N-I}) avant de décroître dans la phase isotrope. Ce comportement peut être directement corrélé à l'anisotropie de la phase. Par conséquent, ce résultat met en évidence que l'anisotropie influence directement sur la conductivité électrique.

Pour aller plus avant, et afin de déterminer une courbe de tendance, le modèle de Vogel Tamman Fulcher (VTF) a été utilisé pour les valeurs de σ obtenues en phase nématique:

$$\sigma(T) = \sigma_0 T^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_a}{(T-T_0)}\right) \quad (1)$$

Chapitre III :

Ce modèle est en accord relatif avec le comportement présenté par les données expérimentales. Ce résultat semble donc mettre en évidence que le mode de transport des charges est davantage de type coopératif. Les charges se déplaceraient donc, soit ensembles (cation + anion), soit les chaînes PEO participent au déplacement des ions Li^+ . Ce second mécanisme semble favorisé car si l'ion lithium reste associé à son contre-anion, la charge globale serait électriquement neutre et l'ensemble ne participerait pas à la conductivité. Par conséquent, le mode de transport coopératif serait davantage lié au déplacement de plusieurs ions Li^+ en interaction avec les chaînes PEO. Une diminution de la conductivité peut être observée au-delà de la température de transition nématique isotrope. Ce comportement pourrait être lié à la perte de l'organisation moléculaire.

3.3.6 Effets de l'ancrage

L'anisotropie de la phase jouant un rôle important sur la conductivité, l'organisation et l'orientation de la mésophase a été modifiée en jouant sur les conditions d'ancrage de la cellule. Le but de cette étude est donc de déterminer l'anisotropie de conductivité qui pourrait exister dans un électrolyte présentant des phases auto-organisées. L'étude de l'évolution de la conductivité sur la plage de température où le composé est en phase nématique a été menée dans les deux configurations possibles, induites par un ancrage aux interfaces, à savoir planaire ou homéotrope. L'évolution de la conductivité du composé PEOMe dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ le long du directeur du cristal liquide (configuration homéotrope) et perpendiculairement à l'axe principal des molécules (configuration planaire) est représentée dans la Figure 48.

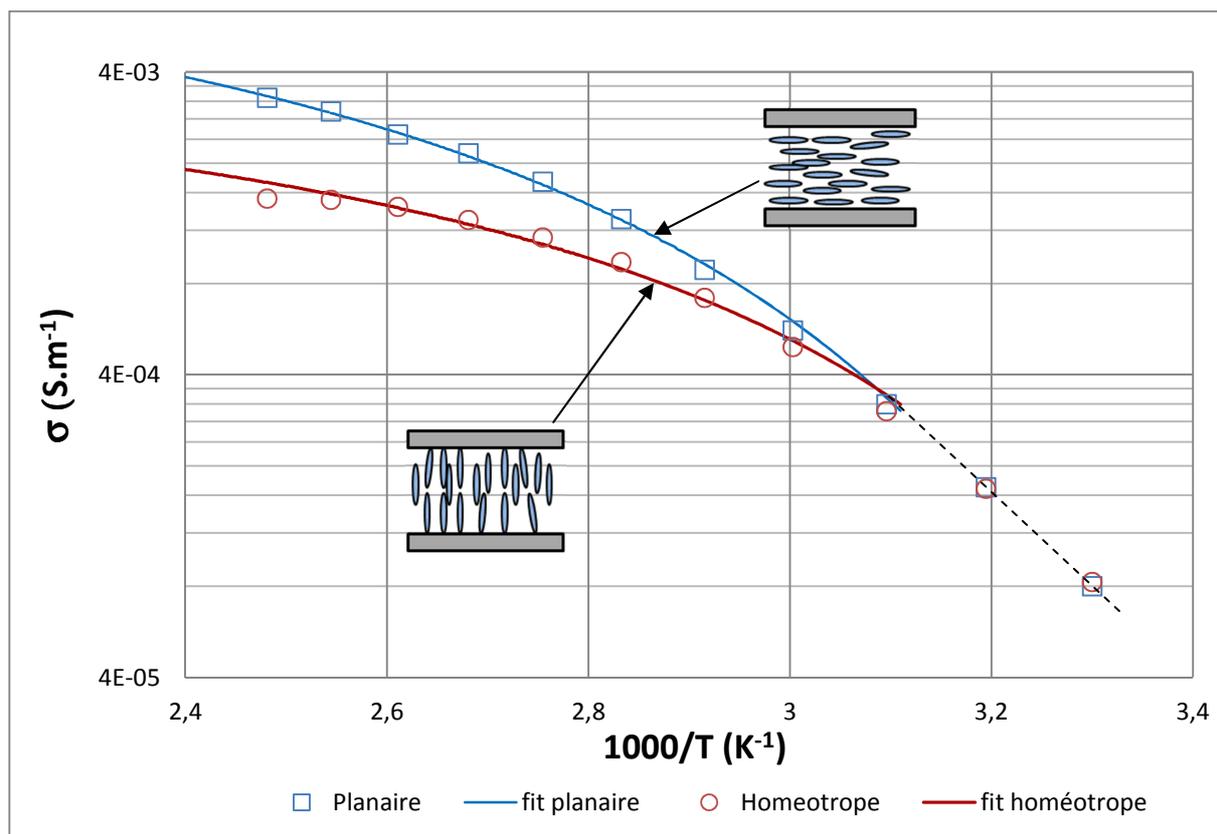


Figure 48: évolution de la conductivité du composé PEOME dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ en fonction de la température réduite selon la configuration du directeur du cristal liquide : Homéotrope et planaire.

L'allure des courbes est similaire pour les deux configurations mais, comme observé précédemment, l'évolution semble arrhénienne à basse température. L'ensemble des données expérimentales à plus haute température a été fitté à l'aide du modèle VTF (Tableau 1). La conductivité des espèces ioniques est favorisée en configuration planaire et ce comportement est d'autant plus marqué avec l'accroissement de la température. Au final, ces résultats mettent en évidence l'anisotropie de conduction électrique selon l'orientation moléculaire de la phase.

Tableau 1: Paramètres des fits obtenus pour le composé PEOME dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ dans les configurations planaire et homéotrope

Configuration	σ_0 (S.m^{-1})	$\Delta\sigma_0$ (S.m^{-1})	E_a (K)	ΔE_a (K)	T_0 (K)	ΔT_0 (K)
Planaire	0,42	$\pm 0,04$	2,16	$\pm 0,19$	261	± 4
Homéotrope	0,13	$\pm 0,02$	1,56	$\pm 0,16$	261	± 4

Chapitre III :

Afin d'expliquer ce comportement, un mécanisme est proposé et présenté sur la Figure 49. Dans le cas d'une cellule planaire, le déplacement d'ions Li^+ dans une direction perpendiculaire à l'axe des molécules est facilité du fait de la proximité des chaînes PEO avec lesquelles les ions lithium sont complexés. Un ion peut aisément passer de la chaîne éthylène oxyde à laquelle il est complexé vers la chaîne de la molécule voisine qui lui est parallèle par une simple rotation autour de la chaîne, le plaçant alors en face de celle de la molécule suivante. Dans le cas d'une cellule homéotrope, l'ion Li^+ , pour se déplacer, doit être transporté parallèlement à l'axe des molécules. La chaîne polyéthylène oxyde doit subir une forte déformation pour que l'ion puisse passer à une chaîne proche voisine et donc dans la direction du champ électrique extérieur induisant ce mouvement.

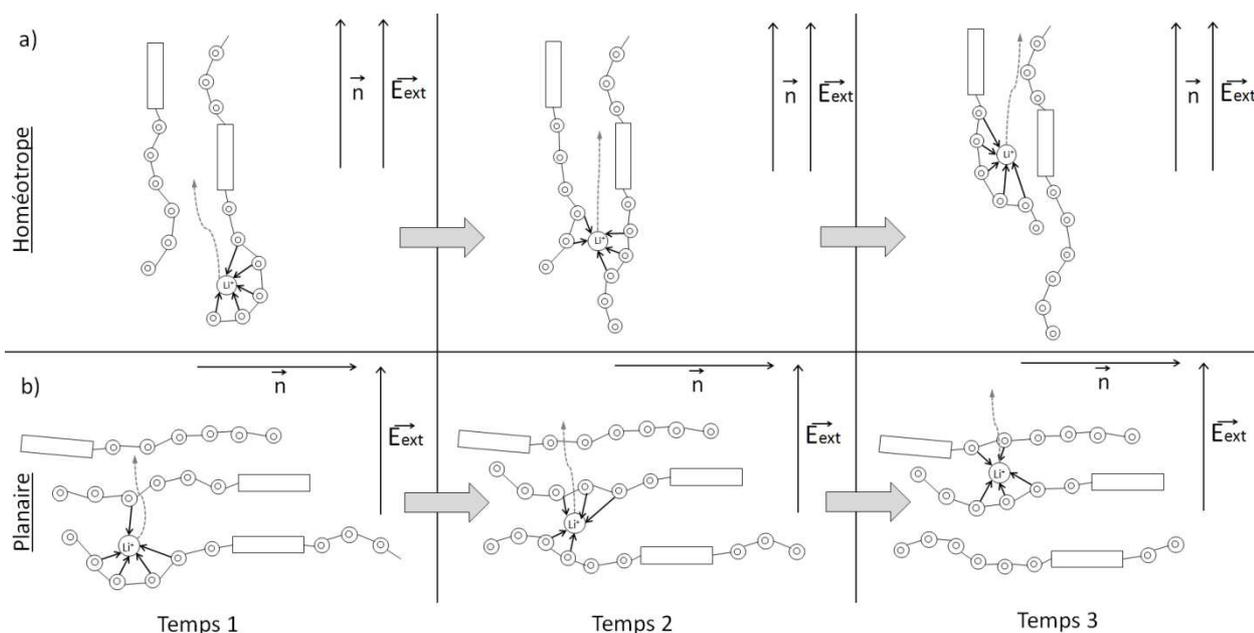


Figure 49: illustration du déplacement probable d'un ion lorsque la mésophase présente une configuration homéotrope (a), ou planaire (b) ; \vec{n} représente le directeur des molécules et \vec{E}_{ext} le champ électrique exciteur.

3.3.7 Effets de l'irradiation ultra-violette

Comme il a été présenté dans la partie 3.2.5.3, l'absorption d'une radiation de longueur d'onde proche de 330nm par une molécule du composé étudié entraîne une

Résultats et Interprétations

modification de la géométrie avec le passage de la conformation Trans vers la conformation Cis. Des mesures de spectroscopie diélectrique ont donc été entreprises afin d'étudier l'influence de l'irradiation UV à une longueur d'onde fixe (0,15mW à 365nm) sur les propriétés électriques de la mésophase pour deux conditions d'ancrage différentes : planaire et homéotrope. La Figure 50 et la Figure 51 présentent l'effet de l'irradiation sur l'évolution de la conductivité en fonction de la température pour le composé PEOME dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$.

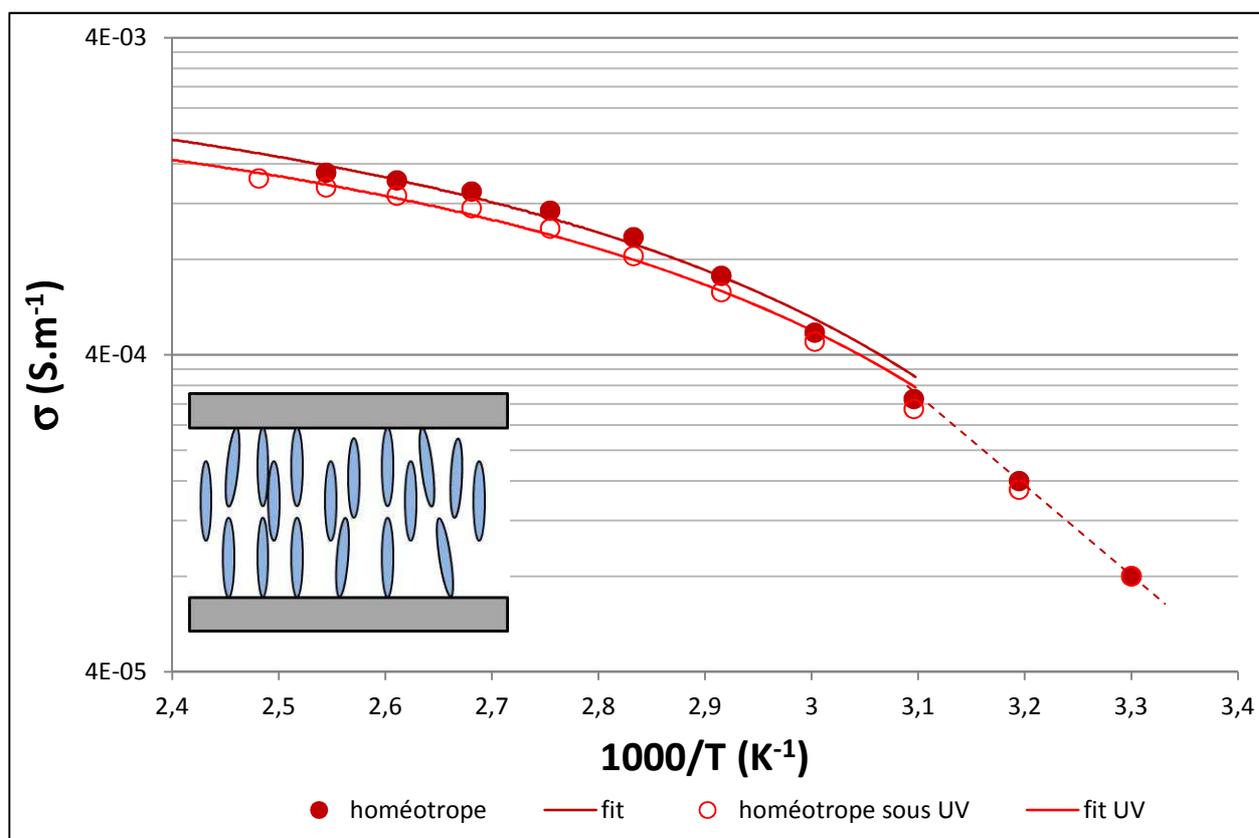


Figure 50: Evolution de la conductivité en fonction de la température réduite pour une cellule de PEOME dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ en configuration homéotrope avec et sans irradiation UV.

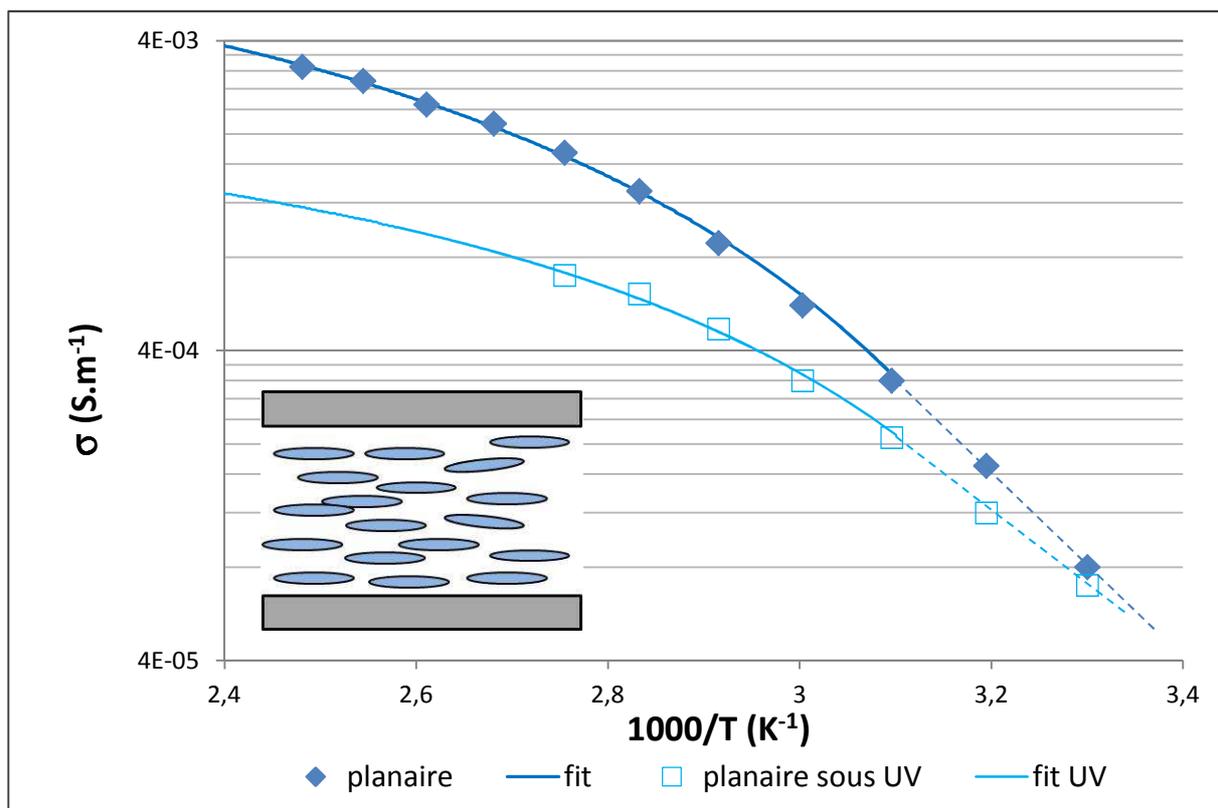


Figure 51: Evolution de la conductivité en fonction de la température réduite pour une cellule de PEOMe dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ en configuration planaire avec et sans irradiation UV.

Une première tendance est nettement mise en évidence : l'irradiation UV a un impact très faible sur une cellule homéotrope alors qu'il est beaucoup plus marqué sur une cellule planaire. Ces observations peuvent s'expliquer par le fait que, en configuration homéotrope, le directeur de la phase est colinéaire à la direction de propagation de l'onde UV et donc perpendiculaire au champ électrique de l'onde, limitant les interactions avec la fonction azobenzène. Réciproquement, dans la configuration planaire, le directeur de la mésophase et donc le pont diazo est globalement perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde électromagnétique, favorisant de fait l'interaction onde-matière et donc l'absorption du rayonnement UV par la molécule PEOMe (voir illustration Figure 52).

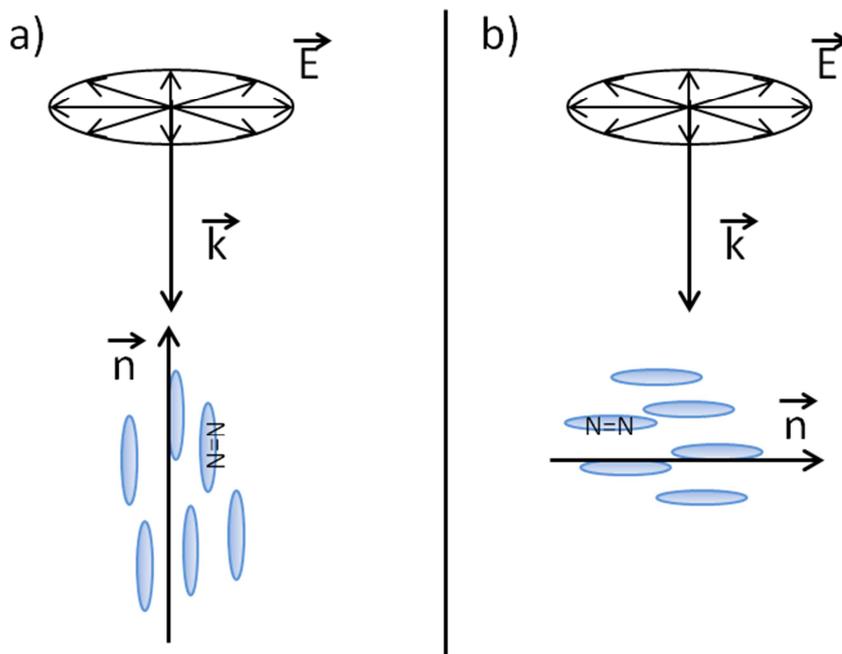


Figure 52: illustration de l'interaction entre l'onde électromagnétique et la mésophase en configuration homéotrope (a) et planaire (b); \vec{n} représente le directeur du cristal liquide, \vec{k} la direction de propagation de l'onde et \vec{E} le champ électrique de l'onde.

Ce mécanisme se traduit par une variation beaucoup plus importante de la conductivité électrique pour une cellule de configuration planaire. Les données expérimentales ont ensuite été fittées avec un modèle de type VTF en imposant une température critique T_0 commune. Les paramètres de fits sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2: Paramètres des fits obtenus pour le composé PEOMe dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ dans les configurations planaire et homéotrope, avec et sans irradiation UV

Configuration	σ_0 (S.m^{-1})	$\Delta\sigma_0$ (S.m^{-1})	E_a (K)	ΔE_a (K)	T_0 (K)	ΔT_0 (K)
Planaire	0,42	$\pm 0,04$	2,16	$\pm 0,19$	261	± 4
Homéotrope	0,13	$\pm 0,02$	1,56	$\pm 0,16$	261	± 4
Planaire UV	0,09	$\pm 0,02$	1,60	$\pm 0,25$	261	± 4
Homéotrope UV	0,10	$\pm 0,01$	1,50	$\pm 0,15$	261	± 4

Enfin, il a été observé que pour fitter les courbes de conductivité avec la loi de Jonscher, il était nécessaire de réaliser deux fits distincts lorsqu'une cellule planaire est soumise au rayonnement UV, car il n'est pas possible de traiter les données expérimentales

Chapitre III :

avec une seule courbe de fit (Figure 53). Ce résultat conduit à 2 valeurs de la conductivité σ_{dc} pour une même cellule lorsqu'elle est soumise à l'irradiation UV (Figure 54).

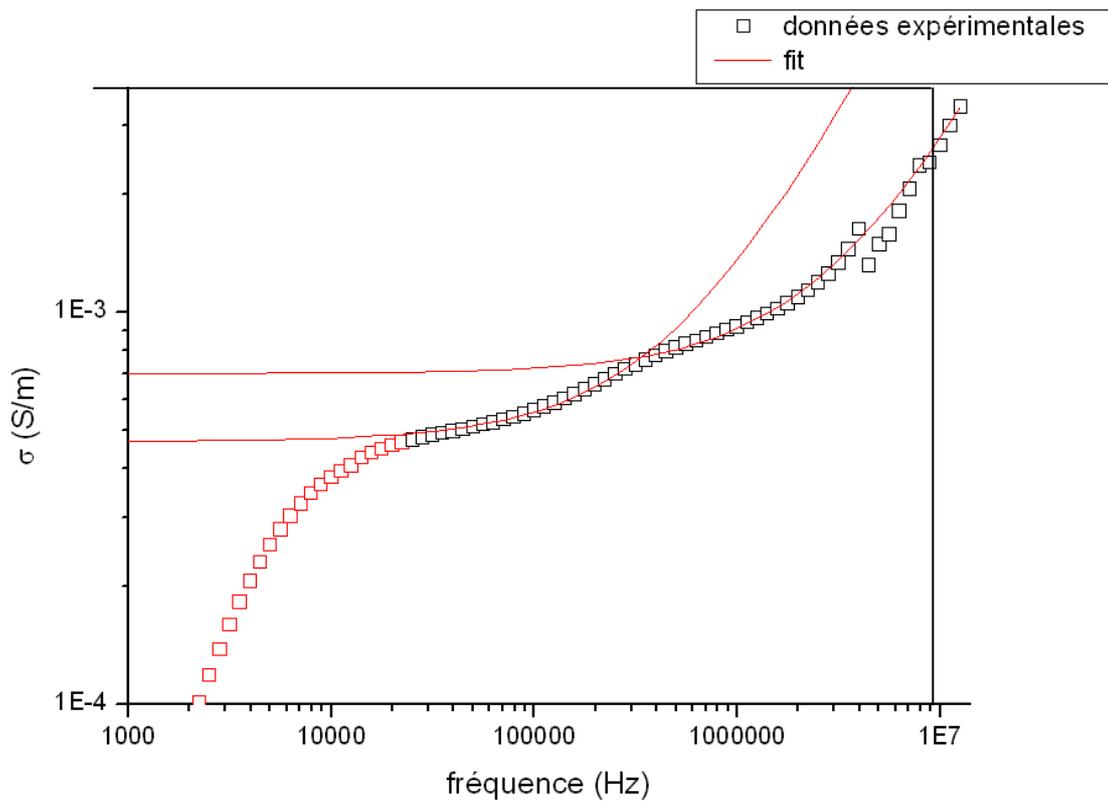


Figure 53: illustration des deux modes de conductivité lors de l'irradiation UV

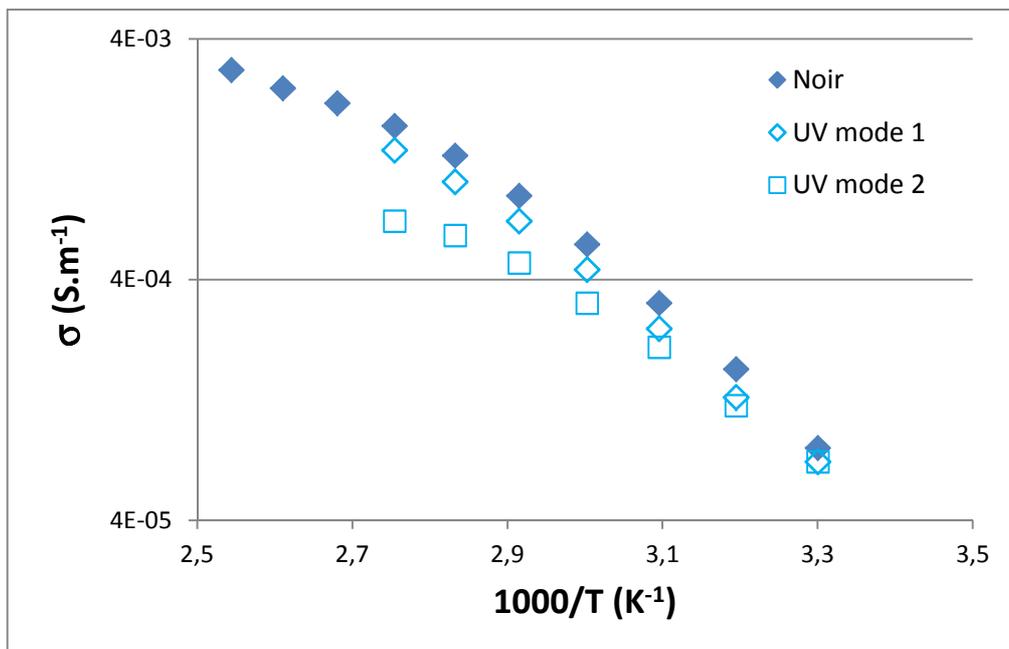


Figure 54: σ_{DC} d'une cellule planaire dans le noir et évolution des deux modes de conductivité sous UV.

Il a été constaté qu'une des deux valeurs σ_{DC} montre très peu de différence avec celle de la conductivité dans le noir. Cette valeur de la conductivité est donc équivalente à celle en conformation Trans. Il est donc probable qu'une partie des molécules reste en conformation Trans soit en raison de la profondeur de pénétration limitée du rayonnement dans la cellule, celui-ci n'affectant le matériau que sur la partie supérieure de son épaisseur, soit en raison d'une séparation de phase entre les deux isomères comme présenté en page 3-67. La cellule présenterait alors 2 domaines : une partie avec une majorité de molécules en conformation Cis et une seconde où les molécules seraient majoritairement en conformation Trans. Suivant cette hypothèse, il peut être conclu que, lors de l'irradiation, la diminution de la fraction de molécules en configuration Trans entraîne une perte de conductivité, ce qui, à nouveau, démontre que l'organisation moléculaire et l'anisotropie peuvent favoriser significativement la conductivité ionique d'un électrolyte mésogène.

3.3.8 Influence de la position de la fonction azobenzène et de la longueur de la chaîne PEO.

Afin d'étudier l'influence de la position de la fonction azobenzène et de la longueur de la chaîne PEO sur la conductivité, les spectres diélectriques des composés PEOMe, PEOC6 et PEO600 dopés avec une fraction massique identique de sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ont été enregistrés. La Figure 55 présente l'évolution des valeurs de conductivité DC en fonction de la température pour les trois composés. A titre de comparaison, les données de conductivité obtenues sous irradiation UV pour le PEO600 sont également reportées.

Chapitre III :

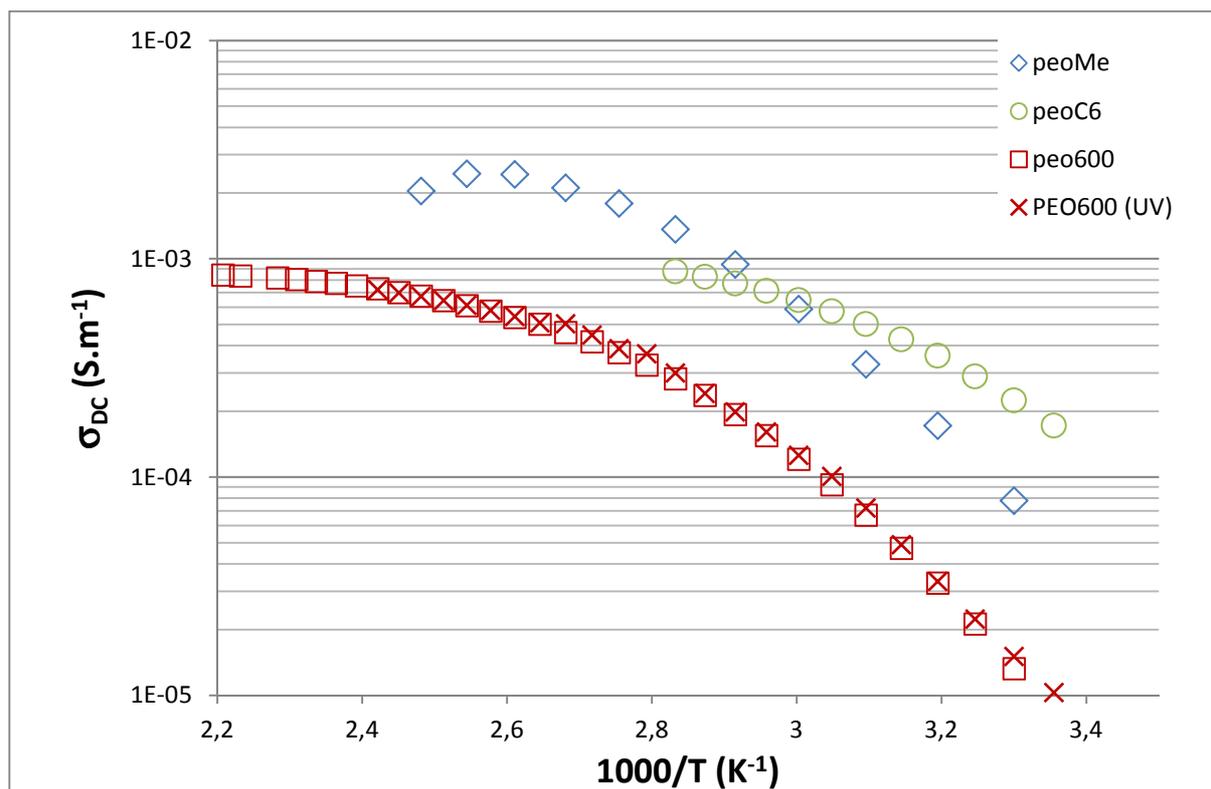


Figure 55: Evolution de la conductivité DC des composés PEOME, PEOC6 et PEO600 (avec et sans UV) dopés avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$.

En premier lieu, il peut être observé sur cette représentation que le composé PEO600 présente une conductivité moins importante que celle de PEOME et PEO600. Ce résultat met en évidence que la position centrale de la chaîne PEO défavorise le mécanisme de déplacement des charges ioniques et qu'il est donc préférable que les chaînes PEO soient terminales pour optimiser la conductivité. Par ailleurs, il est également important de noter que l'irradiation du composé n'affecte pas la conductivité du composé PEO600. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la géométrie de la molécule PEO600 est peu modifiée par une isomérisation des fonctions azobenzènes placées en position latérale. Ce comportement montre que la variation de la conductivité lors de l'irradiation composé PEOME est bien liée à la modification de géométrie de la molécule et donc à l'organisation de la phase cristal liquide. Il en résulte que l'évolution de la conductivité est intimement corrélée à l'anisotropie de la mésophase pour ce composé

3.3.9 Mesures de la diffusivité ionique

L'un des paramètres importants pour les électrolytes destinés aux batteries est le taux de dissociation du sel n . Afin d'estimer ce paramètre, la diffusivité des ions au sein du milieu cristal liquide a été évaluée à partir des données diélectriques et comparée aux résultats obtenus avec les valeurs rapportées dans la littérature, notamment celles mesurées par RMN du proton ^1H et du lithium. Dans ce but, deux méthodes d'observation ont été employées.

3.3.9.1 Observation de la diffusivité au travers des permittivités basses fréquences

Dans un champ électrique de fréquence relativement élevée, les ions contenus dans un milieu constitué de molécules organiques de masse moléculaire élevée ne peuvent osciller qu'avec une faible amplitude. Cependant, à plus basse fréquence, le mouvement des ions est rendu possible avec de larges amplitudes, ce qui les autorise à migrer jusqu'à la surface des électrodes. Comme ils ne vont pas nécessairement se décharger à l'électrode, ils induiront une charge spatiale, et donc, une polarisation ionique, qui à basses fréquences, va influencer sur la constante diélectrique.

Au cours de la mesure diélectrique, les ions, lors de l'application d'un cycle du champ exciteur, peuvent subir un nombre de collisions suffisant avec les molécules du milieu environnant pour atteindre l'équilibre thermique. Le déplacement des ions peut alors être décrit par l'équation de diffusion. En prenant en compte le mouvement diffusif des ions en présence, la contribution des espèces ioniques à la constante diélectrique ϵ'_i , d'une part, et leur contribution aux pertes diélectriques ϵ''_i d'autre part, peuvent, dans la gamme de fréquence adéquate, s'exprimer par [82]:

$$\epsilon'_i = \frac{2nq^2}{\pi^{1/2}l kT} \times \left(\frac{D}{f}\right)^{3/2}, \quad (36)$$

et

$$\epsilon''_i = \frac{2nq^2}{kT} \times \left(\frac{D}{f}\right), \quad (37)$$

Chapitre III :

où n est la concentration d'ions mobiles, q la charge d'un ion, D est le coefficient de diffusion des ions mobiles dans le milieu, l la distance entre les électrodes, k la constante de Boltzmann, T la température absolue et f la fréquence. Les équations (36) et (37) ont été établies en considérant que la distance de diffusion durant un cycle du champ excitateur de la mesure diélectrique est négligeable devant la distance entre les électrodes,

$$l\sqrt{2\pi f/D} \gg 1, \quad (38)$$

et qu'il n'y a pas d'interactions électrostatiques entre les ions. Aux fréquences satisfaisant l'équation (38), la constante et les pertes diélectriques observées, ϵ' et ϵ'' , d'un milieu constitué de molécules organiques de masse moléculaire élevée contenant des ions mobiles s'expriment par les termes caractéristiques du milieu hôte, auxquels s'ajoutent la contribution ionique :

$$\epsilon' = \frac{2nq^2}{\pi^{1/2}l kT} \times \left(\frac{D}{f}\right)^{3/2} + \epsilon'_p, \quad (39)$$

et

$$\epsilon'' = \frac{2nq^2}{kT} \times \left(\frac{D}{f}\right) + \epsilon''_p. \quad (40)$$

Où ϵ'_p et ϵ''_p sont respectivement les constantes et les pertes diélectriques intrinsèques du milieu hôte. Si les effets ioniques sont prédominants alors ϵ' et ϵ'' seront proportionnels à $f^{-3/2}$ et f^{-1} , respectivement. Les contributions ioniques diminuent lorsque la fréquence augmente, et, les valeurs obtenues à plus hautes fréquences représentent en grande partie les termes intrinsèques du milieu hôte. De plus, la densité d'ions mobiles n et le coefficient de diffusion des ions D dépendent fortement de la température, ainsi, à basse température, n et D dans les équations (39) et (40) sont si petits que les contributions ioniques ne sont pas détectables.

Lorsque les effets ioniques sont pris en considération, le facteur de dissipation $\tan \delta$ observé est représenté par :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\epsilon''_i + \epsilon''_p}{\epsilon'_i + \epsilon'_p}. \quad (41)$$

De plus, lorsque ϵ' et ϵ'' sont dans une gamme de fréquence dominée essentiellement par les contributions ioniques, le facteur de dissipation devient :

Résultats et Interprétations

$$\tan \delta \approx \frac{\varepsilon''_i}{\varepsilon'_i} = l \left(\frac{\pi f}{D} \right)^{1/2}. \quad (42)$$

En traçant l'évolution du facteur de dissipation en fonction de la fréquence, il est alors possible de déterminer la valeur du coefficient de diffusivité ionique à partir de l'équation (42), dont tous les paramètres, excepté D , sont mesurables. En effet, si les contributions ioniques dominent, une pente de $\frac{1}{2}$ doit être observée à basses fréquences et hautes température [83].

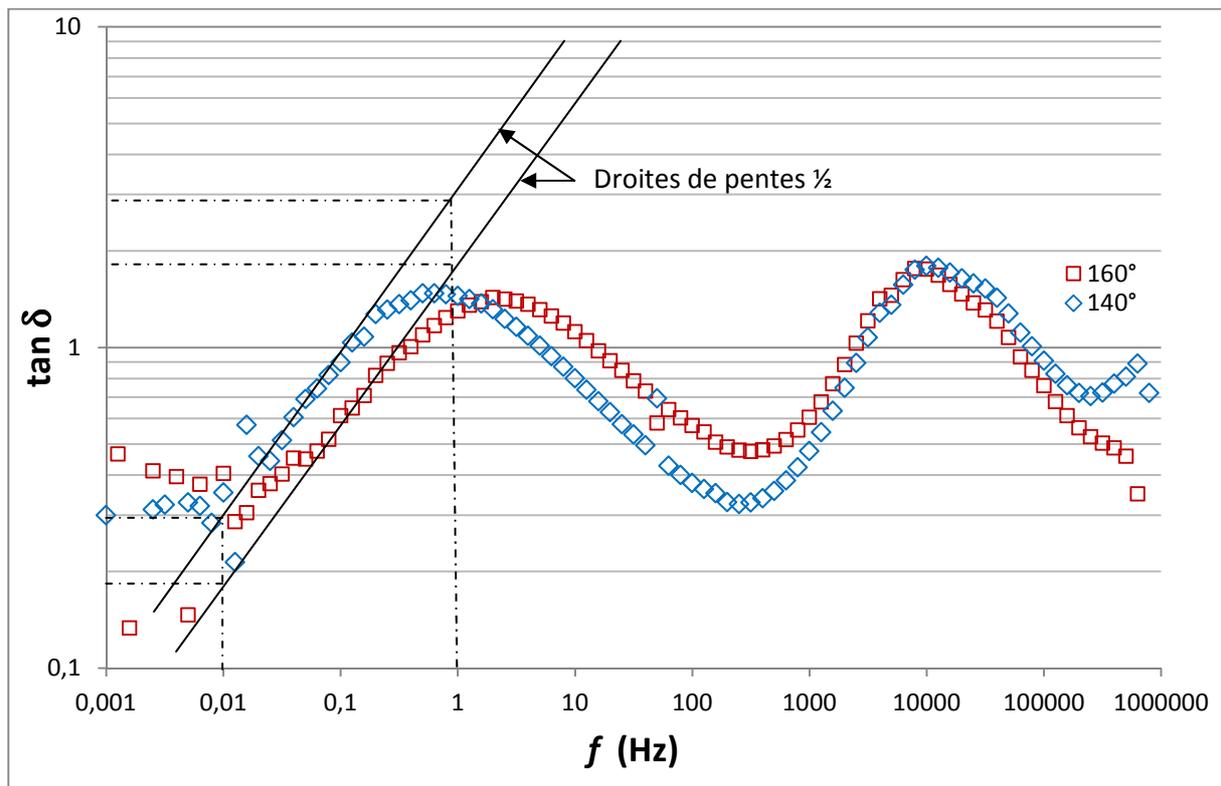


Figure 56: Facteur de dissipation ($\tan \delta$) du composé PEOMe en configuration planaire en fonction de la fréquence à 140°C et 160°C

La Figure 56 illustre l'évolution de $\tan \delta$ pour le composé PEOMe en fonction de la fréquence à température élevée. Dans la gamme de fréquences comprises entre 0,079Hz et 0,19Hz une pente de $\cong 0,5$ est observée pour les températures de 140°C et 160°C. Malheureusement, pour des températures inférieures, les mesures sont fortement perturbées par le bruit ce qui altère fortement la fiabilité des données expérimentales dans ce domaine de fréquence (exemples en Annexe 5). Pour mémoire, Il est important de rappeler qu'à 140°C le composé est en phase nématique mais au voisinage immédiat du point de clarification, alors qu'à 160°C, il est en phase isotrope.

Chapitre III :

En résolvant l'équation (42) avec comme valeurs numériques $l=2\mu\text{m}$, $f= 0,1\text{Hz}$ et $\tan\delta=0,9$ à 140°C et $\tan\delta=0,6$ à 160°C (voir Figure 53), les coefficients de diffusion ont été estimés et sont présentés dans le Tableau 3. De la même façon, les données obtenues sur une cellule homéotrope à 160°C (en phase isotrope) ont permis le calcul de la diffusivité ionique. A titre de comparaison, les valeurs, issues de la littérature mesurées par RMN du lithium en gradient de champ pulsé en phase isotrope, sont également présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3: Valeurs de diffusivité D estimées à partir des mesures diélectriques BF et par RMN du lithium en gradient de champ pulsé [21].

Configuration	Température	D (diélectrique)	D (RMN) [21]
Planaire (nématique)	140°C	$1,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
Planaire (isotrope)	160°C	$3,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
Homéotrope (isotrope)	160°C	$7,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
Non orienté (isotrope)	142°C		$4,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

En configuration planaire, les valeurs de D sont inférieures de 2 ordres de grandeur à celles mesurées par RMN, alors que dans le cas de la cellule homéotrope la valeur de D est comparable à celle obtenue par RMN. Cet écart important semble lié à la géométrie de la cellule, mais reste mal expliqué. Il est cependant important de rappeler que les pentes de valeurs $\frac{1}{2}$ apparaissent dans une gamme beaucoup plus basse fréquence que le mode de relaxation attribué au Li^+ . Il est alors possible que ces mesures ne soient pas liées au déplacement des ions lithium mais que ce soit la réponse de la matrice PEO intrinsèquement conductrice. En effet, la littérature rapporte qu'un matériau à base de PEO non dopé peut avoir une conductivité d'environ 10^{-7}S/m à température ambiante, ce qui semble en accord avec les observations expérimentales [80, 81]. Si la diffusivité est calculée à partir de la pente de $\tan\delta$ dans une gamme de fréquence correspondant au mécanisme attribué au déplacement des ions lithium, où il n'est alors pas possible de trouver une pente de valeur $\frac{1}{2}$ nette, la valeur de la diffusivité calculée est de $10^{-4}\text{m}^2/\text{s}$ (en configuration planaire à 140°C) ce qui ne correspond toujours pas aux valeurs de RMN. D'autre part, il est possible que la configuration pour les mesures de D soit très différente entre la RMN, où, d'une part, les ions évoluent dans un volume beaucoup plus important que dans les cellules de mesures

diélectriques, et, d'autre part, neutre électriquement (absence de champ électrique excitateur). Les mesures de D effectuées dans ce travail mettent peut-être en évidence que la configuration de l'ancrage et les charges ioniques présentes en surface des électrodes influencent fortement la mobilité des ions répartis dans le volume.

Afin d'essayer d'aller plus avant sur l'estimation du coefficient de diffusion et pallier au manque de données en phase anisotrope, une seconde méthode de détermination de D a été mise en place.

3.3.9.2 Observation de la diffusivité au travers de la fréquence caractéristique

ω_c

Une seconde méthode d'estimation de la diffusivité ionique a donc été mise en œuvre afin d'accéder aux valeurs de D , notamment en phase anisotrope (nématique) en utilisant les données obtenues à partir des mesures diélectriques. En reprenant l'évolution de la conductivité σ' en fonction de la fréquence (Figure 44 page 3-78) le spectre présente un plateau permettant d'estimer la valeur de la conductivité dans les limites DC, σ_{DC} (voir paragraphe 3.3.3), alors qu'à plus hautes fréquences, σ' croît de manière exponentielle. Le point de transition entre le plateau de σ_{DC} et la croissance rapide de σ' permet d'accéder à un autre paramètre important extrait de la théorie de Dyre [84]. Ce paramètre correspond à la fréquence caractéristique $\omega_c = 1/\tau_c = 2\pi f_c$ pour laquelle les porteurs de charges peuvent surmonter la plus haute barrière d'énergie déterminant la conductivité DC. Cette fréquence caractéristique est appelée « attempt rate » dans la littérature anglophone. Ce paramètre est habituellement considéré comme donnant une estimation du « taux de saut » des ions $\omega_h = 1/\tau_h$, et permet de définir en fonction de la fréquence, la transition entre une dynamique diffusive et sub-diffusive des espèces ioniques. En supposant que $\tau_c \cong \tau_h$, une estimation du coefficient de diffusion D peut être extraite de l'équation d'Einstein et Einstein-Smoluchowski [85]:

$$\sigma_{DC} = nq\mu = nq \frac{qD}{kT} = \frac{nq^2}{kT} D = \frac{nq^2}{kT} \frac{\lambda^2}{2\tau_h} \quad (43)$$

Chapitre III :

Où n est la densité effective d'ions et λ représente la longueur de saut (« hopping length ») dont la valeur peut-être comparée au diamètre de Pauling ($1,2\text{\AA}$ pour Li^+) [84,85]. La diffusivité peut alors être déterminée au travers de la fréquence caractéristique ω_c obtenue par la loi de Jonscher selon la relation :

$$D = \frac{\lambda^2}{2} \omega_c \quad (44)$$

Sur la base de cette approche, les valeurs de diffusivité ionique peuvent à priori être calculées en considérant $\lambda=0,12\text{nm}$.

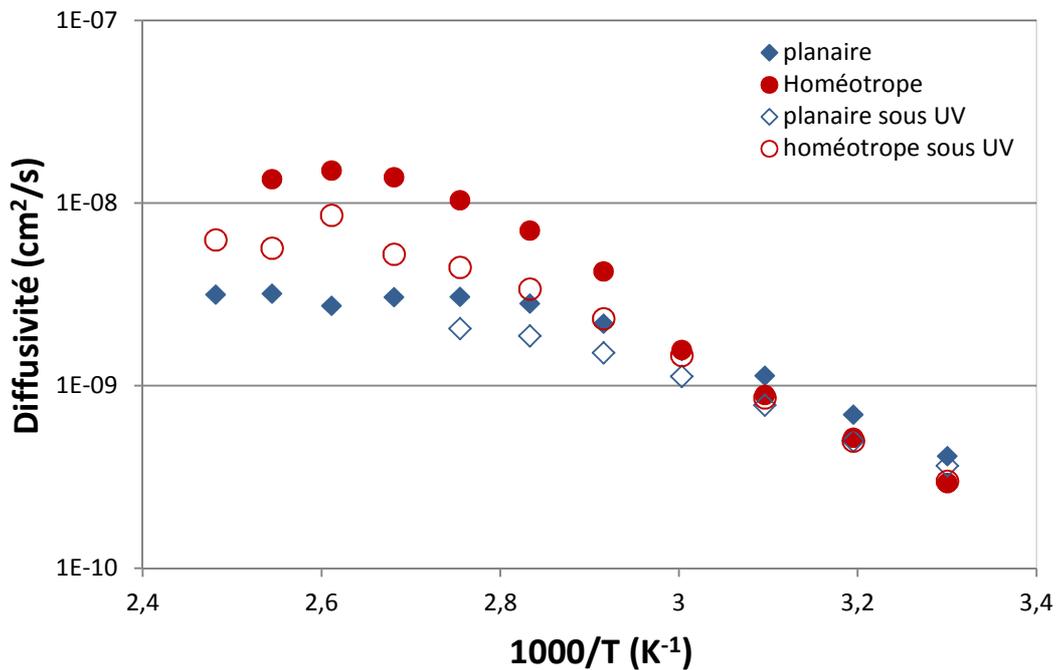


Figure 57: Evolution de la diffusivité ionique du composé PEOMe en fonction de la température réduite.

La Figure 57 présente les résultats obtenus avec les paramètres énoncés, il apparait que la diffusivité est plus importante pour la configuration homéotrope que pour la configuration planaire alors que la conductivité obtenue sur le même jeu de données est favorisée en configuration planaire. Selon l'équation (43), σ_{DC} et D doivent être proportionnels. Cette différence entre l'expérience et l'équation d'Einstein-Smolchowski pourrait s'expliquer par le fait que la détermination de la diffusivité à partir de ω_c n'est pas totalement fiable pour nos systèmes anisotropes. En effet, il est alors possible que la partie croissante de la courbe de conductivité à haute fréquence ne soit pas exclusivement due à

Résultats et Interprétations

un phénomène de déplacement subdiffusif des charges mais qu'une ou plusieurs contributions participent également aux pertes diélectriques. Si on considère le spectre diélectrique du composé pur (Figure 37 page 3-71), un (ou deux) processus de relaxation haute fréquence de faible amplitude a (ont) été observé(s). Le processus à 1,5MHz a été associé aux électrodes, mais la dissymétrie de ce mode de relaxation pourrait laisser penser qu'il existe un second mode de relaxation à plus basse fréquence (~500kHz) relatif au cristal liquide non-dopé. En tout état de cause, ce(s) mode(s) de relaxation peuvent également contribuer pour partie à l'évolution de la conductivité haute fréquence et ainsi altérer les mesures de ω_c . Pour essayer de mieux comprendre, des simulations de la conductivité σ' ont été tracées dans la Figure 58. Ces courbes ont été tracées à partir de l'évolution des pertes diélectriques ε'' théorique. Lorsque le spectre diélectrique comporte un seul mode ($\Delta\varepsilon=2000$, $f_c=380\text{Hz}$) et pas de phénomène de subdiffusivité, la conductivité présente un simple plateau. Si une contribution conductrice est ajoutée (10^{-7}S/m), un second plateau basses fréquences peut être observé et correspondrait à la conductivité de la matrice pure. Alors que si le spectre diélectrique présente 2 modes ($\Delta\varepsilon_1=2000$, $f_{c1}=380\text{Hz}$) et ($\Delta\varepsilon_2=8$, $f_{c2}=1,5\text{MHz}$), 2 plateaux peuvent être observés sur la courbe de σ' . Il est alors à noter qu'un mode de relaxation de faible amplitude à hautes fréquences donne naissance à une croissance non-négligeable de la courbe de conductivité, comme le ferai un phénomène de subdiffusivité.

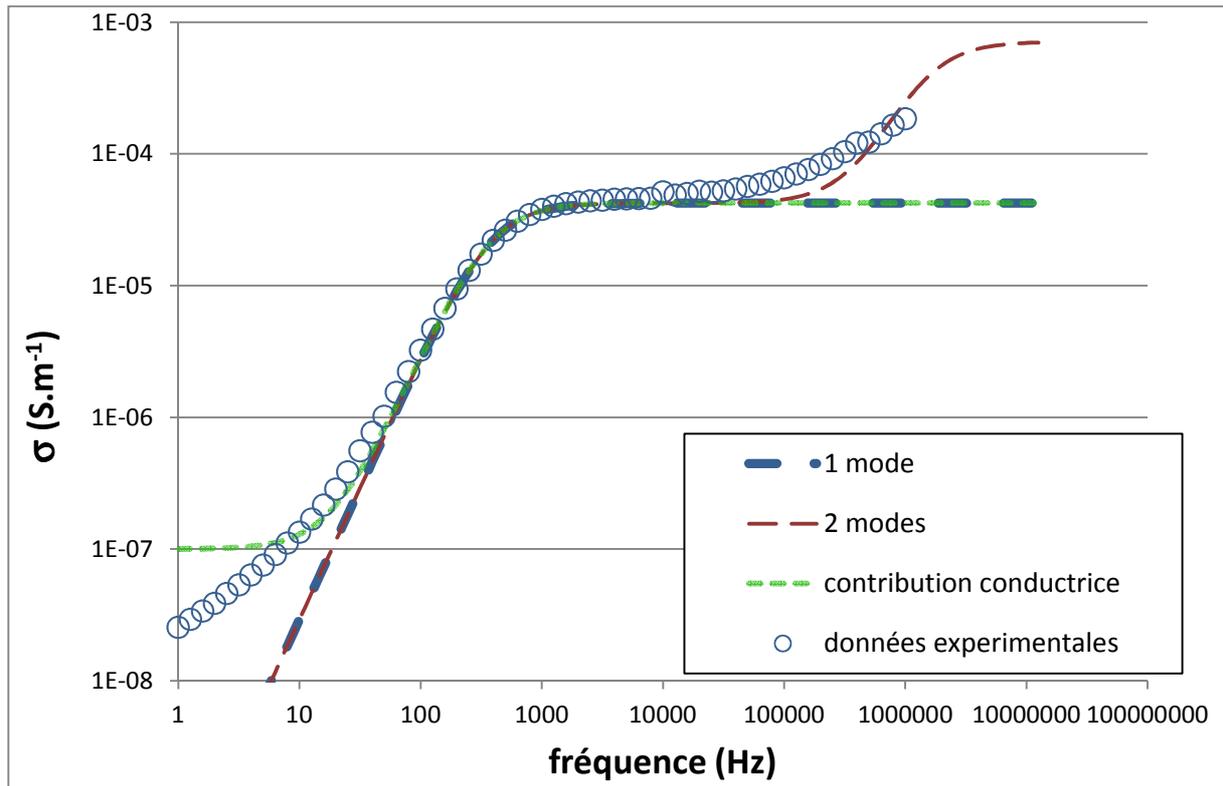


Figure 58: Simulation du comportement de σ lorsque la permittivité présente un mode basse fréquence seulement ou 2 modes ayant des $\Delta\epsilon$ comparables à ceux observés dans notre étude.

Si l'on compare ces simulations à l'évolution des données expérimentales (cellule plane), il peut être observé que la croissance de σ' associée au mode de faible amplitude peut partiellement expliquer l'évolution des données expérimentales. Une étude de spectroscopie diélectrique à plus haute fréquence serait alors nécessaire pour pouvoir discriminer la contribution de la dynamique subdiffusive de celle du mode associée à la polarisation des électrodes. Au final, compte-tenu des résultats obtenus, il n'est pas possible de déterminer de manière fiable le paramètre de diffusivité à partir de la mesure de ω_c .

3.3.10 Evolution avec les cycles de mesures diélectriques.

Lors des premières manipulations sur le pont diélectrique, il est apparu que l'application d'un champ exciteur de forte amplitude, aux vues de la faible épaisseur de l'échantillon (100mV), pouvait entraîner une évolution des propriétés diélectriques de

Résultats et Interprétations

l'électrolyte cristal liquide et, de ce fait, de la valeur de la conductivité. La Figure 59 montre l'évolution de la conductivité au cours des premiers cycles de température tandis que les spectres diélectriques sont enregistrés. Il peut être observé que les courbes de conductivité diminuent avec le nombre de cycles, puis se stabilisent.

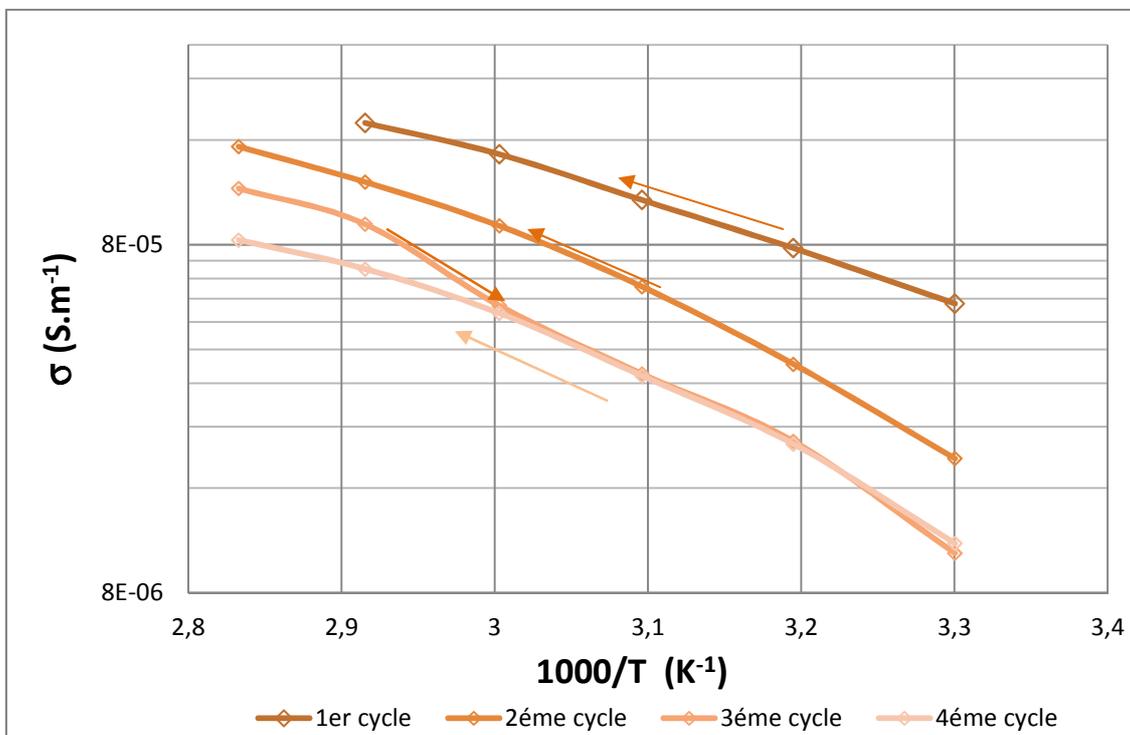


Figure 59: Evolution de la conductivité du composé PEOMe dopé avec le sel $LiN(SO_2CF_3)_2$ lors des premiers cycles

Par ailleurs, lorsque les cellules sont soumises à une tension trop importante et qu'elles subissent un trop grand nombre de cycles de tension ou encore lorsque ces cellules sont soumises à une tension continue $>100mV$, la partie active de ces dernières noircit. Pour essayer de comprendre ce qui conduit au noircissement de la partie active, une cellule a été décollée puis lavée au CH_2Cl_2 pour dissoudre l'électrolyte afin d'entreprendre une étude par microscopie électronique. La Figure 60 présente la morphologie observée au niveau de la surface de l'électrode.

Chapitre III :

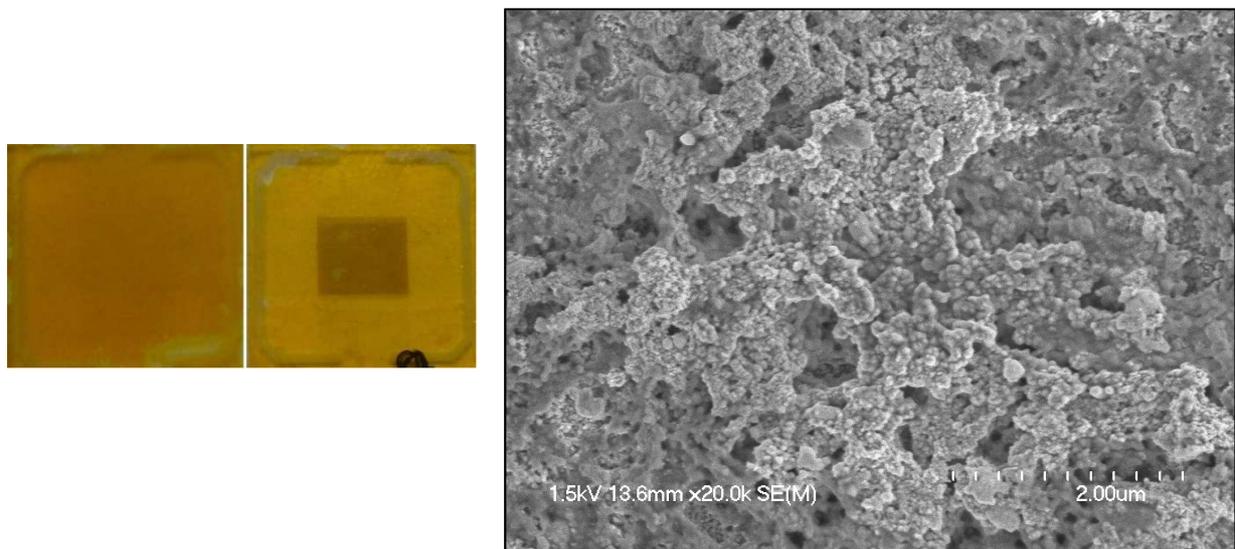


Figure 60: photographie d'une cellule neuve et d'une cellule noircie (à gauche), photographie en microscopie électronique à balayage d'une électrode après l'application d'une tension continue (à droite)

La texture globulaire de cette couche déposée sur l'oxyde d'ITO provient probablement d'une réaction d'oxydoréduction. Pour mieux caractériser la nature chimique de cette interface, des études par analyse de surface type EDX pourraient apporter un éclairage. Ce phénomène a été assimilé à la constitution d'une couche du type de l'interface électrode électrolyte (cf. paragraphe 1.1.4) rencontrée lors des premiers cycles de charge/décharge d'une batterie. Afin de limiter l'impact de ce phénomène, les spectres diélectriques ont été enregistrés avec un champ exciteur d'amplitude limitée (5mV) et les propriétés diélectriques des cellules ont été enregistrées durant plusieurs cycles de température afin d'obtenir des valeurs de conductivité reproductibles.

Afin de s'affranchir de ces contraintes, l'idée d'incorporer un réseau polymère au sein de la phase cristal liquide a été envisagée. Ce réseau pourrait stabiliser la phase anisotrope et améliorer les propriétés mécaniques du composé en le transformant en un gel électrolyte mésogène.

3.4 Mesures de conductivité : courant/tension

Si de nombreuses informations peuvent être extraites des données diélectriques, les temps de mesures de cette manipulation sont longs (un balayage des fréquences de 10^{-2} Hz à 10^6 Hz dure 1h) et permettent difficilement d'étudier la dynamique des mécanismes ioniques basse fréquence. Afin d'estimer le comportement électrique du cristal liquide soumis à l'irradiation UV, il a donc été nécessaire de mettre en œuvre un dispositif expérimental permettant d'effectuer une mesure de la résistance, et donc indirectement, de sa conductivité en fonction du temps.

3.4.1 Présentation des résultats et mise en œuvre expérimentale

Dans un premier temps, un générateur délivrant des pulses de courant a été synchronisé avec un nanovoltmètre afin d'obtenir une mesure de résistance toutes les millisecondes et ainsi limiter la charge de la cellule.

Afin de pouvoir comparer les mesures obtenues, la cellule a été assimilée à un capteur dont la sensibilité fractionnelle peut-être exprimée comme:

$$S(t) = \frac{|R(t) - R_0|}{R_0} \quad (45)$$

Où R_0 est la valeur moyenne de la résistance avant irradiation et $R(t)$ correspond à la variation de la résistance en fonction du temps. Compte tenu des résultats obtenus au paragraphe 3.3.7, une cellule plane a été sélectionnée pour cette étude car c'est la configuration pour laquelle l'influence de l'irradiation UV est la plus marquée.

Cependant lors des premiers essais de mesures courant/tension, il s'est avéré que le signal mesuré présentait une dérive linéaire en fonction du temps. Cette dérive a été attribuée à un échauffement du matériau provoqué par le déplacement des charges associées au passage du courant dans le milieu au demeurant résistif. Aussi, afin de s'affranchir de ce phénomène, le dispositif expérimental a été modifié de façon à effectuer les mesures de courant lors de pulses de tension. Les paramètres des pulses ont été optimisés afin d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit (voir insert Figure 61). En effet, il a été observé que le temps entre les pulses a une influence sur la valeur de la résistance moyenne avant l'irradiation R_0 , car c'est le temps qui permet aux charges de relaxer entre

Chapitre III :

les pulses de tension. Ce paramètre mène donc à la mesure d'une cellule plus ou moins chargée, mais il n'a pas d'influence sur la réponse en sensibilité à l'irradiation. Quant à la durée du pulse, il a été observé qu'un temps trop court altère la sensibilité car les charges ne relaxent pas ce qui se traduit par le fait que la cellule reste constamment chargée. Au final, des pulses de tension de 1mV, durant 0,1s ont alors été appliqués toutes les 0,5s, les courants mesurés sont alors de l'ordre de quelques nano-ampères (10^{-9} A).

La Figure 61 présente l'évolution de la sensibilité d'une cellule planeira en fonction du temps et donc du nombre de cycles d'irradiation UV.

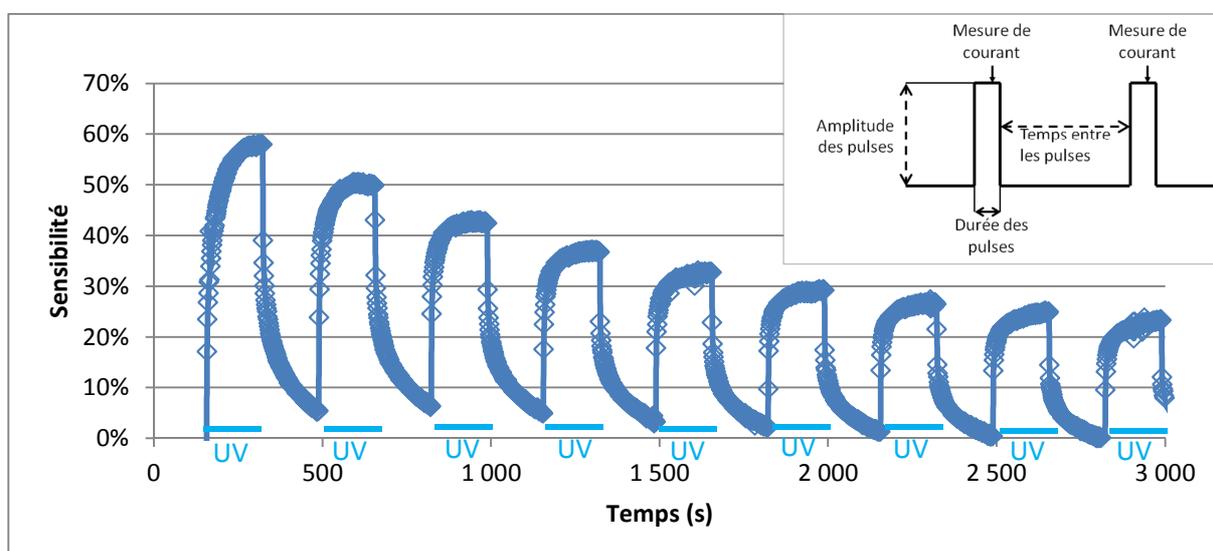


Figure 61: Réponse de la sensibilité lors des premiers cycles d'irradiation.

La sensibilité est importante au premier cycle (~60%). Par contre, elle diminue pour se stabiliser après une dizaine de cycles d'irradiations (Figure 62). La sensibilité est alors de l'ordre de 20%, ce qui est du même ordre de grandeur qu'un capteur photographique de type CCD. Les causes de cette évolution de la sensibilité restent mal comprises, mais il est probable que ce phénomène soit dû à une réorganisation des charges dans la phase anisotrope. Il est important de noter que si le composé est passé en phase isotrope, la réponse de la cellule en fonction du nombre de cycle est parfaitement reproductible, et, il faut une nouvelle fois 10 cycles pour obtenir une réponse stable. Pour ce travail, les mesures dynamiques ont donc été réalisées après 10 cycles d'illumination.

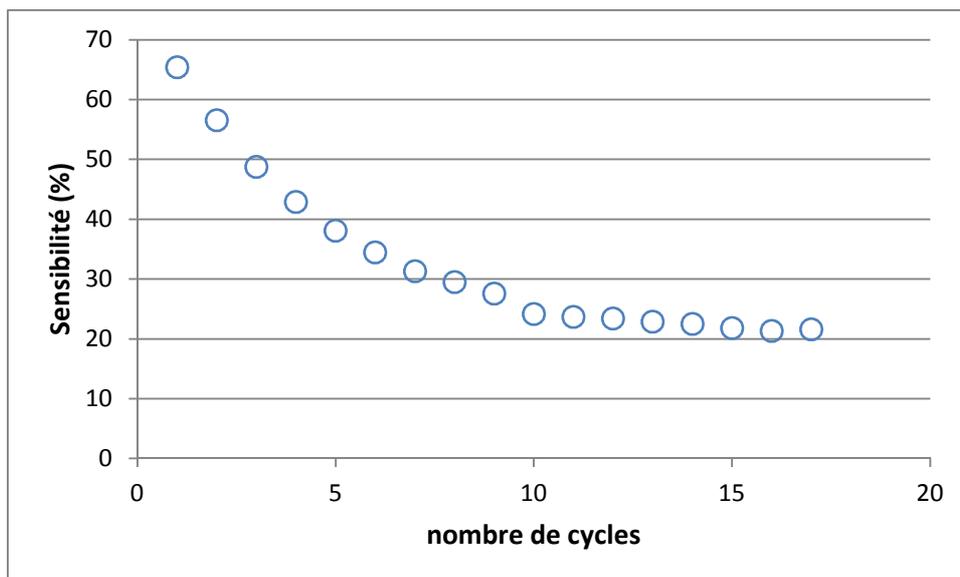


Figure 62: Evolution de la sensibilité avec le nombre de cycles d'irradiation

La Figure 63 représente l'évolution temporelle de la sensibilité du composé PEOME dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ sous irradiation UV. A partir des données expérimentales, outre la sensibilité du capteur, les temps caractéristiques de transition du composé sous irradiation τ_{on} et τ_{off} sont accessibles.

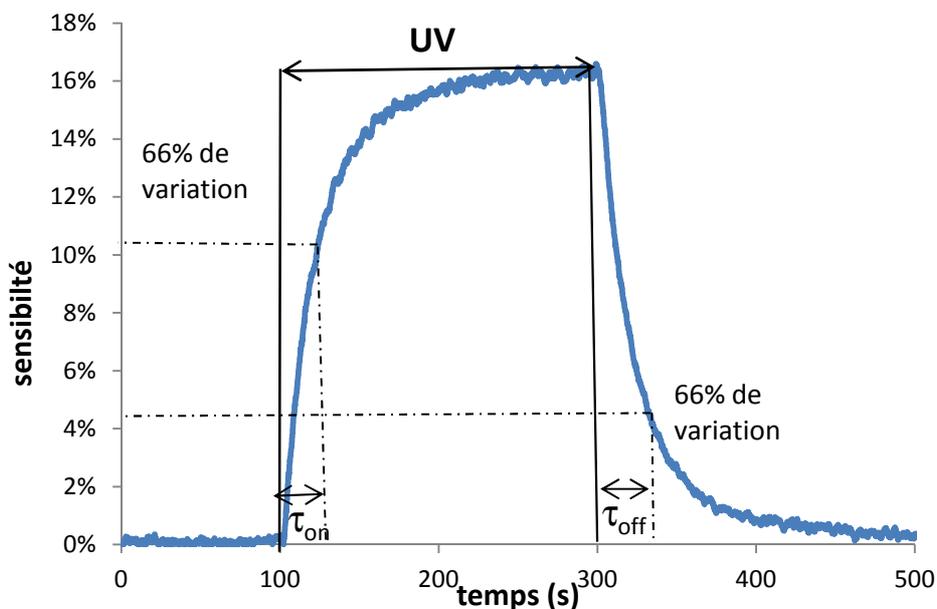


Figure 63: Evolution temporelle de la sensibilité du composé PEOME en configuration planaire à 30°C, sous irradiation UV du temps $t=100\text{s}$ à $t=300\text{s}$

Chapitre III :

Comme le montre la Figure 63, dans le cas d'une configuration planaire de $15\ \mu\text{m}$ remplie avec l'électrolyte PEOMe, les temps de réponse $\tau_{\text{on}}=31\text{s}$ et $\tau_{\text{off}}=57\text{s}$ ont été mesurés.

3.4.2 Réponse en fonction de la température

La Figure 64 représente l'évolution de la sensibilité lors de l'irradiation d'une cellule en configuration planaire en fonction de la température. Une forte dépendance est observée et montre qu'avec l'augmentation de température la sensibilité diminue. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'à température élevée, la réaction d'isomérisation est favorisée dans le sens Cis-Trans par l'énergie thermique. Ce qui déstabilise l'anisotropie de la phase et conduit à une décroissance de la sensibilité.

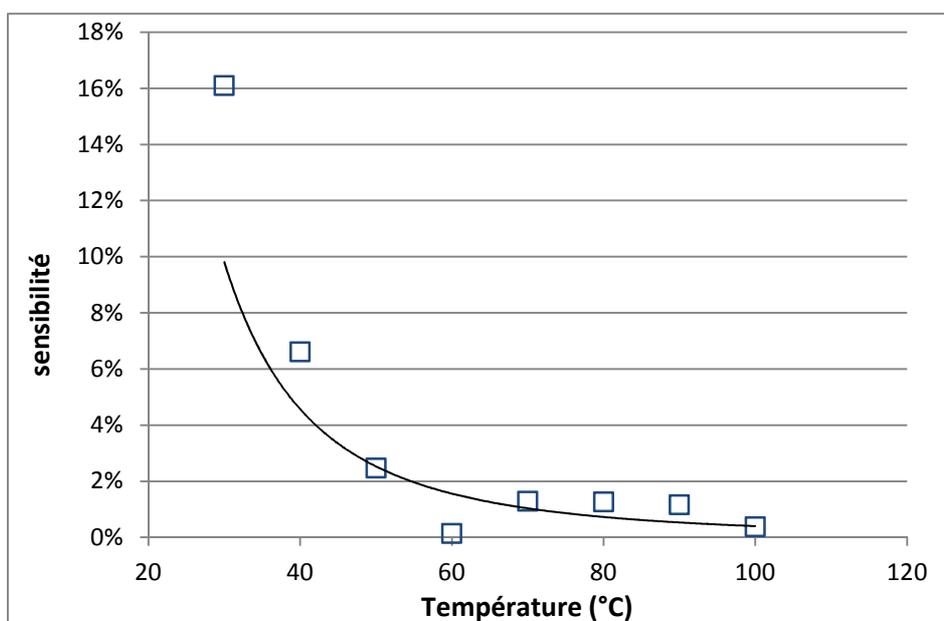


Figure 64: Evolution de la sensibilité à l'irradiation UV du composé PEOMe dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ en configuration planaire en fonction de la température.

Par ailleurs, les temps de réponse et de relaxation du composé lors de l'illumination ont été estimés. Ces manipulations ont été effectuées lorsque le composé est en phase nématique. Comme présenté sur la Figure 63, les temps de réponse caractéristiques du composé ont été relevés pour une variation de sensibilité de 66% de la valeur maximale. Dans la Figure 65, le temps τ_{on} correspond à la transition Trans/Cis observée lors de

l'application de l'irradiation UV et le temps τ_{off} au temps de relaxation Cis/Trans lorsque que l'échantillon est plongé dans le noir.

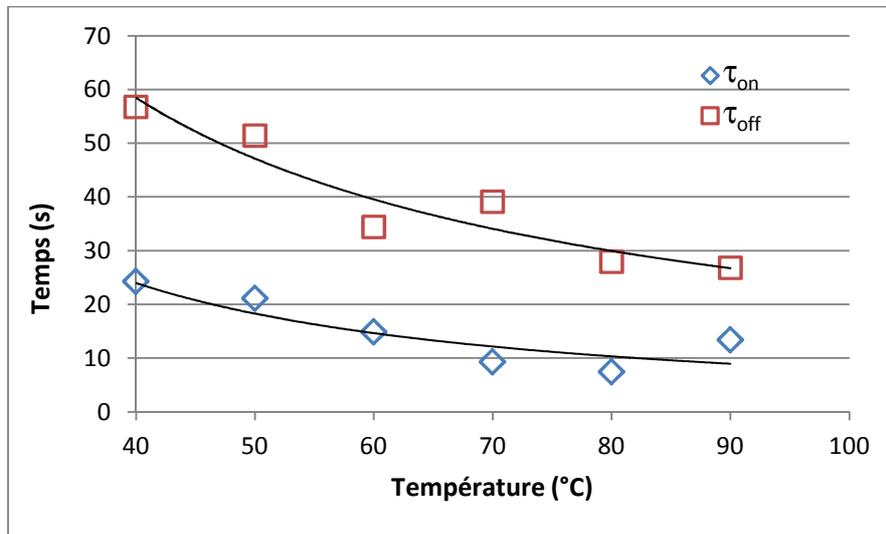


Figure 65: Temps de réponse en fonction de la température

3.4.3 Influence de la puissance

La Figure 66 présente l'évolution de la sensibilité en fonction de la puissance d'irradiation.

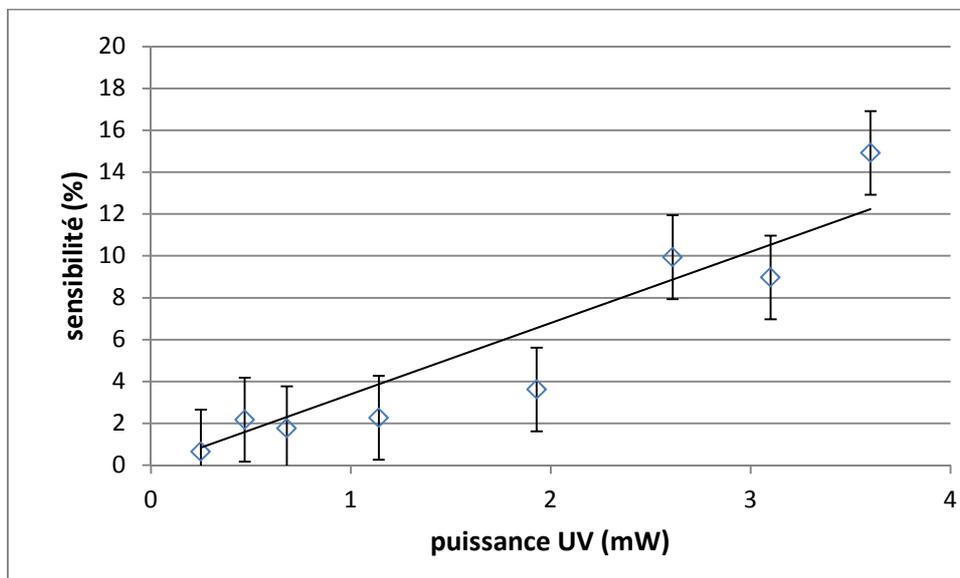


Figure 66: Evolution de la sensibilité d'une cellule planeaire du composé PEOME dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ avec la puissance d'irradiation UV

Chapitre III :

La sensibilité augmente avec la puissance UV et s'approche d'une loi linéaire. En effet, plus la puissance du rayonnement électromagnétique sera grande, plus grand sera le nombre de molécules isomérisées. Compte-tenu des mesures de sensibilité effectuées, plus la puissance de l'irradiation UV sera élevée, plus l'anisotropie de la cellule sera altérée avec le passage des molécules en conformation Cis, et donc plus la sensibilité fractionnelle sera accrue.

3.4.4 Influence de la polarisation

De nombreuses études utilisent la photoisomérisation des azobenzènes sous une lumière linéairement polarisée pour induire une modification moléculaire dans le matériau, et donc, un changement de conformation en fonction de la direction de polarisation de la lumière excitatrice. Afin d'observer si la polarisation de la lumière incidente a un effet sur la sensibilité du composé en configuration planaire ou homéotrope, la réponse de la sensibilité en fonction de l'angle de polarisation de la lumière par rapport à l'axe directeur du cristal liquide a été enregistrée. Il est apparu qu'aucune direction de polarisation de la lumière ne favorise l'isomérisation du composé dans cette configuration, la réponse étant identique quel que soit l'angle de polarisation sur une plage de 180°. Ce résultat est un peu surprenant si l'on considère les vecteurs matérialisant l'onde incidente, le directeur \vec{n} , et la direction moyenne du pont diazo, siège de l'isomérisation. Cette liaison fait un angle d'environ 60° avec l'axe principal de la molécule et peut effectuer une rotation librement autour de celui-ci (cf. modélisation page 3-69). Les fonctions azobenzènes des différentes molécules mises en jeu dans l'isomérisation auront donc des directions distribuées sur un cône autour de la résultante du pont diazo ($\vec{D}_{rés\ N=N}$). Ainsi, si l'on trace graphiquement ces vecteurs (Figure 67), l'interaction entre l'onde lumineuse est la mésophase devrait être maximale pour $\vec{D}_{rés\ N=N} // \vec{E}_{pol}$ et minimale pour $\vec{D}_{rés\ N=N} \perp \vec{E}_{pol}$.

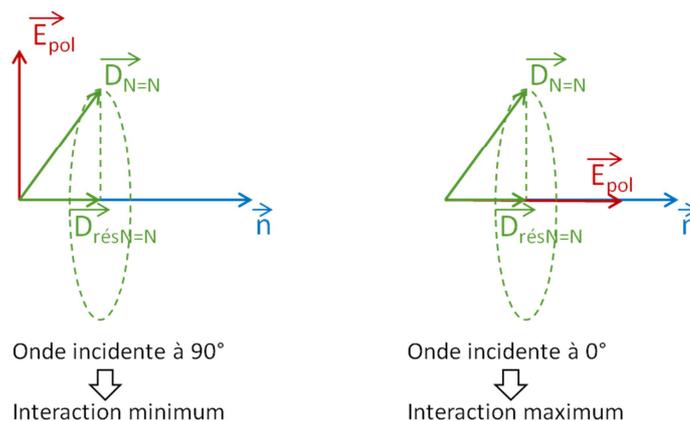


Figure 67: Illustration de l'interaction entre le champ électrique d'une onde polarisée et la résultante de la direction du pont diazo

La mesure de la sensibilité ne traduisant pas ce mécanisme, deux autres hypothèses peuvent être avancées. La première est qu'il est possible qu'un processus de photoalignement soit induit et entraîne une réorientation globale du cristal liquide dans le volume de la cellule selon la direction de polarisation de l'onde incidente. En d'autres termes, le cristal liquide suivrait la direction de la polarisation, ce qui entraînerait, d'un point de vue électrique, une répartition équivalente des charges dans la cellule quelque soit la polarisation et conduirait donc à des valeurs de sensibilité identiques. En guise de comparaison, il a pu être trouvé dans la littérature des photoalignements de composés azobenzène avec des puissances de $1\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 365nm sur des films minces de polymères de 200nm d'épaisseur [86,87]. La seconde hypothèse serait que la puissance du rayonnement durant cette manipulation ($3\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 365nm) soit suffisante pour qu'une grande partie de la population des molécules s'isomérisent dans l'état Cis, entraînant une transition du matériau vers un état isotrope dans lequel la polarisation serait de fait sans effet.

Chapitre III :

3.5 Réalisation de gels d'électrolytes mésogènes

Dans le but d'optimiser les temps de réponse des électrolytes mésogènes soumis à irradiation, une alternative consiste à réaliser des gels. Pour cela il est nécessaire d'incorporer dans le milieu hôte (ici l'électrolyte mésogène) un réseau polymère qui stabilisera mécaniquement la phase cristal liquide. Outre l'optimisation des propriétés électriques les composés ainsi formés pourraient également trouver des applications dans des systèmes flexibles. Pour cela, une faible fraction de monomère doit être incorporée dans le milieu hôte puis polymérisée pour obtenir un gel anisotrope dont les propriétés électriques seront ensuite étudiées.

3.5.1 Présentation du monomère

Afin d'obtenir un mélange homogène, un monomère photosensible possédant une formule chimique proche de celle de l'électrolyte a été synthétisé par Roch CHAN YU KING (Univ. Of Science & Art of Oklahoma, USA). Il présente un cœur azobenzène sur lequel sont greffées deux chaînes aliphatiques chacune terminée par une fonction acrylate (Figure 68). Ces deux sites réactifs font de ce composé un monomère bifonctionnel pouvant conduire après polymérisation à un réseau tridimensionnel.

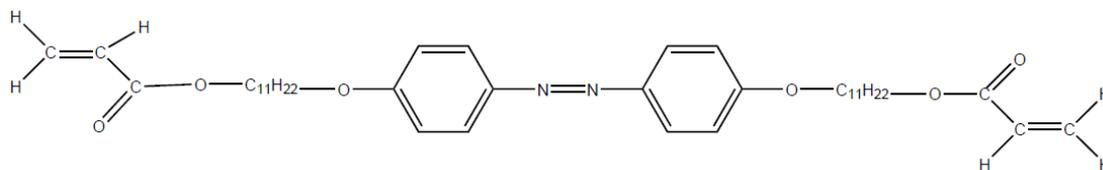


Figure 68: formule chimique du monomère diacrylate C₁₁.

De par son cœur rigide et ses longues chaînes flexibles, ce composé présente un état mésomorphe. Une étude en DSC révèle la présence de trois pics de transition (Figure 69) sur la plage de température où l'électrolyte cristal liquide PEOMe présente une phase nématique. L'observation par microscopie optique polarisée révèle l'existence de deux phases biréfringentes : la première de type smectique A, entre 72°C et 83°C avec une texture de type coniques focales [88], et, à plus haute température, d'une phase nématique jusque 87°C.

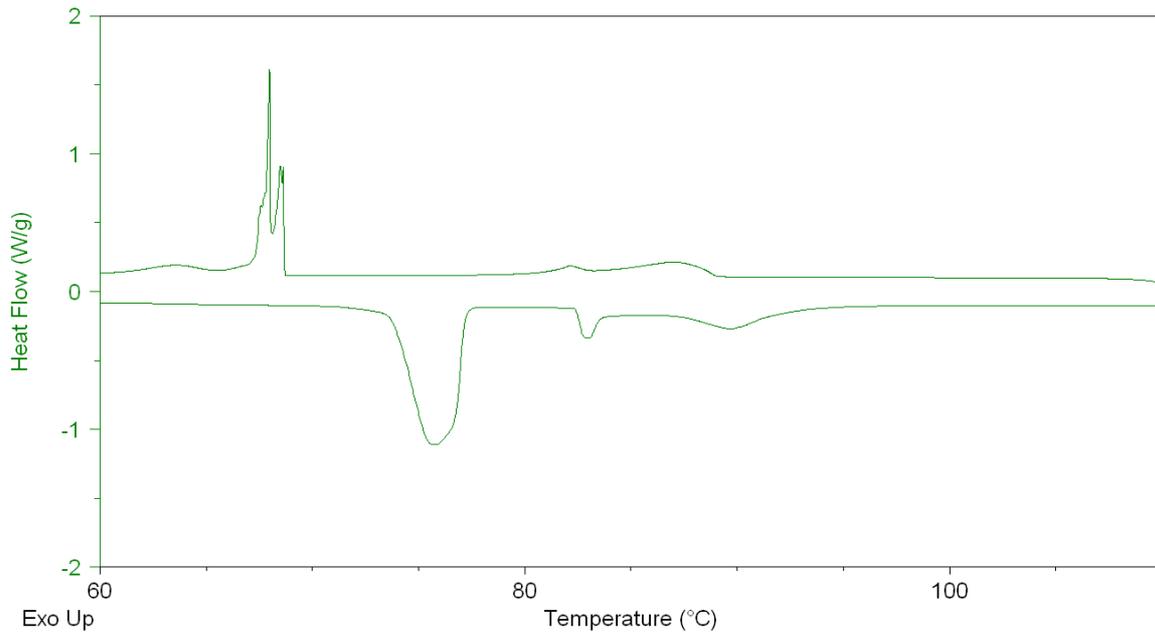


Figure 69: diagramme de DSC du monomère diacrylate.

Pour mieux caractériser la séquence de phases, la diffraction des rayons X a été utilisée pour compléter les résultats de calorimétrie et de microscopie (Figure 70).

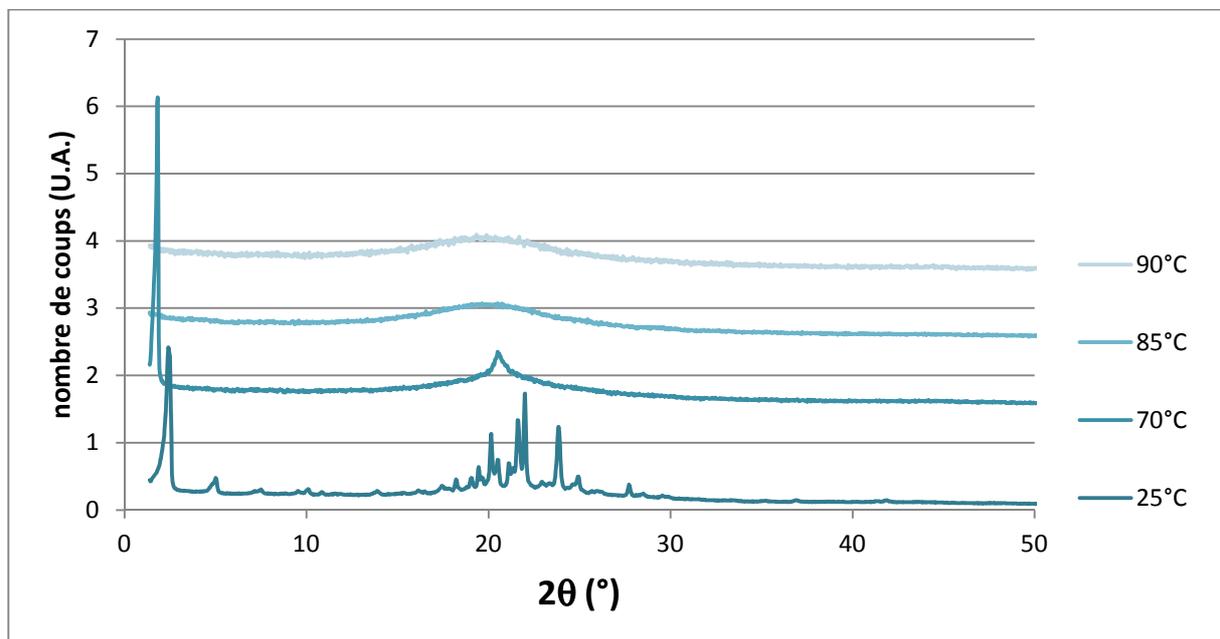


Figure 70: diagramme de diffraction du monomère à différentes température.

L'évolution des diffractogrammes en fonction de la température révèle la présence d'une phase cristalline à basse température, d'une phase de type smectique caractérisée par un pic aux petits angles ($2\theta=1,78^\circ$) et d'un second pic dans l'anneau diffus à $\sim 2\theta=21^\circ$. La

Chapitre III :

distance caractéristique calculée à partir de $2\theta=1,78^\circ$ a été estimée à $d= 24\text{\AA}$. Sachant que la longueur de la molécule a été estimée par simulation numérique à 48\AA . Deux cas peuvent donc se présenter : soit le pic à $2\theta=1,78^\circ$ correspond à un pic dit de second ordre (002) soit les molécules sont organisées en couches « têtes bêtes » comme présenté sur la Figure 71.

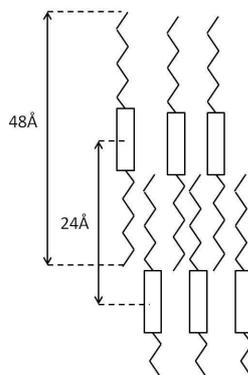
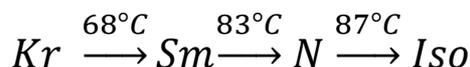


Figure 71: Illustration d'un empilement dit "tête bête"

Pour élucider ces 2 hypothèses, des mesures de diffraction des rayons X aux petits angles pourraient être entreprises. A plus haute température, les diffractogrammes présentent des anneaux diffus caractéristiques des liquides. La séquence de phase du monomère suivante est proposée:



3.5.2 Polymérisation thermique.

Pour procéder à l'élaboration du gel électrolyte à partir du composé PEOMe, la polymérisation a été entreprise dans un état mésomorphe. Dans un premier temps, il a donc été décidé d'employer une réaction de polymérisation activée par un processus thermique dans une gamme de température où le mélange monomère+électrolyte présente une phase nématique.

Un amorceur thermique dont la température de décomposition est comprise entre 60°C et 130°C a été sélectionné, Il s'agit du produit appelé V40 de chez Wako chemical Industries dont la formule chimique est présentée Figure 72.

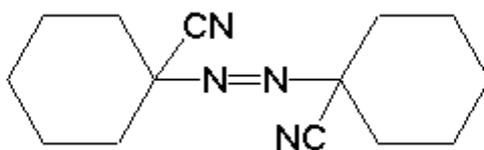


Figure 72: formule chimique de l'amorceur thermique V40.

Cet initiateur azoïque, soluble dans des solvants organiques divers, présente une température de décomposition élevée (demi-vie de décomposition de 10h à 88°C). Il a été mélangé avec le monomère diacrylate dans une proportion de 1% en masse pour constituer le prépolymère. Ce mélange a ensuite été inséré dans des capsules de DSC afin de déterminer les temps de réaction nécessaires à la polymérisation à différentes températures.

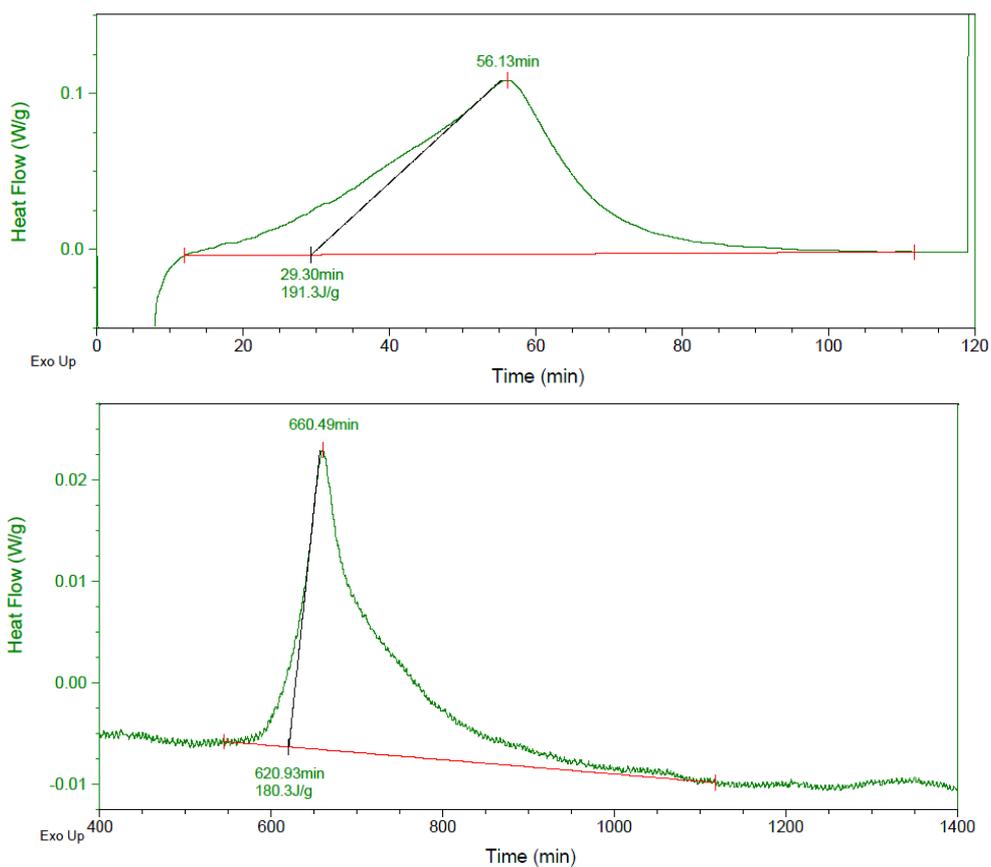


Figure 73: Pics de polymérisation observés en DSC à 100°C (au dessus) et à 80°C (en dessous) pour le mélange monomère C₁₁ + V40.

Chapitre III :

Durant la réaction de polymérisation, l'énergie thermique dégagée est proportionnelle à la réaction exothermique de polymérisation des fonctions acrylates. Ainsi, au cours d'une isotherme, le diagramme de DSC du mélange prépolymère présente un pic enthalpique correspondant à la polymérisation (Figure 73) et qui permet d'accéder aux temps de réaction et au taux de conversion du monomère. Il a pu être observé qu'à une température de 100°C, la réaction est initiée dès que l'isotherme est atteinte et dure environ 100min, alors qu'à 80°C il faudra attendre 10h à l'isotherme avant le début de la réaction qui durera elle-même environ 7h. Les taux de conversions du monomère ont été estimés à 72% pour $T = 80^\circ\text{C}$ et 76% pour $T = 100^\circ\text{C}$, cependant les temps de réaction sont très longs.

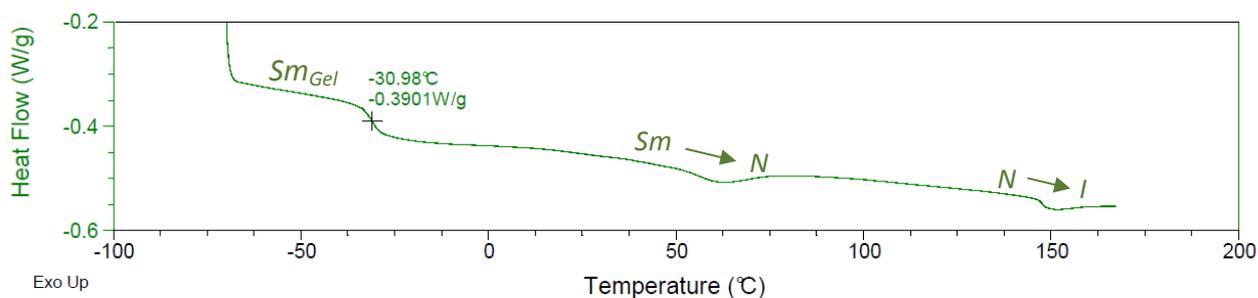


Figure 74: diagramme de DSC du gel non-dopé

Compte tenu des quantités très limitées de produits disponibles, notamment l'électrolyte mésogène dopé aux sels de lithium, les mélanges ont d'abord été préparés avec le composé pur (non-dopé) pour effectuer les tests de polymérisation. Un mélange contenant une fraction de 5% en masse du mélange prépolymère dans le composé électrolyte PEOMe pur a donc été préparé, puis polymérisé à 90°C pendant 10h dans une capsule de DSC. Le gel obtenu a ensuite été refroidi à -70°C , puis, réchauffé dans le calorimètre de façon à repérer les transitions de phases (Figure 74). Une variation de capacité calorifique caractéristique d'une transition vitreuse est observée à $T_g = -31^\circ\text{C}$. Deux pics enthalpiques sont ensuite observés à 65°C et 145°C . Compte tenu de l'absence de pics de recristallisation au dessus de T_g , et, connaissant l'allure DSC des composés purs, ils correspondent, respectivement, à des transitions Smectique/Nématique et Nématique/Isotrope. Ces valeurs sont proches de celles obtenues pour le composé PEOMe pur, ce qui est cohérent au vu de la faible fraction de polymère contenue dans le gel. Il est

donc important de noter que l'ajout de 5% de prépolymère contenant le monomère C11 conduit à l'apparition d'une phase smectique dans le mélange avec le PEOMe.

Le mélange réactionnel a ensuite été inséré dans une cellule EHC commerciale permettant d'orienter la mésophase afin de procéder à la réaction. Il a été inséré en phase nématique à 80°C puis, une fois la cellule remplie, la température a été élevée à 120°C pour amorcer la réaction, puis, lentement descendue à 90°C afin de maintenir l'orientation de la mésophase durant la polymérisation. Cette manipulation a permis de générer un réseau polymère au sein de la texture cristal liquide observable en microscopie optique polarisée. Ce réseau est orienté parallèlement au directeur du cristal liquide et présente de la biréfringence, ce qui indique clairement l'anisotropie du réseau polymère formé. Néanmoins des inhomogénéités de texture sont présentes.

Pour améliorer l'uniformité du réseau polymère, le mélange prépolymère a donc tout d'abord été homogénéisé en solution dans du dichlorométhane CH_2Cl_2 (solvant dans lequel tous les constituants du mélange sont solubles) pour qu'amorceur, monomère et composé électrolyte soient répartis de façon homogène dans le mélange. Après passage en solution, le mélange a été maintenu pendant plusieurs jours à une température suffisamment basse pour ne pas initier la réaction (6°C) afin d'évaporer lentement le solvant en vue d'obtenir une distribution homogène des différents constituants dans le solide résiduel.

Une cellule a été remplie à partir de ce mélange puis l'échantillon a été polymérisé selon la procédure décrite précédemment. Le réseau polymère obtenu est alors homogène et présente une anisotropie importante selon l'axe directeur du cristal liquide. La Figure 75 montre le réseau polymère lorsque le gel est porté à une température supérieure à la température de clarification; des espaceurs (bâtonnets de verre) sont visibles sur la photographie (matérialisés par des rectangles blancs), lesquels engendrent des défauts dans l'alignement du réseau.

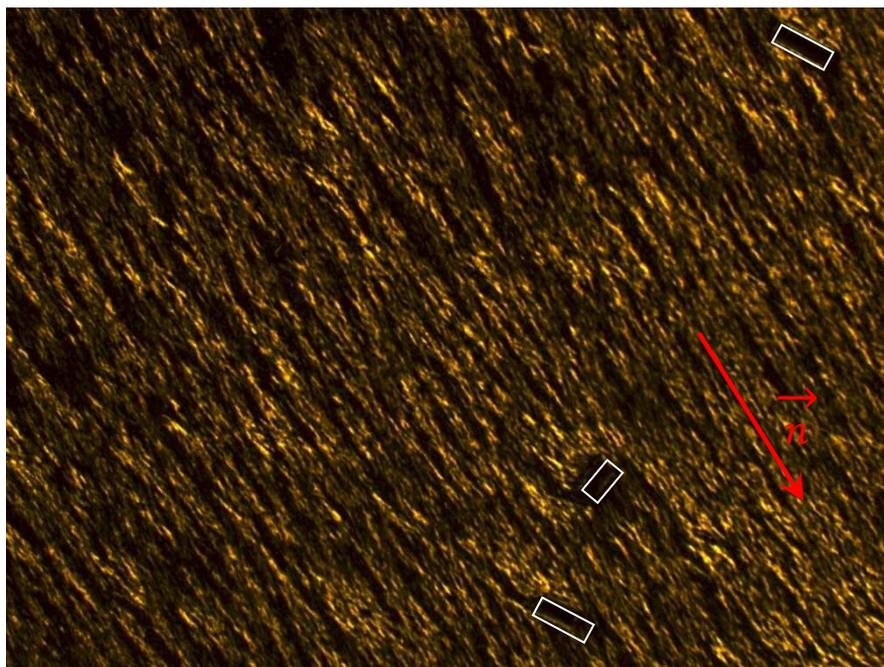


Figure 75: Photographie en microscopie optique polarisée du réseau polymère.

Par ailleurs, il est important de noter qu'un retrait après polymérisation est visible sur les bords de la cellule, probablement en raison d'une contraction du matériau lors de la réaction de polymérisation. Il est également à noter qu'aucune cellule homéotrope n'a pu être réalisée en suivant cette procédure. En effet, en raison de la forte viscosité du mélange à 80°C et probablement des fortes tensions élastiques qui règnent aux interfaces dans ce type de cellule, l'insertion du mélange à l'état cristal liquide est très lent et la réaction de polymérisation démarre avant que la cellule ne soit totalement remplie.

Les tests précédents ont donc permis de mettre au point la procédure suivante :

- Préparation du mélange prépolymère (monomère + 1%wt amorceur)
- Préparation du mélange avec l'électrolyte (PEOMe + 5%wt prépolymère)
- Homogénéisation du mélange en passant en solution dans le CH_2Cl_2
- Evaporation du solvant à 6°C pendant plusieurs jours
- Remplissage de la cellule à 80°C ($\approx 2\text{h}$)
- Activation thermique de la polymérisation à 120°C (3 min)
- Polymérisation lente en phase nématique à 90°C ($\approx 5\text{h}$)

Résultats et Interprétations

Une fois la procédure d'élaboration du gel électrolyte établie avec le composé PEOMe pur, des essais de polymérisation ont été menés sur le composé dopé avec le sel de lithium $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$. Néanmoins, il a été constaté que, dans de tels systèmes, la polymérisation n'a pas lieu. La seule différence avec les tests précédents étant la présence des ions, il a été supposé que l'initiateur de la réaction devait réagir avec l'une de ces espèces, probablement le contre-ion azoté. Pour pallier à cet inconvénient, une autre préparation a alors été réalisée à partir du composé dopé avec un autre sel : LiCF_3SO_3 .

Dans une cellule contenant ce dernier sel, la réaction de polymérisation a bien lieu. Toutefois, le phénomène de retrait observé précédemment mène à la formation de trous ou de bulles d'air. Comme le montre la Figure 76, aucune cellule préparée ne présente une surface active sans défaut, empêchant toute mesure correcte des caractéristiques diélectriques.

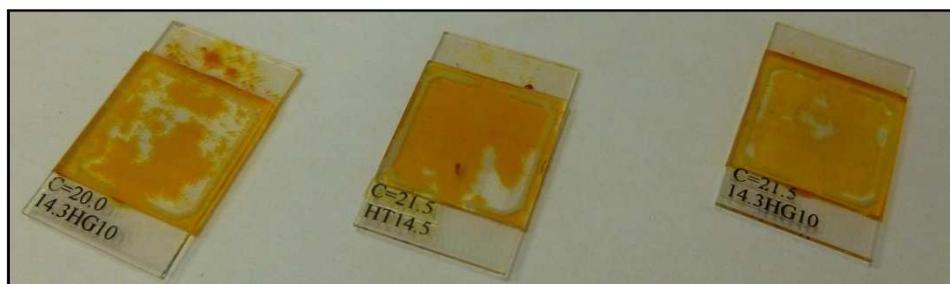


Figure 76: photographie des cellules après polymérisation

Le phénomène de retrait peut être lié à la proportion trop importante ou exclusive du monomère difonctionnel engendrant un retrait trop important. Pour limiter cet effet, il faudrait peut-être modifier la formulation en introduisant une fraction de monomère monofonctionnel. En outre, la dynamique lente de la réaction de polymérisation pouvait également être un facteur aggravant sur l'apparition de ces défauts. Il a donc été envisagé d'entreprendre une réaction de polymérisation photo-initiée, malgré les difficultés imposées par les propriétés photosensibles du composé électrolyte.

3.5.3 Photopolymérisation

Afin d'élaborer un gel électrolyte anisotrope, une réaction de photo-polymérisation a donc été mise en œuvre. Pour ce faire, le photo-initiateur Irgacur 784, dont la formule chimique et le spectre d'absorption sont présentés Figure 77, a été sélectionné car il peut

Chapitre III :

amorcer une réaction de polymérisation lorsqu'il est soumis à un rayonnement visible de longueurs d'ondes supérieures à 440nm. En effet, il est important de garder à l'esprit que le composé cristal liquide PEOMe absorbe les rayonnements et s'isomérisé dans la conformation Cis aux environ de $\lambda=330\text{nm}$. Irradier le composé avec ces longueurs d'ondes durant la polymérisation serait donc délétère à l'anisotropie du gel électrolyte.

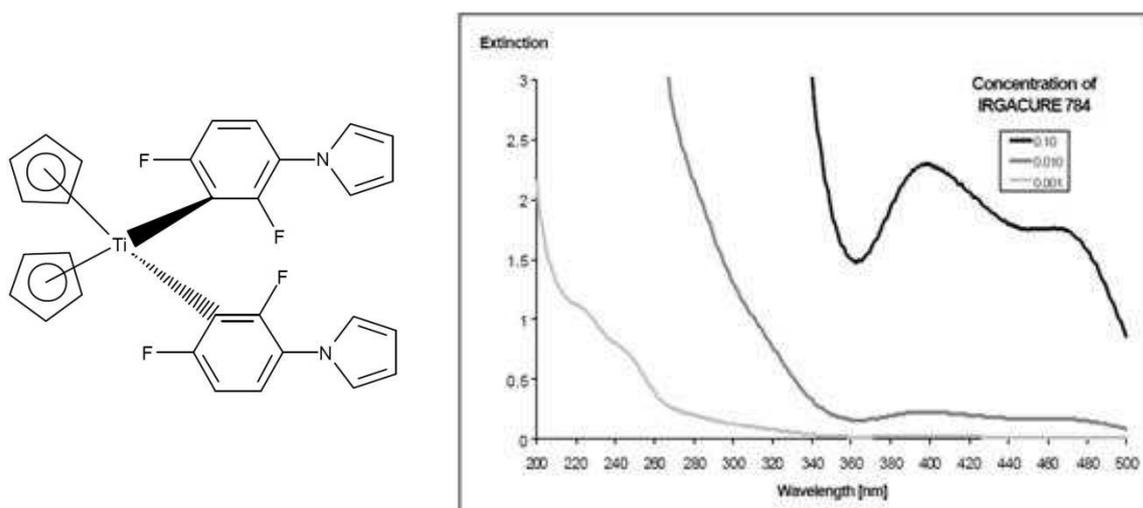
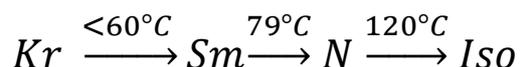


Figure 77: Formule chimique et spectre d'absorption du photo-amorceur Irgacur 784

Un mélange pré-réactionnel a donc été préparé selon le même procédé que dans le paragraphe 3.5.2, en utilisant l'Irgacur 784 et en veillant à protéger le mélange réactionnel de la lumière durant son élaboration. Une cellule a ensuite été remplie avec ce mélange à une température de 60°C puis irradiée avec des longueurs d'ondes proches de 540nm pendant 30 minutes. La cellule obtenue ne présente pas de phénomène de retrait visible. Le réseau polymère est relativement uniforme mais possède une texture caractéristique des phases smectiques. Ce résultat n'est pas dénué d'intérêt, mais l'ajout d'un ordre de position des molécules complique grandement le système et sort du cadre de cette étude. L'observation par microscopie optique polarisée a permis d'établir la séquence de phase suivante :



Comme pour le composé PEOMe, l'état cristal peut-être gelé jusqu'à température ambiante pendant de nombreux jours, la transition cristal smectique n'a donc pas pu être observée avec précision. Afin d'obtenir un gel nématique, une cellule a été remplie en phase

Résultats et Interprétations

isotrope ($T=120^{\circ}\text{C}$) puis refroidie à 90°C pour la polymérisation. Après une heure d'irradiation à 540nm , aucun réseau polymère ne pouvait être observé. Compte tenu de la faible concentration d'amorceur et de sa faible absorption dans cette gamme spectrale, l'emploi d'un filtre laissant passer toutes les longueurs d'ondes supérieures à 540nm a été utilisé afin de profiter d'une plus grande part du spectre de la lampe (cf. Annexe 4) pendant une nouvelle heure. Néanmoins, la réaction de polymérisation n'a toujours pas eu lieu. La réaction ayant fonctionné lors du premier essai, une dernière tentative de polymérisation a été effectuée en remplissant la cellule à 60°C en phase smectique puis irradiée en phase nématique à 90°C . Un réseau polymère relativement homogène et visiblement orienté selon le directeur du cristal liquide a finalement été obtenu (Figure 78).

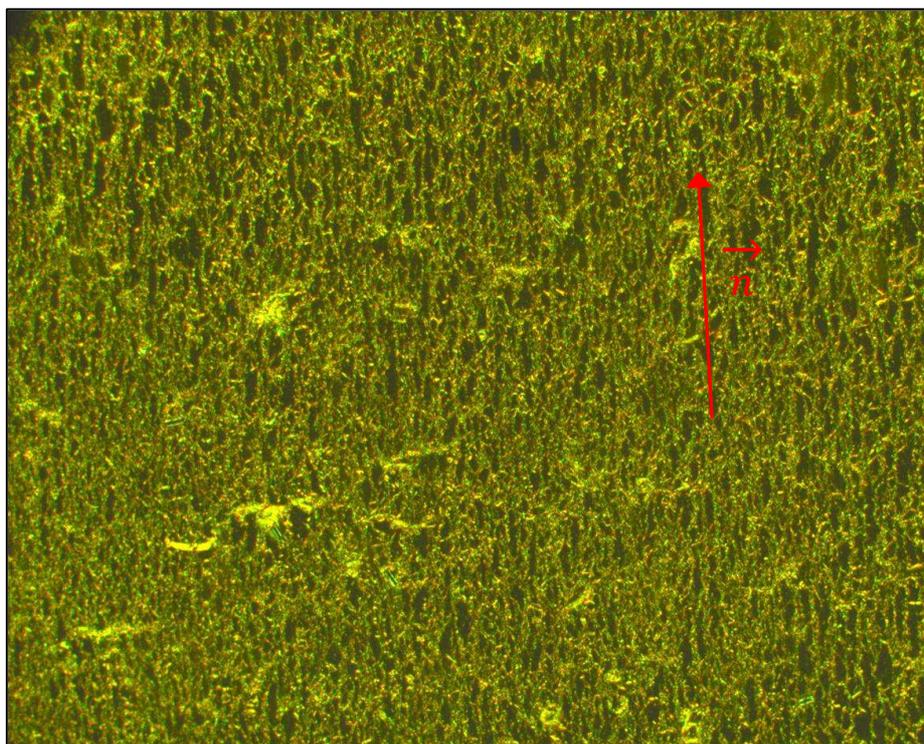


Figure 78: Photographie de la texture du réseau polymère obtenu par photopolymérisation en microscopie optique polarisée. Les zones sombres sont des zones nématiques biréfringentes à l'extinction. \vec{n} représente le directeur du cristal liquide

Cependant, le phénomène de retrait est toujours présent sur les bords de la cellule. A nouveau, pour limiter cet effet, l'introduction d'une fraction de monomère monofonctionnel dans le mélange prépolymère pourrait laisser plus de liberté lors de la formation du réseau. Néanmoins, la partie active de la cellule étant épargnée par ce

Chapitre III :

phénomène de retrait, des mesures électriques exploitables ont pu être entreprises sur ce gel électrolyte anisotrope.

3.5.4 Propriétés électriques et diélectriques du gel électrolyte

Des mesures courant/tension ont donc été réalisées à l'aide du sourcemeter sur la cellule obtenue. La réponse de la cellule se stabilise après seulement 4 cycles d'illumination alors qu'il était nécessaire d'attendre 10 cycles pour le composé avant la polymérisation. Les temps de réponse du gel à l'irradiation à 60°C en configuration planaire sont résumés dans le Tableau 4 où les valeurs des temps caractéristiques du composé PEOMe dopé avec le sel LiF_3SO_3 , ainsi que ceux du composé dopé avec le sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ mesurés dans la partie 3.4.2, ont également été reportés en guise de comparaison.

Tableau 4: Temps de transition Trans/Cis et de relaxation Cis/Trans du gel anisotrope et du composé PEOMe non-polymérisé à 60°C.

Composé	Gel PEOMe + LiF_3SO_3	PEOMe + LiF_3SO_3	PEOMe + $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$
Temps d'isomérisation Trans/Cis	10s	14s	15s
Temps de relaxation Cis/Trans	17s	26s	34s

Tout d'abord, il apparaît que les temps de transition du gel soumis à l'irradiation UV sont moins importants que ceux du composé PEOMe avant polymérisation. Ce résultat semble mettre en évidence que l'incorporation d'un réseau polymère photosensible permet de stabiliser la texture et donc l'anisotropie du milieu, ce qui se traduit par des temps de réponse plus courts.

Les spectres diélectriques du gel électrolyte ont été enregistrés puis fittés afin d'estimer les valeurs de conductivité DC. Ces données ont été comparées à celles du composé PEOMe dopé avec le même sel, LiF_3SO_3 . Les résultats obtenus lors du premier cycle de température de ces deux échantillons en configuration planaire sont présentés dans la Figure 79.

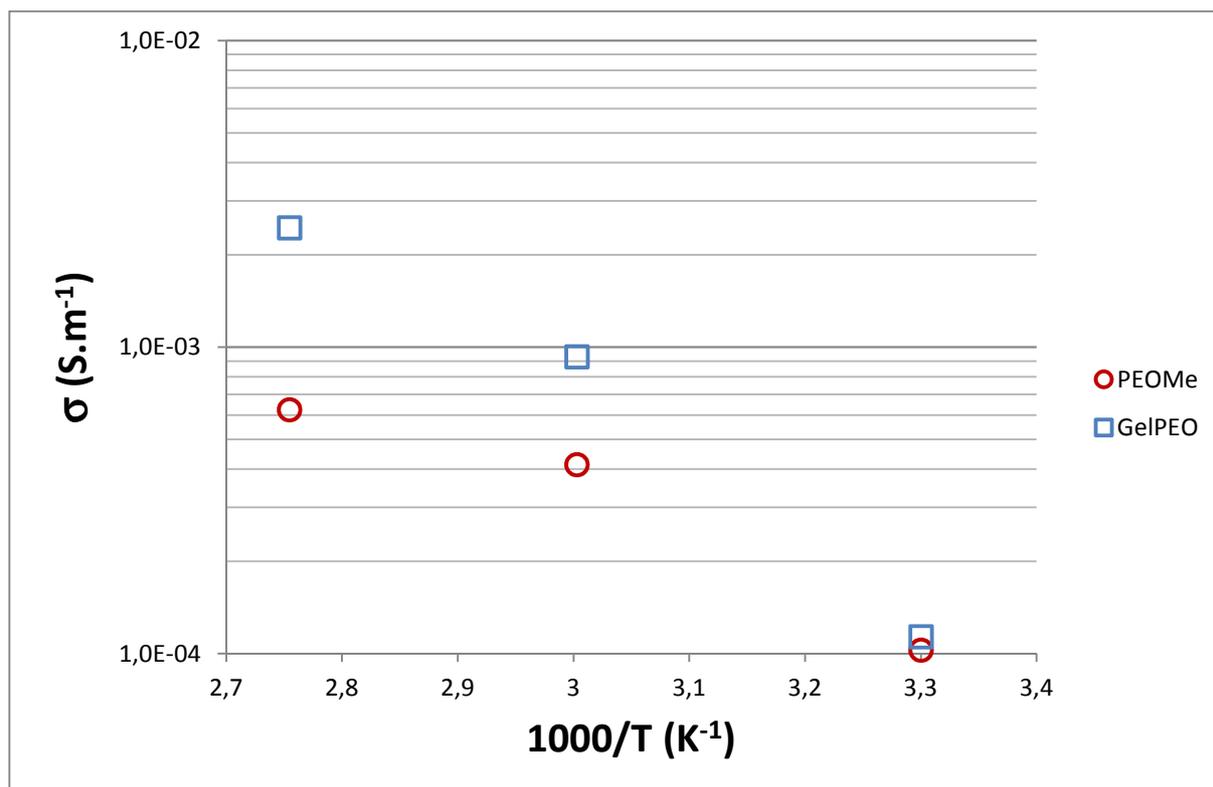


Figure 79: Evolution de la conductivité ionique en fonction de la température réduite du gel électrolyte et du composé PEOMe dopé avec le sel Li_3SO_3 lors du premier cycle de température.

Il apparaît que la conductivité du gel électrolyte est plus importante que celle du composé PEOMe. Ce comportement pourrait indiquer une stabilisation de la texture anisotrope. Ce qui pourrait favoriser le déplacement des ions lithium dans une direction préférentielle, à savoir perpendiculaire au directeur de la mésophase. Le réseau favoriserait donc ici la conductivité ionique. Néanmoins, lors de cycles de chauffage suivants (après les mesures courant/tension), la conductivité chute de façon drastique d'environ deux ordres de grandeur. Ce phénomène reste mal compris mais reste en accord avec la littérature car l'incorporation d'un réseau polymère conduit généralement à une diminution importante de la mobilité des espèces en présence. Dans le but d'élucider ce comportement l'élaboration de nouveaux échantillons serait nécessaire afin de s'assurer de la répétabilité des résultats. L'influence de paramètres tels que l'incorporation d'une fraction de monomère monofonctionnel dans le mélange ou d'une proportion différente de polymère devrait également être étudiée.

Conclusion

CONCLUSION GENERALE

Avec l'augmentation des besoins en énergies renouvelables en substitution des combustibles fossiles, le développement de systèmes performants en vue de stocker et de restituer l'électricité de manière efficace est une nécessité. En raison de leurs nombreux avantages, tels que leur faible poids et leur haute densité d'énergie, les batteries au lithium sont aujourd'hui envisagés comme les accumulateurs les plus prometteurs et ont bénéficié d'avancées considérables ces dernières années. Les différents éléments constituant ces batteries font l'objet de recherches soutenues, notamment pour le développement de matériaux permettant une meilleure insertion des ions lithium dans les électrodes et/ou présentant une plus grande mobilité des espèces ioniques au sein de l'électrolyte. Apparaissant comme un thème à la charnière entre différents centres d'intérêt du laboratoire, l'apport de paramètres que sont la matière molle et l'anisotropie a permis d'ouvrir des perspectives prometteuses pour les matériaux conducteurs ioniques. L'objectif de ce travail de thèse consistait donc à caractériser les propriétés dynamiques et structurales d'un cristal liquide ionique et d'étudier l'influence de l'organisation moléculaire sur les propriétés électriques de ces matériaux hybrides soumis ou non à irradiation UV.

La conductivité ionique est un des paramètres essentiels pour optimiser l'emploi d'un matériau à des fins d'électrolyte pour batteries, tel que les accumulateurs au lithium. En effet, la compréhension des mécanismes de conductivité ionique au sein des électrolytes destinés aux accumulateurs, généralement constitués de poly(éthylène oxide) dans lequel est dissout un sel de lithium, est un sujet d'actualité car l'électrolyte est considéré comme l'élément essentiel pour l'amélioration des performances de ces batteries. Afin d'améliorer les propriétés de ces cellules énergétiques de nombreuses stratégies ont été proposées parmi lesquelles l'incorporation d'espaces ou de micro-textures, menant à la création de canaux qui facilitent le déplacement des espèces ioniques au sein de l'électrolyte. Suivant ces hypothèses, l'effet d'une organisation moléculaire a été étudié pour mettre en évidence l'influence de l'anisotropie sur le mouvement des porteurs de charges au travers de l'étude de matériaux conducteurs ioniques présentant des caractéristiques anisotropes commutables sous l'effet de stimuli externes (tels que la température ou l'irradiation UV) et

Conclusion

présentant des caractéristiques propres aux électrolytes pour les batteries au lithium afin de déterminer si l'organisation à l'échelle moléculaire peut améliorer les propriétés de conduction des espèces chargées dans de tels matériaux.

Pour ce faire des composés comportant des chaînes poly(éther) considérés comme les meilleurs matériaux pour servir d'électrolyte et présentant un état cristal-liquide ont été employés. Les caractéristiques structurales et les propriétés d'anisotropie de cet état de la matière, intermédiaire aux solides et aux liquides, ont été exploitées pour obtenir un électrolyte mésomorphe. De plus, les molécules étudiées comportent un cœur rigide comprenant une fonction azobenzène. Cette fonction chimique, dont la photo-isomérisation autour de la double liaison azoïque permet une modification de la géométrie de la molécule, a été utilisée pour modifier l'ordre moléculaire régnant au sein de la phase mésophase sans changement de température ou de composition du milieu.

Pour mener à bien ce travail, plusieurs techniques expérimentales ont été mises en œuvre. Afin d'explorer les propriétés physiques, principalement thermiques et structurales, des composés étudiés : analyse enthalpique différentielle, diffractométrie des rayons X, spectroscopie d'absorption ou plus simplement observation en microscopie optique polarisée. Les caractéristiques diélectriques du milieu ont ensuite été mesurées dans la direction de l'axe directeur de la phase nématique, puis, perpendiculairement à celui-ci afin de déterminer les valeurs de la conductivité et l'effet de l'anisotropie du milieu. L'irradiation des cellules contenant l'électrolyte photosensible a ensuite permis d'évaluer les conséquences du changement de conformation des molécules (isomère Trans-Cis) sur les propriétés électriques. Finalement, un gel électrolyte anisotrope a été élaboré afin d'améliorer les propriétés dynamiques du milieu en stabilisant mécaniquement la mésophase.

Tout d'abord, le composé PEOMe a été choisi car les deux autres composés à disposition présentaient, soit un état mésogène sur une plage de température trop étroite, soit une sensibilité à la lumière blanche trop importante ce qui conduisait à une transformation de l'échantillon vers un état isotrope en quelques minutes. La séquence de phase du composé PEOMe a alors été déterminée. Celui-ci présente une température de transition vitreuse basse, propriété intéressante pour un emploi en tant qu'électrolyte pour les batteries, et une phase nématique sur un large domaine de température qui en fait un

Conclusion

excellent candidat pour notre étude. De plus, la fonction azobenzène du cœur rigide permet la photoisomérisation du composé lors de l'absorption d'une longueur d'onde proche de 330nm. L'isomérisation modifie la géométrie des molécules du milieu, initialement sous forme de bâtonnet, vers une forme en chevron. Cette modification a pour effet d'introduire des défauts dans la phase cristal liquide perturbant l'ordre nématique. Sous certaines conditions, il apparaît même un système biphasique où coexistent une phase isotrope et une phase nématique. En d'autres termes, l'irradiation UV peut conduire à un mécanisme de séparation de phase macroscopique entre les deux isomères. A partir du traitement des spectres diélectriques, l'évolution de la conductivité en fonction de la température, de l'ancrage et de l'irradiation a pu être déterminées. Une diminution de la conductivité a été observée lors de la transition-nématique isotrope ce qui a permis de mettre en évidence l'influence de l'architecture moléculaire et donc de l'anisotropie sur le mécanisme de déplacement des charges ioniques. Par ailleurs, les résultats montrent également que le composé étudié conduit les porteurs de charge de façon plus favorable en configuration planaire que homéotrope. Enfin, les irradiations entraînent la diminution de l'ordre de la phase et donc une baisse de conductivité, ce qui à nouveau démontre que l'organisation moléculaire et l'anisotropie peuvent favoriser significativement la conductivité ionique d'un électrolyte.

Afin d'aller plus loin, l'estimation des paramètres d'ordre de la phase durant les mesures diélectriques permettrait d'établir la corrélation existant entre organisation moléculaire et conductivité ionique. Dans cet objectif, une manipulation de spectroscopie Raman polarisée (cf. Annexe 3) a été installée au laboratoire et sera exploitée pour estimer le degré d'organisation des électrolytes cristal liquide au travers de l'étude des paramètres d'ordre et ainsi mesurer l'impact de l'irradiation sur l'ordre de la phase. L'étude de la conductivité d'électrolytes et de gels électrolytes présentant une phase cristal liquide possédant un ordre moléculaire plus important, comme une phase smectique par exemple, apporterait également une meilleure compréhension des mécanismes de déplacements ioniques au sein de matériaux organisés.

Pour finir, le développement d'accumulateurs au lithium possédant un électrolyte cristal liquide nécessiterait l'élaboration d'électrodes, et plus particulièrement d'anode à base de carbone, capables d'imposer un ancrage prédéfini aux interfaces électrodes/

Conclusion

électrolyte. Au démarrage de ce travail de thèse, j'ai pu participer à un projet de recherche portant sur l'emploi de réseaux de nanotubes de carbone alignés horizontalement sur un substrat de quartz pour le remplacement d'électrode de type ITO. Il a été montré que ces réseaux pouvaient jouer le rôle de couche d'alignement et d'électrode. Ce travail qui est présenté en Annexe 6 a fait l'objet d'une publication. Ce type d'électrodes nanostructurées pourrait être utilisé pour le développement de nouvelles batteries au lithium [89].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. Linden and T. B. Reddy, *handbook of batteries*.: McGraw-Hill, 2002.
- [2] M.S. Wu, P.C.J. Chiang, J.C. Lin, and Y.S. Jan, "Correlation between electrochemical characteristics and thermal stability of advanced lithium-ion batteries in abuse tests—short-circuit tests," *Electrochimica Acta*, vol. 11, pp. 1803-1812, 2004.
- [3] O. Buriez et al., *J. Power Sources*, vol. 89, no. 149, 2000.
- [4] H. R. Allcock and E. Clay Kellam III, "The synthesis and applications of novel aryloxy/oligoethyleneoxy substituted polyphosphazenes as solid polymer electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 156, pp. 401-414, 2003.
- [5] P. Oswald and P. Pieranski, *Les cristaux liquides concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences*.: Gordon and breach Science Publishers, 2000.
- [6] Y. Boussoualem, "Propriétés électro-optiques et diélectriques de cristaux liquides photo-ferroélectriques.," Université lille1, Lille, Thèse 2010.
- [7] K. Neyts, S. Vermae, C. Desimpel, and G. Stojmenovik, "Lateral ion transport in nematic liquid-crystal devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 14, no. 6, pp. 3891-3896, 2003.
- [8] W.H. Meyers, "Polymer Electrolytes for Lithium-Ion batteries," *Advanced materials*, vol. 10, no. 6, pp. 439-448, 1998.
- [9] D. Aurbach, "Electrode–solution interactions in Li-ion batteries: a short summary and new insights," *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, pp. 497-503, 2003.
- [10] C. Ó Laoire, S. Mukerjee, E.J. Plichta, M.A. Hendrickson, and K. M. Abraham, "Rechargeable Lithium/TEGDME-LiPF₆/O₂ Battery," *Journal of electrochemical society*, vol. 158, pp. A302-A308, 2011.
- [11] N. Terada et al., "Development of lithium batteries for energy storage and EV applications," *Journal of power sources*, vol. 100, pp. 80-92, 2001.
- [12] USAB, "Goals for Advanced Batteries for EVs,"
- [13] W. Van Shwalkwijk and B. Scrosati, *Advances in lithium Ion batteries*.: Walter van Shwalkwijk, Bruno Scrosati (eds), 2002.
- [14] V. Yufit et al., "Investigation of lithium-ion polymer battery cell failure using X-ray computed tomography," *Electrochemistry Communications*, 2011.
- [15] R. Koksang, J. Barker, H. Shi, and M.Y. Saidi, "Cathode materials for lithium rocking chair batteries," *Solid state Ionics*, pp. 1-21, 1996.
- [16] D. Baril, C. Michot, and M. Armand, "Electrochemistry of liquids vs. solids: polymer electrolytes," *Solid State Ionics*, pp. 35-47, 1997.
- [17] F.M. Gray, *Polymer electrolytes*.: Royal Society of Chemistry, 1997.
- [18] W. Preechatiwong and J. M. Schultz, "Electrical conductivity of poly(ethyleneoxide)-alkali metal salt systems and effects of mixed salts and mixed molecular weights," *Polymer*, pp. 5109-5116, 1996.

Bibliographie

- [19] V. Di Noto, D. Longo, and V. Munchow, "Ion-Oligomer Interactions in Poly(ethylene glycol)400/(LiCl)_x Electrolyte Complexes," *J. Phys. Chem. B*, pp. 2636-2646, 1999.
- [20] K. Murata, *Electrochimica acta*, vol. 45, pp. 1501-1508, 2000.
- [21] P. Judeinstein and F. Roussel, "Ionic Conductivity of Lithium Salt/Oligo(ethylene oxide)-Based liquid-Crystal Mixtures: The Effect of Molecular Architecture on the Conduction Process," *Advance Materials*, vol. 17, no. 6, pp. 723-727, 2005.
- [22] M. Ciosek et al., "Ion transport phenomena in polymeric electrolytes," *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 1409-1416, 2007.
- [23] H. Nakagawa, S. Izuchi, K. Kuwana, T. Nukuda, and Y. Aihara, "Liquid and Polymer Gel Electrolytes for Lithium Batteries Composed of Room-Temperature Molten Salt Doped by Lithium Salt," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, pp. A695-A700, 2003.
- [24] J. M. Schultz and W. Preechatiwong, "Electrical conductivity of poly(ethyleneoxide)-alkali metal salt systems and effects of mixed salts and mixed molecular weights," *polymer*, vol. 37, no. 23, 1996.
- [25] E. Paled, "The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery System-The Solid Electrolyte Interphase Model," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 126, no. 12, 1979.
- [26] P. Verma, P. Maire, and P. Novàk, "A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries," *Electrochimica acta*, vol. 55, pp. 6332-6341, 2010.
- [27] Y Saito, K Hirai, K Matsumoto, R Hagiwara, and Y Minamizaki, "Ionization State and Ion Migration Mechanism of Room Temperature Molten Dialkylimidazolium Fluorohydrogenates," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 2942-2948, 2005.
- [28] D Golodnitsky, E Livshits, A Ulus, and E Peled, "Highly conductive oriented PEO-based polymer electrolytes," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 13, pp. 683-689, 2002.
- [29] J Li et al., "Anisotropic ion conductivity in liquide cristalline diblock copolymermembranes with perpendicularly oriented PEO cylindrical domains," *macromolecules*, vol. 40, no. 23, 2007.
- [30] D.M Smith et al., "Tuning Ion Conducting Pathways Using Holographic Polymerization," *Nano Lett.*, vol. 12, pp. 310-314, 2012.
- [31] P.W Majewski, M Gopinadhan, W-S Jang, J.L Lutkenhaus, and C.O. Osuji, "Anisotropic Ionic Conductivity in Block Copolymer Membranes by Magnetic Field Alignment," *J. American Chemical Society*, vol. 132, pp. 17516-17522, 2010.
- [32] F. Reinitzer, "Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins," *Monatsh. Chem.*, vol. 9, no. 1, pp. 421-441, 1888.
- [33] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystal*, second edition ed.: Cambridge University Press, 1992.
- [34] F.C. Frank, *Discussion of the Faraday Soc.*, vol. 25, pp. 59-79, 1958.
- [35] C.W. Oseen, *J. Chem. Soc.- Faraday Trans. II*, vol. 29, no. 140, pp. 883-899, 1933.
- [36] P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Ed. Cambridge, 1995.
- [37] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, Ed. Paris, 1998.
- [38] J. Ph. Pérez, R. Carles, and R. Fleckiger, *Electromagnétisme - Vide et milieux matériels*, Masson, Ed. Paris, 1991.

Bibliographie

- [39] F. Kremer and A. Schönhal, *Broadband dielectric spectroscopy*, Springer-Verlag, Ed. Berlin, 2002.
- [40] H. Vogel, *Phys. Z.*, vol. 22, p. 645, 1921.
- [41] G.S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 8, p. 339, 1925.
- [42] H. Dürr and H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems*, Elsevier, Ed. Amsterdam, 1990.
- [43] M. D. Cohen and G. M. J. Schmidt, *J. Phys. Chem.*, vol. 66, pp. 2442-2446, 1962.
- [44] R. S. Becker and W. F. Richey, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 89, p. 1298, 1967.
- [45] E. Hadjoudis and E. Hayon, *J. Phys. Chem.*, vol. 74, p. 3184, 1970.
- [46] R. Nakagaki, T. Kobayashi, J. Nakamura, and S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 7, pp. 1909-1912, 1977.
- [47] S. Houbrechts, K. Clays, A. Persoons, Z. Prikamenou, and J.-M. Lehn, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 258, p. 485, 1996.
- [48] G. Berkovic, V. Krongauz, and V. Weiss, *Chem. Rev.*, vol. 100, pp. 1741-1753, 2000.
- [49] B. Shaudel, C. Guermeur, C. Sanchez, N. Nakatani, and J. A. Delaire, *J. Mater. Chem.*, vol. 7, pp. 61-65, 1997.
- [50] S. Benard and P. Yu, *Adv. Mater.*, vol. 12, pp. 48-50, 2000.
- [51] S. Spagnoli et al., *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 8587-8591, 2005.
- [52] W. Knoll Z. Sekkat, *Photoreactive Organic Thin Films*, Elsevier, Ed. Amsterdam, 2002.
- [53] H. R. Brand, P.E. Cladis, and P.L. Flinn, *Phys. Rev. A*, vol. 31, p. 361, 1985.
- [54] S. T. Lagerwall, *Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals*, Wiley-VCH, Ed. Weinheim, 1999.
- [55] M. Serwaczak, M. Wubbenhorst, and S. Kuchaeski, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, vol. 40, pp. 39-44, 2006.
- [56] M. Kleman, *Points, Lines and Walls in Anisotropic Fluid and Ordered Media*, Wiley, Ed. Chichester, 1983.
- [57] J. A. Delaire and K. Nakatani, *Chem. Rev.*, vol. 100, pp. 1817-1845, 2000.
- [58] G. S. Hartley, *Nature*, vol. 140, p. 281, 1937.
- [59] H. Rau and J. F. Rabek, *Photochemistry and photophysics Vol.2*, CRC Press, Ed. Boca Raton, FL, 1990.
- [60] P. D. Wildes, J. G. Pacifici, G. I. Irick, and D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 93, pp. 2004-2008, 1971.
- [61] J. A. Bouwstra, A. Schouten, and J. Kroon, *Acta Crystallogr.*, vol. C39, p. 1121, 1983.
- [62] S. Xie, A. Natansohn, and P. Rochon, *Chem. Mater.*, vol. 5, p. 403, 1993.
- [63] D. Gegiou, K. A. Muszkat, and E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 90, p. 3907, 1968.
- [64] T. Fujino and T. Tahara, *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, p. 4203, 2000.
- [65] T. Fujino, S. Y. Arzhantsev, and T. Tahara, *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, p. 8123, 2001.
- [66] C.-H. Ho, K.-N. Yang, and S.-N. Lee, *J. Polym. Sci Part A: Polym. Chem.*, vol. 39, p. 2296, 2001.
- [67] C. Angeli, R. Cimiriaglia, and H.-J. Hofmann, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 259, p. 276, 1996.
- [68] B. S. Jursic, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 261, p. 13, 1996.

Bibliographie

- [69] T. Ikeda and O. Tsutsumi, *Science*, vol. 268, p. 1873, 1995.
- [70] M. Matuszczyk, *Structures and properties of ferroelectric liquid crystal displays*, Chalmers tekniska högsk, Ed. Göteborg University, 1996.
- [71] D.J. Harris et al., "Solid-State NMR Investigation of Block Copolymer Electrolyte Dynamique," *Macromolecules*, vol. 35, pp. 3772-3774, 2002.
- [72] C. Legrand, *Contribution a l'étude des propriétés diélectriques, structurales et thermodynamiques de cristaux liquides thermotropes - Mise en évidence d'un effet électroclinique dans la phase cholesterique de cristaux liquides ferroélectriques.*, 1993.
- [73] M. Ismaïli, F. Bougroua, N. Isaert, C. Legrand, and H.T. Nguyen, "Dielectric properties of twist grain boundary phases: Influence of the anchoring and the distance between grain boundaries," *Physical Review E*, vol. 65, no. 011701, 2001.
- [74] J. Leys et al., "Temperature dependenc of the electrical conductivity of imidazolium ionic liquids," *Journal of Chemical physics*, vol. 128, p. 064509, 2008.
- [75] S. Barrau, P. Demont, A. Peigney, C. Laurent, and C. Lacabanne, "DC and AC Conductivity of Carbon Nanotubes-Polyepoxy Composites," *Macromolecules*, vol. 36, pp. 5187-5194, 2003.
- [76] S. Choudhary and R. J. Sengwa, "Effect of different anions of lithium salt and MMT nanofiller on ion conduction in melt-compounded PEO-LiX-MMT electrolytes," *Ionics*, 2011.
- [77] S. L. Agrawal, M. Singh, M. M. Dwivedi, and K. Pandey, "Investigation on Ion Conduction Behaviour in Zn-ferrite Based Polymer Nanocomposite Electrolyte," *Fibers and Polymers*, vol. 12, no. 7, pp. 864-874, 2011.
- [78] V. Di Noto and M. Vittadello, "Mechanism of ionic conductivity in poly(ethylene glycol 400)/(MgCl₂)_x polymer electrolytes: studies based on electrical spectroscopy," *Solid State Ionics*, vol. 147, pp. 309-316, 2002.
- [79] R. J. Sengwa, S. Choudhary, and S. Sankhla, "Low frequency dielectric relaxation processes and ionic conductivity of montmorillonite clay nanoparticles colloidal suspension in poly(vinyl pyrrolidone)-ethylene glycol blends," *Express Polymer Letters*, vol. 2, no. 11, pp. 800-809, 2008.
- [80] S.K Fullerton-Shirey and J.K Maranas, "Effect of LiClO₄ on the Structure and Mobility of PEO-Based Solid Polymer Electrolytes," *Macromolecules*, no. 42, pp. 2142-2156, 2009.
- [81] R. Mishra and K.J Rao, "Electrical conductivity studies of poly(ethyleneoxide)-poly(vinylalcohol) blends," *Solid State Ionics*, no. 106, pp. 113-127, 1998.
- [82] S. Uemura, "Ionic contribution to the complexe dielectric constant of a polymer under bias," *journal pf polymer science*, vol. 10, pp. 2155-2166, 1972.
- [83] S. Uemura, "Low-frequency dielectric behavior of poly(vinylidene fluoride)," *Journal of polymer science*, vol. 12, pp. 1177-1188, 1974.
- [84] J.C Dyre, P. Maass, B. Rolling, and D.L. Sidebottom, "fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 72, no. 046501.
- [85] J. R. Sangoro et al., "Charge transport and mass transport in imidazolium-based ionic liquids," *Phys. Rev. E*, vol. 77, no. 051202, 2008.
- [86] R Inchekel, "Developpement d'une équation d'état applicable aux systèmes d'électrolytes eau-alcool-sels-hydraucarbures," Ecole des Mines, Paris, Thèse d'état 2008.
- [87] A Borovsky, *polymer*, vol. 47, pp. 4310-4317, 2006.

Bibliographie

- [88] G. Friedel and F. Grandjean, *Bull. Soc. Fr. Minér.*, vol. 33, p. 192, 1910.
- [89] F. Roussel, J.F. Brun, A. Allart, L. Huang, and S. O'Brien, "Horizontally-aligned carbon nanotubes arrays and their interactions with liquid crystal molecules: Physical characteristics and display applications," *AIP Advance*, vol. 2, no. 012110, 2012.

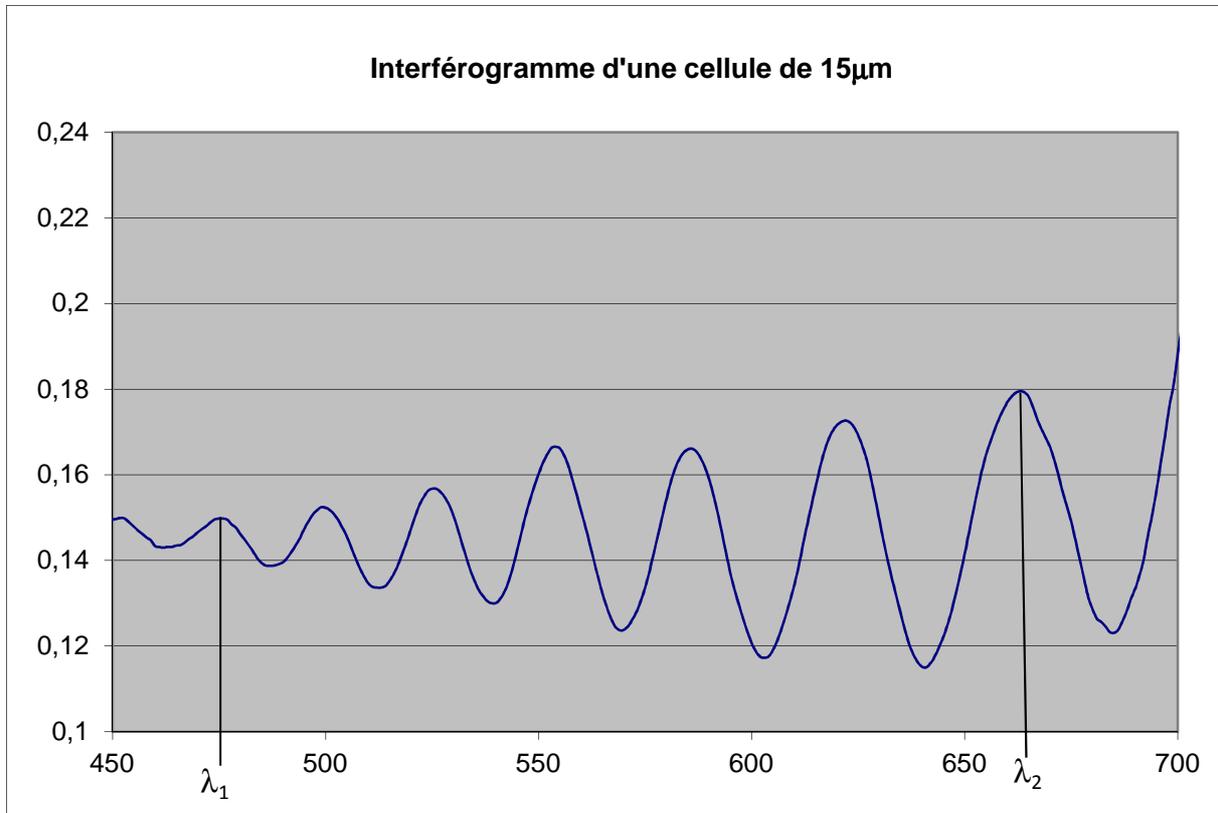
ANNEXES**Annexe 1. Présentation d'un interférogramme**

Figure a1-1: exemple d'interférogramme obtenu sur une cellule de 15 μ m

Il est alors possible de déterminer l'épaisseur de la lame d'air (d) grâce à l'expression suivante

$$d = \frac{m}{2} \cdot \frac{\lambda_1 \times \lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_2)}$$
 où λ_1 et λ_2 sont deux maximums d'intensité de l'interférogramme et m est le nombre d'oscillation entre λ_1 et λ_2 .

Annexes

Annexe 2. Programmes du 2635

Le programme ci-dessous a été employé afin d'effectuer des mesures en tension alternative avec le sourcemeter 2635 dans le but d'éviter les phénomènes de charge et de polarisation ionique des échantillons électrolytes. Ce programme permet d'effectuer la mesure de l'intensité du courant alors que la tension est dans l'état haut. Il est écrit en TSP, langage propriétaire de Keithley, qui a l'avantage d'être exécuté côté instrument permettant des prises de décision et des flux de données plus rapide. Néanmoins, limité par le cycle machine de l'instrument, ce programme ne permet pas d'imposer des tensions créneaux de fréquence supérieur au kilohertz.

```
freq= display.prompt("+0.000E+00", "Hz", "entrer la fréquence du signal", 1e3, 1, 1e5)
tps= display.prompt("+0.000E+00", "Seconde", "entrer le temps de mesure", 6e2, 1, 1e5)
pps= display.prompt("+0.000E+00", "points", "points par seconde?", 1, 1e-2, 1e2)
pts= tps*pps --calcul le nombre de points de mesure demandés
srcdelay = (1/(2*freq))-0.59/(2*freq) --calcul la demi-période - facteur correctif due au cycle
machine (estimé pour 1kHz)
tep= (freq/pps)-1 --nombre de périodes entre 2 mesures
vcmpl = display.prompt("+0.000E+00", " Volts", "Enter Voltage Compliance.", 0.1,-40,40)
beeper.beep(1,500)
smua.reset()--initialisation de l'appareil
smua.source.output = ON
smua.nvbuffer1.clear()
smua.nvbuffer1.appendmode = 1
smua.nvbuffer1.collecttimestamps=1
for i = 0, pts do
    smua.source.levelv = vcmpl --délivre la tension demandée
    delay(srcdelay) --attend une demi-période
    reading = smua.measure.i(smua.nvbuffer1) --mesure courant et le met dans le buffer
    resistance = smua.source.levelv / reading
    print( "resistance = " .. resistance) --calcul et affiche la résistance
    smua.source.levelv = -vcmpl
    delay(srcdelay) --délivre l'inverse de la tension demandée pendant ½ période
    for j=1, tep do --continu le créneau jusqu'au prochain cycle avec une mesure
        smua.source.levelv = vcmpl
        delay(srcdelay)
        smua.source.levelv = -vcmpl
        delay(srcdelay)
    end
end
smua.source.levelv = 0 --arrête le générateur de tension
printbuffer(1, pts+1, smua.nvbuffer1)
printbuffer(1, pts+1, smua.nvbuffer1.timestamps)
--retourne le contenu du buffer (intensité, temps)
beeper.beep(1,100)

smua.source.output = OFF
```

Annexes

```
function Pulse(tep,tps,wid,vpuls)
local pts= tps/tep
local srcdelay = wid/10
local i
ON = 1
OFF = 0
beeper.beep(1,500)
smua.reset()
smua.source.func = smua.OUTPUT_DCVOLTS
smua.source.rangev = 0.1
smua.source.limiti = 10e-3
smua.measure.rangei = 1e-8
smua.nvbuffer1.clear()
smua.nvbuffer1.appendmode = 1
smua.nvbuffer1.collecttimestamps=1
smua.source.output = ON
i=0
for i = 0, pts do
    smua.source.levelv = vpuls
    delay(9*srcdelay)
    reading = smua.measure.i(smua.nvbuffer1)
    delay(srcdelay)
    resistance = vpuls / reading
    print( "resistance = " .. resistance)
    smua.source.levelv = 0
    delay(tep)
end
smua.source.output = OFF
printbuffer(1, pts+1, smua.nvbuffer1.timestamps)
printbuffer(1, pts+1, smua.nvbuffer1)
beeper.beep(1,100)
end
```

Annexes

Annexe 3. Spectroscopie Raman en polarisation

Afin de mesurer le paramètre d'ordre au sein des cellules remplies de cristal liquide, une étude en spectroscopie Raman en polarisation a été installée au laboratoire. Ce paramètre serait précieux pour quantifier le degré d'orientation de l'électrolyte anisotrope avec et sans l'irradiation UV. Un rapide rappel du principe de la spectroscopie Raman est proposé ci-dessous.

Les atomes d'une molécule sont animés de mouvements périodiques appelés vibrations moléculaires selon différents modes de vibration (élongation, déformation, balancement, torsion,...). Ces vibrations moléculaires peuvent être excitées par l'absorption d'un quantum d'énergie, E , qui correspond à une vibration de fréquence ν , selon la relation $E=h\nu$, où h est la constante de Planck. Les états vibrationnels d'une molécule sont quantifiés et peuvent être étudiés selon plusieurs voies. La plus directe est la spectroscopie infrarouge, la molécule absorbant les rayonnements dont la fréquence correspond aux transitions vibrationnelles. La spectroscopie Raman, qui utilise la lumière visible, peut également être utilisée pour mesurer directement les fréquences de vibration.

Le principe de la spectroscopie Raman est d'exciter un matériau au moyen d'une source lumineuse monochromatique. L'absorption de photons amène le matériau dans un état d'énergie supérieur qui, retournant à un état d'énergie inférieure, émet ensuite un photon dont la fréquence dépend de l'écart entre ces deux niveaux d'énergie. On parle de diffusion Rayleigh lorsque partant de son état fondamental la molécule excitée revient à cet état fondamental, émettant alors un photon dont l'énergie correspond à l'excitatrice. Lorsque la molécule ne relaxe pas vers l'état fondamental mais vers un état excité, le photon réémis a une énergie plus faible (donc une fréquence plus faible) que le photon incident, l'énergie cédée servant à exciter la molécule. On appelle ce phénomène la diffusion Raman Stokes. Inversement, une molécule initialement dans un état excité et revenant à l'état fondamental émettra un photon de plus forte énergie que le photon incident (diffusion Raman Anti-Stokes) (Figure a3-1).

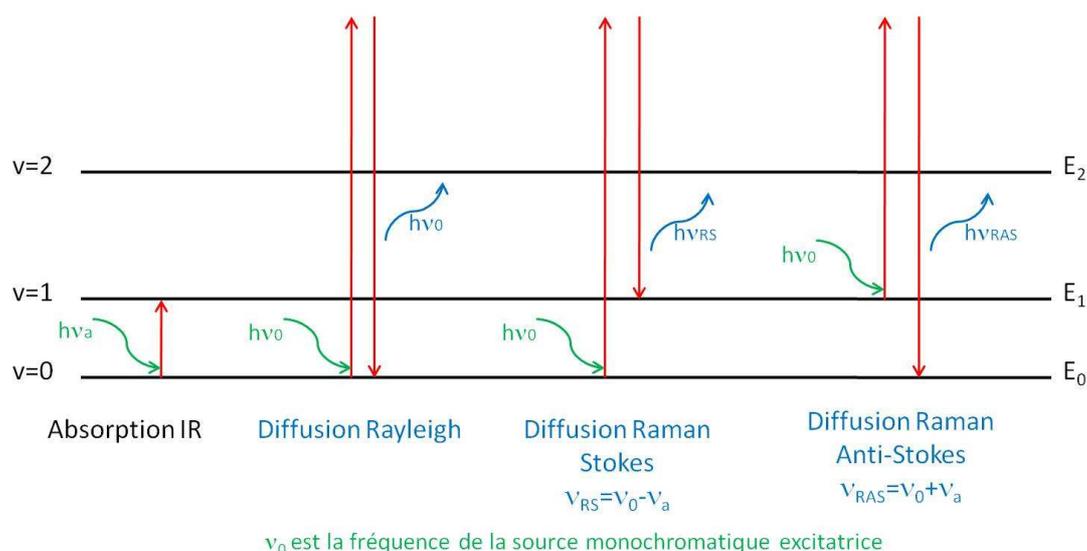


Figure a3-1: Illustration des sauts d'énergie lors d'une excitation laser

Annexes

Ainsi en analysant la lumière réémise par l'échantillon, au moyen d'un monochromateur et d'un photomultiplicateur, il est possible d'identifier ses différents modes de vibration.

En contrôlant la polarisation de la lumière incidente sur un matériau organisé et en plaçant un analyseur avant le monochromateur, l'intensité de la réponse Raman de certaines vibrations varie. En enregistrant l'intensité d'une de ces vibrations en fonction de l'angle θ entre la polarisation de la lumière incidente et le directeur du cristal liquide avec l'analyseur dans deux configurations différentes, il est possible d'estimer les paramètres d'ordre du matériau reflétant son degré d'organisation. Le rapport des intensités lorsque le polariseur et l'analyseur sont alignés (I_{vv}) et croisés (I_{vh}) suit la loi [a3-1, a3-2]:

$$\frac{I_{vh}(\theta)}{I_{vv}(\theta)} = \frac{d - e\langle P_2 \rangle - 4c\langle P_4 \rangle + 35c\langle P_4 \rangle \cos^2 \theta \sin^2 \theta}{a - 2b\langle P_2 \rangle + 8c\langle P_4 \rangle}$$

Où $a=(8r^2+4r+3)/15$; $b=(8r^2-2r-6)$; $c=(r-1)^2/35$; $d=(r-1)^2/15$; $e=-(r-1)^2/21$. $\langle P_2 \rangle$ et $\langle P_4 \rangle$ sont les paramètres d'ordre d'orientation. De cette façon, $\langle P_2 \rangle$, $\langle P_4 \rangle$ et r peuvent être calculés en utilisant une procédure de fits de tels profils d'intensité. La Figure a3-2 représente les rapports d'intensités obtenus sur du 5CB à 25°C sur un spectromètre Raman Dilor XY.

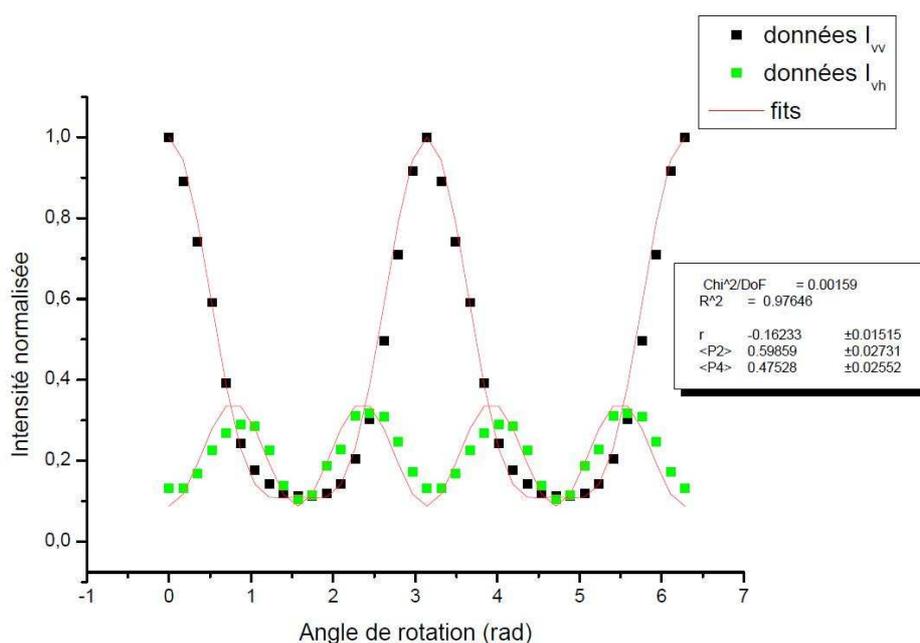


Figure a3-2: Rapports d'intensités de la raie Raman de la liaison phényle-phényle obtenus sur une cellule de 5CB en fonction de l'angle de rotation. Les symboles sont les données expérimentales, les courbes sont les fits numériques

Les paramètres de fits obtenus ont alors été comparés à ceux observés dans la littérature. Il est apparu que malgré des valeurs proches une dérive importante du paramètre $\langle P_4 \rangle$ peut être observée (Tableau a3-1). Les causes de ces différences de valeurs sont actuellement en cours d'exploration afin de valider le montage en vue de l'exploiter sur un électrolyte mésomorphe.

Annexes

Tableau a3-1: Paramètres des fits obtenus sur une cellule de 5CB de 25 μ m d'épaisseur à 25°C et paramètres de fits trouvés dans la littérature

Paramètres	Valeurs expérimentales	Incertitudes expérimentales	Valeurs de la littérature	Incertitudes de la littérature
r	-0,16	$\pm 0,02$	-0,16	$\pm 0,01$
$\langle P_2 \rangle$	0,58	$\pm 0,03$	0,54	$\pm 0,01$
$\langle P_4 \rangle$	0,47	$\pm 0,03$	0,30	$\pm 0,01$

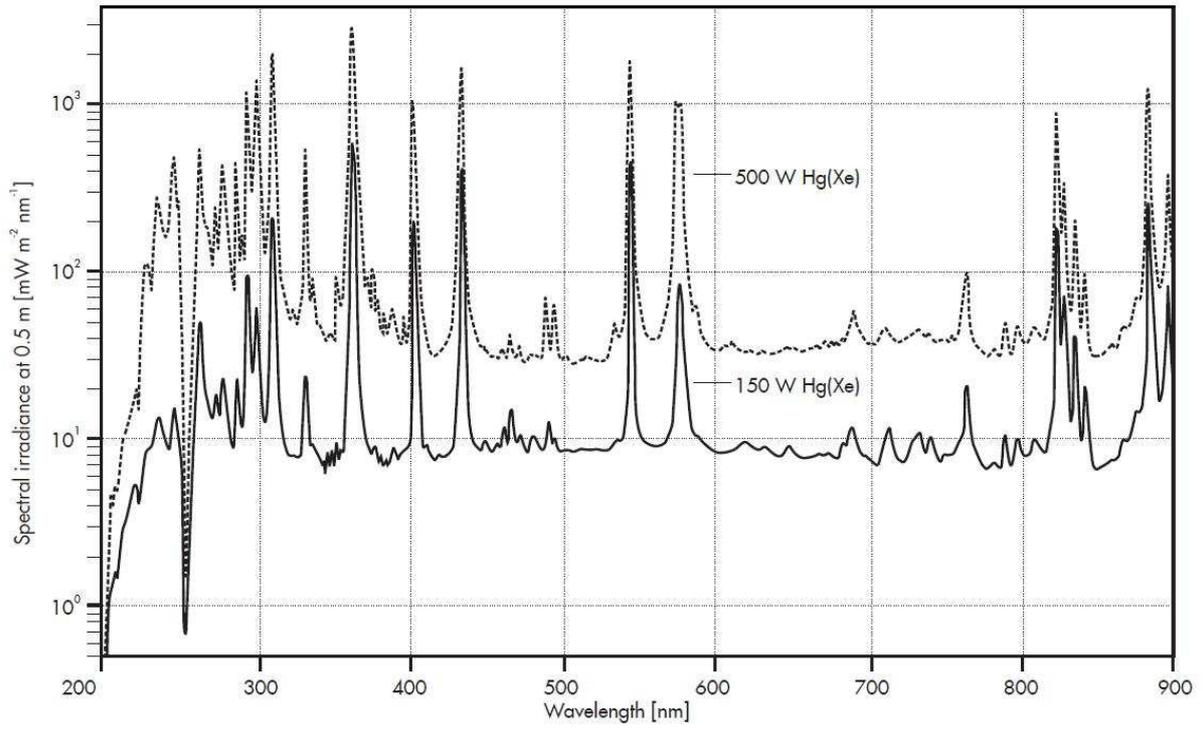
Les valeurs obtenues sont proches de celles de la littérature mais pas encore suffisamment précises pour valider le montage. Les sources d'erreur, telles qu'une lame demi-onde mal adaptée aux longueurs d'onde employées, ou, la présence d'espaceurs dans la cellule de 5CB induisant des défauts dans l'ordre nématique, sont actuellement en cours de d'étude.

[a3-1] A. Sanchez-Castillo, M. A. Osipov, and F. Giesselmann, *Physical review E*, vol. 81, no. 021707, 2010.

[a3-2] A. Sanchez-Castillo, M.A. Osipov, S. Jagiella, Z.H. Nguyen, M. Kaspar, V. Hamlpova, J. Maclennan and F. Giesselmann, *Physical review E*, vol. 85, no. 061703, 2012.

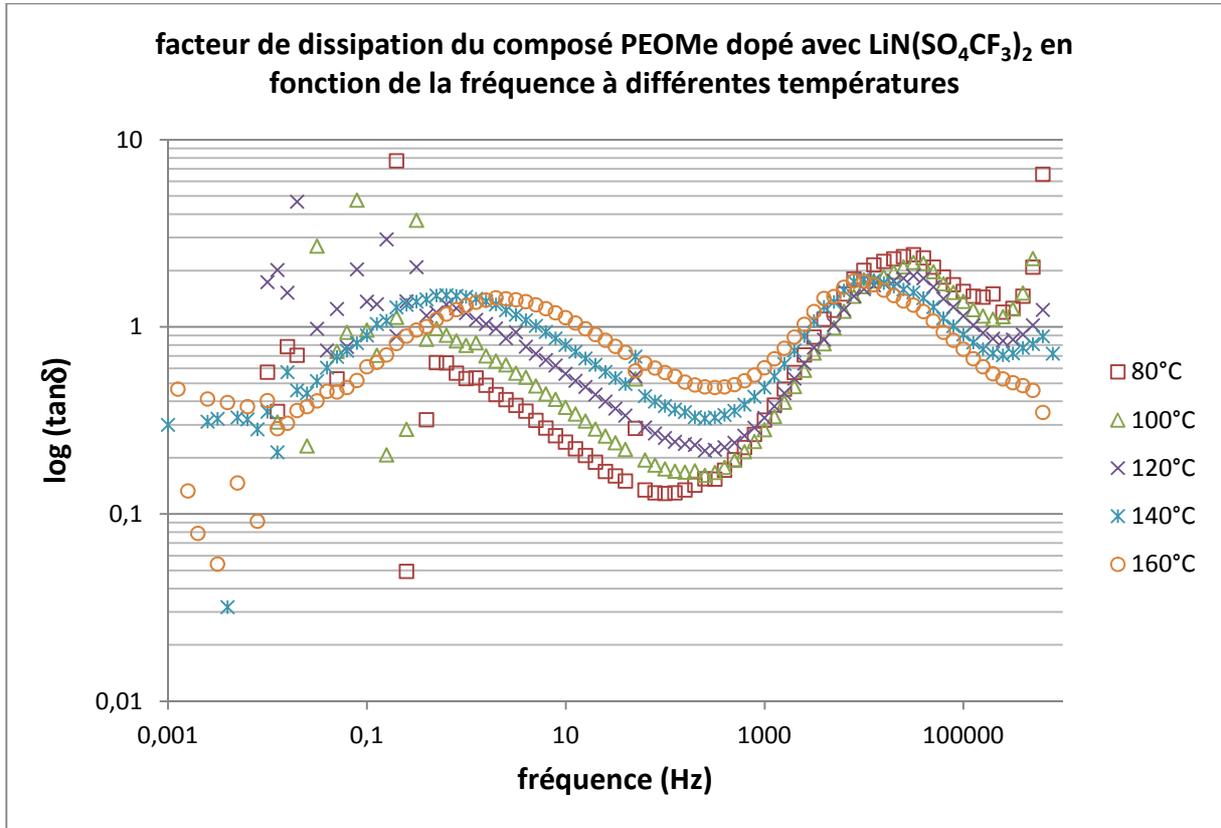
Annexes

Annexe 4. Spectre d'émission de la lampe UV



Annexes

Annexe 5. Facteur de dissipation en fonction de la fréquence à différentes températures



Annexe 6. Article publié concernant une électrode remplissant le rôle de couche d'alignement d'un cristal liquide à base de nanotubes de carbone alignés horizontalement

AIP ADVANCES 2, 012110 (2012)

Horizontally-aligned carbon nanotubes arrays and their interactions with liquid crystal molecules: Physical characteristics and display applications

Frédéric Roussel,^{1,2,a} Jean-François Brun,^{3,4} Alexandre Allart,^{1,2} Limin Huang,⁵ and Stephen O'Brien⁵

¹Univ Lille Nord de France, 59044 Lille, FRANCE

²Univ Lille1, UDSMM (EAC CNRS 4476), UFR de Physique, P5, F-59655 Villeneuve d'Ascq, FRANCE

³CNRS, UPR3079 CEMHTI, 1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans cedex 2, FRANCE

⁴Université d'Orléans, Faculté des Sciences, 1 rue de Chartres, BP 6759, 45067 Orléans cedex 2, FRANCE

⁵Energy Institute and Department of Chemistry, City College New York, City University of New York, New York, NY, 10031, USA

(Received 5 November 2011; accepted 27 December 2011; published online 11 January 2012)

We report on the physical characteristics of horizontally-grown Single-Walled Carbon Nanotubes (h-al-SWNT) arrays and their potential use as transparent and conducting alignment layer for liquid crystals display devices. Microscopy (SEM and AFM), spectroscopic (Raman) and electrical investigations demonstrate the strong anisotropy of h-al-SWNT arrays. Optical measurements show that h-al-SWNTs are efficient alignment layers for Liquid Crystal (LC) molecules allowing the fabrication of optical wave plates. Interactions between h-al-SWNT arrays and LC molecules are also investigated evidencing the weak azimuthal anchoring energy at the interface, which, in turn, leads to LC devices with a high pretilt angle. The electro-optical responses of h-al-SWNT/LC cells demonstrate that h-al-SWNT arrays are efficient nanostructured electrodes with potential use for the combined replacement of Indium Tin Oxide and polymeric alignment layers in conventional displays. *Copyright 2012 Author(s). This article is distributed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported License.* [doi:10.1063/1.3679155]

I. INTRODUCTION

Electronic displays are an integral part of many household and portable electronic devices such as televisions, laptop computers, touch screens or smartphones. These display devices currently make use of transparent electrodes mostly fabricated from glass panels coated with a thin layer of conducting Indium Tin Oxide (ITO). Even though ITO is widely used, its high production cost and the limited supply of Indium require the development of new transparent conducting materials. Inherently conducting polymers are an efficient alternative to replace ITO in display applications¹⁻⁴ but carbon nanotubes (CNTs) and graphene are now considered among the most promising substitutes for ITO due to their unique mechanical and electrical properties.⁵⁻⁸ In particular, Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) have great potential applications in electronic displays where energy-efficient, and/or lightweight materials are required.⁹ Random arrays of SWNTs were first produced either by direct growth on a catalyzed substrate or by deposition onto an arbitrary substrate from a solution of suspended SWNTs. For sufficiently high densities of SWNTs, the nanotubes interconnect and form continuous electrical paths allowing the fabrication of various devices like thin-film transistors,^{10,11} sensors,¹² transparent conducting electrodes for flexible OLED¹³ or optical switches.¹⁴

^aElectronic address: Frederick.Roussel@univ-lille1.fr



Among display technologies, flat-panel liquid crystal (LCD) devices are the most widely used and they have a foreseeable future in communication systems.¹⁵ From a technical point of view, they are made of two glass substrates facing to each others covered with ITO and an alignment layer to orient the liquid crystal (LC) molecules in a given direction. The anchoring energy between LC molecules and the alignment layers allows the orientation of the entire slab, leading to antiparallel or twisted configurations.¹⁶ To align LC molecules, two main approaches have been developed: either by uniaxial rubbing of a polymeric film (PolyVinylAlcohol or PolyImide) or by using a photoalignment mechanism of specifically designed/synthesized polymers.¹⁷ During the device fabrication, processing of alignment layers is a critical step because orientation defects and/or rubbing-induced electrostatic charges lead to bad pixels and in turn to a deficient display. Recently, it has been demonstrated that soft nanoimprint lithography is an interesting and efficient method to align LCs, but numerous and sophisticated fabrication steps are required.^{18–20} Oriented carbon nanotubes are now also considered as a promising material to align mesogenic molecules. Self-assembly, dip-coating, spin coating of surfactant-based CNT dispersions or drawing process from a CNT forest have been reported lately.^{21–23} However, the use of surfactants usually leads to a non-homogeneous deposition of tubes providing non-uniform alignment as well as a low electrical conductivity of the CNT coating. In the case of transfer techniques, CNT films exhibit a low sheet resistance but a high roughness inducing numerous alignment defects. Therefore, besides the replacement of ITO, alignment layers are also a key point for next generations of LCDs.

In this paper, we demonstrate that horizontally-aligned single-walled carbon nanotubes (h-al-SWNTs) grown on transparent substrates can be used as both alignment and transparent conducting layers making a ‘two in one’ coating finding potential applications for liquid crystal display devices. h-al-SWNTs were first grown by CVD on quartz substrate and characterized by SEM, AFM, UV-Vis and Raman spectroscopies and four probe technique. Then the optical and electro-optical properties of LC h-al-SWNTs-based devices are presented and discussed. Finally, the anchoring energy of LC molecules on nanostructured SWNTs substrates is estimated providing interesting insights on the interactions between carbon nanotubes and rodlike molecules.

II. EXPERIMENTAL

A. Carbon nanotube arrays

The procedure used is based on a combination of the works of Huang *et al.*²⁴ and of Kokabas *et al.*²⁵ The quartz substrates (ST cut quartz single crystal wafers) were first dip-coated in an ethanol solution of cobalt acetate (0.1 wt%) and molybdenum acetate (0.05 wt%) followed by heating at 500°C for 0.5h to produce metal oxide nanoparticles. Then, the quartz substrates were heated at 850°C in an argon/H₂ (500 sccm/50 sccm) flow for 10 min to reduce the metal oxide to metal nanoparticles. The chemical vapor deposition (CVD) of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) using ethanol as a carbon feedstock was carried out in a 25 mm (o.d.)/22 mm (i.d.) quartz tube furnace at 850°C for 10-30 min by bubbling argon/H₂ mixed gas (10:1 by volume, 150 sccm) into an ethanol pool (0°C). High density, aligned SWNTs were grown on the quartz substrates with variable tube densities depending on the catalyst concentration and the CVD duration time.

B. Characterization methods

Scanning electron microscopy images were taken on a Hitachi 4700 Field Emission SEM operated at 0.8 kV. AFM experiments were performed at room temperature in ambient air on a Veeco Multimode equipped with a Nanoscope IIIa controller and a Nanoscope Quadrex. Silicon tips (NCH, NanoWorld Ltd Co.) with a spring constant of 42 N m⁻¹ (Resonance frequency: 325 kHz) were employed. Topographic images were recorded in a non-contact mode (tapping) with a tip velocity of 2.5 μm s⁻¹, a scan rate of 0.5 Hz and a scan angle of 90°. Raman spectroscopy measurements were carried out on a Dilor XY using a Ar-Kr laser operating at λ=514.5 nm (2.41eV) with a power of 5 mW. The spectra were recorded in the back-scattering geometry under a ×100 objective. UV-Vis spectra were recorded with a Ocean Optics setup [deuterium/halogen light source

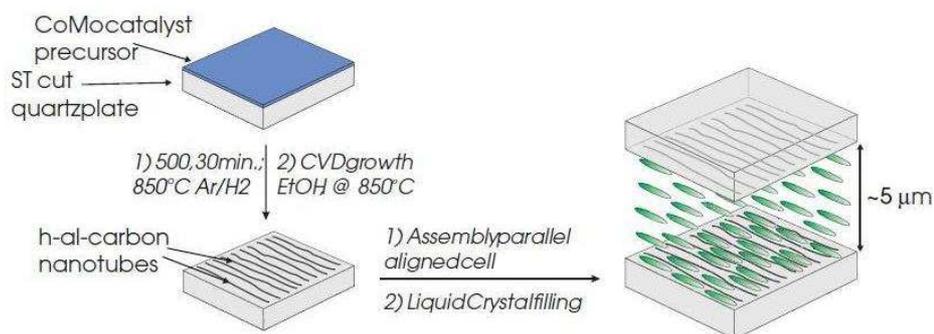


FIG. 1. Schematic illustration of carbon nanotube growth, liquid crystal cell assembly and device configuration.

(Mikropac DH-2000-BAL) combined with a USB2000+ spectrometer]. Electrical conductivity measurements were performed on a Suss Microtec EP6 probe station equipped with a Keithley 2635 sourcemeter. Optical and electrooptical measurements were performed on a Olympus BH50 polarizing microscope. The LC cell was electrically driven by an amplified 1kHz square wave voltage (HP33220A waveform generator).

C. Optical device fabrication

The quartz substrates covered with h-al-CNTs were assembled in a parallel configuration such as h-al-SWNTs coatings were facing to each other (Figure 1). These plates were glued with calibrated spacers (Sikui, Japan) and the cell thickness was determined using the Fabry-Perot interferometric method.¹⁶ Then, the as-prepared cell was filled by capillary action with the nematic liquid crystal 4,4'-penty-cyanobiphenyl also known as 5CB (Frinton Labs, NJ, USA).

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Physical characteristics of carbene nanotube arrays

Figure 2 presents the morphological characteristics of the as-grown horizontally aligned carbon nanotubes. The SEM image (Fig. 2, left) shows that a nearly perfect alignment is achieved on large areas with a good homogeneity; the morphological anisotropy is also shown by the 2D power spectrum of the SEM image (Fig. 2, left, bottom inset). A tube density of ≈ 5.6 tubes μm^{-1} was found (Fig. 2, left, top inset) illustrating the high coverage of the substrate. According to AFM images, the tubes are mostly individual single-walled with an average diameter of 1.1 ± 0.3 nm. Structures with diameters larger than 2 nm were assigned to bundles of nanotubes. A tube density of ≈ 6.1 tubes μm^{-1} was found that is consistent with SEM observations.

In order to further investigate the CNT arrays, Raman spectroscopy was carried out. In the frequency range $100\text{--}250$ cm^{-1} (Fig. 3(a)), four peaks are observed. From numerical fitting of the experimental data (symbols) using lorentzians (lines),²⁶ the two peaks at 126 and 204 cm^{-1} were unambiguously assigned to the quartz substrate²⁷ whereas the lines at 155 and 190 cm^{-1} correspond to the radial breathing mode (RBM) of the carbon nanotubes. These two distinct contributions to the RBM show that the samples consist of single-walled carbon nanotubes but with different diameters. Using the relationship:²⁸

$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{227}{d_t}, \quad (1)$$

where ω_{RBM} is the Raman frequency, the tube diameters were estimated at $d_{t1} = 1.5$ nm ($\omega_{\text{RBM}} = 155$ cm^{-1}) and $d_{t2} = 1.2$ nm ($\omega_{\text{RBM}} = 190$ cm^{-1}) which is in good agreement with the values retrieved from AFM investigations. According to the Kataura plot of SWNT deposited on quartz reported by Soares *et al.*,²⁹ the bands at 155 cm^{-1} and 190 cm^{-1} were assigned to the optical transition

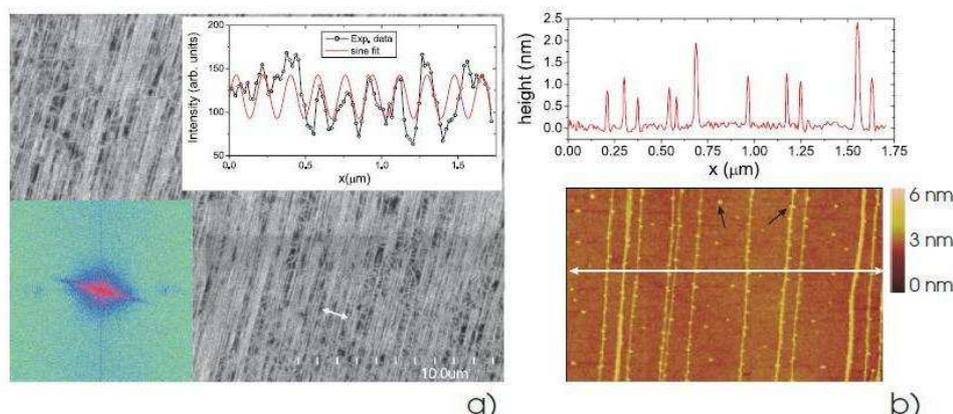


FIG. 2. Morphological characterization of horizontally-aligned Carbon Nanotubes: a) SEM image, insets: 2D spectrum (bottom) and section along the white arrow (top); b) $1.05 \times 1.7 \mu\text{m}^2$ AFM image (bottom), and section along the white arrow (top); the black arrows show catalytic nanoparticles whose size ranges from 1 nm up to 10nm.

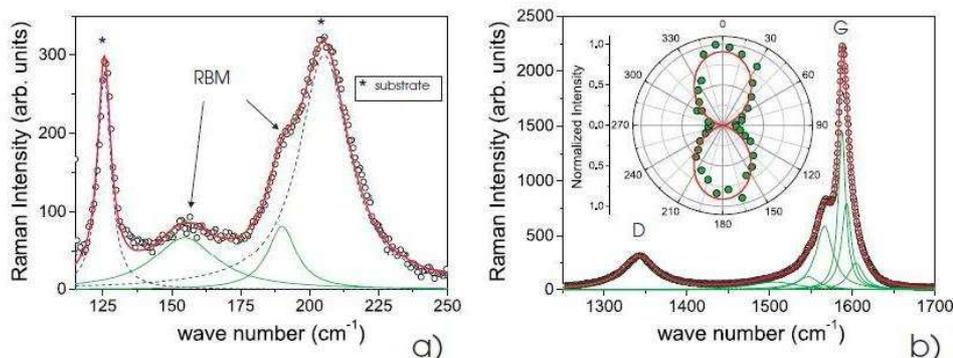


FIG. 3. Raman spectra of h-al-SWNTs (symbols represent experimental data points and lines are lorentzian fits assigned to a given vibrational mode²⁶): a) low frequency region (the dashed (blue) lines represent vibrational modes of the quartz substrate whereas the solid (green) lines correspond to the radial breathing mode (RBM) of the carbon nanotubes); b) tangential mode region (G bands); inset: polar diagram showing the G line intensity of SWNTs as a function of the angle between the polarization of the incident light and the nanotube axis (VV scattering configuration); symbols are experimental data whereas the solid line shows the twofold symmetry of the mode modeled by $I(G) \propto \cos^2\theta$.

energy E_{33}^S corresponding to semiconducting tubes. Figure 3(b) shows the Raman spectrum in the $1250\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ region. The mode at 1342 cm^{-1} is known as the disordered induced carbon peak (D band) and in the case of nanotubes it is generally attributed to symmetry lowering effects, e.g., defects, bending of the nanotubes, finite-size effects or amorphous carbon.⁵ The tangential mode of SWNTs consists of six lorentzians with two main contributions at 1565 and 1590 cm^{-1} . These peaks are attributed to TO mode (G^- line) and LO mode (G^+ line) SWNTs, respectively.^{5,28} The lorentzian shape of the fitting curves indicate that the as-grown h-al-SWNT arrays consist mainly of semi-conducting nanotubes. The inset in Figure 3(b) displays a polar plot of the Raman intensity of the G band for various angles between the polarization of the incident laser light and the nanotube axis; the spectra were recorded in the VV configuration. When the polarization of the laser beam is parallel to the nanotubes axis (0° , 180°) a maximum intensity is observed while near 90° or 270° the Raman signal reaches a minimum. The angular dependence of the experimental data can be accurately described by $I(\theta) \propto \cos^2\theta$ confirming that the Raman signal reaches a maximum with the incident polarization parallel to the tubes axis and a minimum when perpendicular. These results stem from the one-dimensional nature of CNTs giving rise to highly anisotropic optical properties.^{30,31} In addition, it is important to note that the as-grown CNT film consists of an aligned array of SWNTs exhibiting a strong morphological anisotropy.

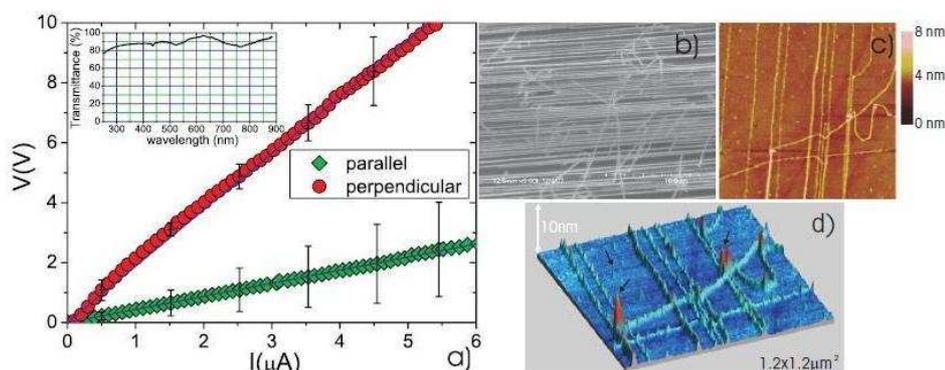


FIG. 4. a) Voltage (V) versus Intensity (I) plot of h-al-SWNT array as a function of probes orientation: parallel or perpendicular to the nanotubes. Inset: Transmittance vs wavelength in UV-visible region of the h-al-SWNT film. b) SEM, c) 2D AFM ($1.75 \times 1.75 \mu\text{m}^2$), and d) 3D AFM images showing orientational defects (crosslinks, serpentine) in SWNT arrays, respectively; a few catalytic nanoparticles (size $\approx 1\text{-}10$ nm) are labelled using black arrows.

Figure 4 shows the evolution of voltage (V) versus intensity (I) retrieved from 4 probe measurements using two configurations: the probes were oriented either parallel or perpendicular to the SWNT array. A linear behavior is observed in both cases but the sheet resistivity is 4 times lower along the tubes ($R_s^{\parallel} = 2 \text{ M}\Omega \square^{-1}$) than perpendicular to the tubes ($R_s^{\perp} = 8.5 \text{ M}\Omega \square^{-1}$) showing the strong electrical anisotropy of h-al-SWNT arrays. The high value of R_s^{\parallel} was assigned to the semiconducting properties of SWNTs as evidenced by Raman spectroscopy measurements, but, the finite value of R_s^{\perp} , instead of infinity, was more surprising and needed further morphological investigations of the h-al-SWNT arrays. Scanning Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy experiments have been carried out and are presented in Figure 4(b)–4(d). Both SEM and AFM images show that some carbon nanotubes do not grow along the main axis of the array -defined by the atomic steps of the ST cut quartz substrate²⁵- but in various azimuthal directions even forming in a few cases serpentine. These misaligned carbon nanotubes can create locally interconnects or crosslinks between aligned SWNT. It should be also pointed out that these interconnects or crosslinks are mainly located around large catalytic nanoparticles (Fig. 4(c) and 4(d)). According to these morphological observations, it can be reasonably assumed that if the CNT growth took place on the top of these larger nanoparticles during the CVD process, the quartz substrate has much less influence on the direction of growth, i.e., the atomic steps of the ST cut quartz are obviously too far from the growing tubes to induce any efficient alignment. In addition, it is interesting to note that the nanotubes seem to grow from a catalytic nanoparticle to another leading to a catenation-like process. From the electrical point of view, the as-formed interconnects or crosslinks, resulting from misaligned nanotubes and serpentine, act as bypasses or shunts allowing to some extent the electrons to flow in a direction perpendicular to the SWNT array which in turn provide a finite value of R_s^{\perp} . Nevertheless, the as-prepared h-al-SWNT arrays exhibit a strong electrical anisotropy which is consistent with recent works. Indeed, it has been reported that in the case of SWNT-based TFTs, the alignment reduces the path lengths and hence improves the carrier mobility.³² Our observations confirm that alignment is an important parameter for SWNTs-based electronic devices.

The transmittance of the SWNT array is weakly dependent on the wavelength and above 85% in the range 300-900nm (inset of Fig. 4(a)). Recalling that the dc electrical conductivity σ_{dc} is related to sheet resistance (R_s) and transmittance (T) by:³³

$$\sigma_{dc} = \frac{188\sigma_{op}}{(R_s(\sqrt{T} - 1))}, \quad (2)$$

where σ_{op} is the optical conductivity ($\sigma_{op} = 200 \text{ S cm}^{-1}$), σ_{dc} was calculated to $\sigma_{dc}^{\parallel} \approx 0.3 \text{ S cm}^{-1}$ and $\sigma_{dc}^{\perp} \approx 0.07 \text{ S cm}^{-1}$, evidencing again the strong electrical anisotropy of h-al-SWNT arrays. From averaged values of R_s and σ_{dc} , the film thickness (t) can be roughly estimated from $t = (R_s \sigma_{dc})^{-1}$

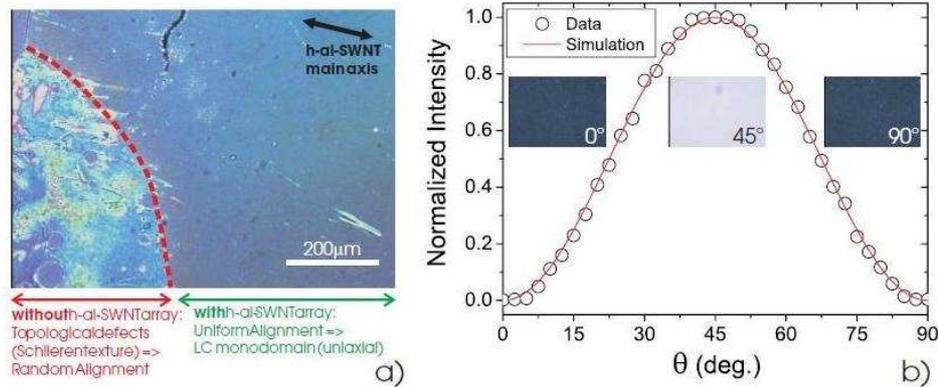


FIG. 5. a) Optical micrograph (crossed polarizers) of a cell filled out with liquid crystal with and without h-al-SWNT coating. b) Normalized transmitted light intensity between crossed polarizers versus rotation angle θ of the LC cell; symbols are experimental data points and the solid line is a fitting curve (see text).

and was found to be $t \approx 10$ nm which is of the same order of magnitude to that of the features measured from AFM images.

B. Optical and electrooptical properties of h-al-SWNT based LC devices

In order to investigate the interactions between h-al-SWNT arrays and mesogenic molecules, devices were fabricated using the procedure described in section II C and studied by means of optical and electrooptical techniques. Figure 5(a) shows a polarized optical micrograph of a h-al-SWNT based cell filled with the liquid crystal 5CB. In the lower left corner, the h-al-SWNT array was locally removed from the quartz substrate by using scotch tape prior to cell assembly and LC capillary filling. In this region (delimited by a dash red line), a Schlieren texture is observed showing a randomly oriented nematic phase.³⁴ In the area at the upper right of the image, a uniaxial monodomain is obtained demonstrating that a homogeneous alignment of the liquid crystal molecules is achieved when the substrate is covered with h-al-SWNT arrays. Figure 5(b) displays optical microscope pictures and the evolution of the transmitted light intensity between crossed polarizers versus rotation angle θ of h-al-SWNT based LC display devices. Rotation of the cell leads to bright (45° to the polarizer) and dark (0° , 90° to the polarizer) states. In both cases, images exhibit spatial uniformity without Schlieren textures associated with randomly oriented nematic phases. These observations clearly indicate a good, homogeneous, in-plane alignment of the liquid crystal molecules within the cell. Experimental transmitted light intensity data points are represented by symbols (Fig. 5(b)) whereas the solid line is a simulated curve to the Malus equation ($I = I_0 \cos^2 \theta$). A good agreement was found demonstrating that the LC slab behaves as an optical wave guide. Recalling that the optical retardation is defined as:¹⁶

$$\delta = \frac{\pi d \Delta n}{\lambda}, \quad (3)$$

where Δn is the birefringence ($\Delta n = 0.2$ for 5CB), d is the LC film thickness ($d = 5 \mu\text{m}$) and λ is the wavelength ($\lambda = 546$ nm), the calculation leads to $\delta \approx 2\pi$ meaning that the device behaves as a half-wave plate. This result clearly demonstrates that the LC molecules are aligned along the direction of the nanotubes and shows that h-al-SWNTs are efficient alignment layers for LC devices. The contrast ratio (CR) was measured from the light intensity passing through the cell between crossed polarizers at 45° (maximum) and 0° (minimum) to the polarizer. A CR of ca. 500:1 was found which is in the range of the values reported in the literature for conventional displays using polymeric alignment layers.^{16,18}

To further investigate the interactions between h-al-SWNT arrays and LC molecules, the Berreman's model, initially developed for a grooved periodic interface, has been used to estimate

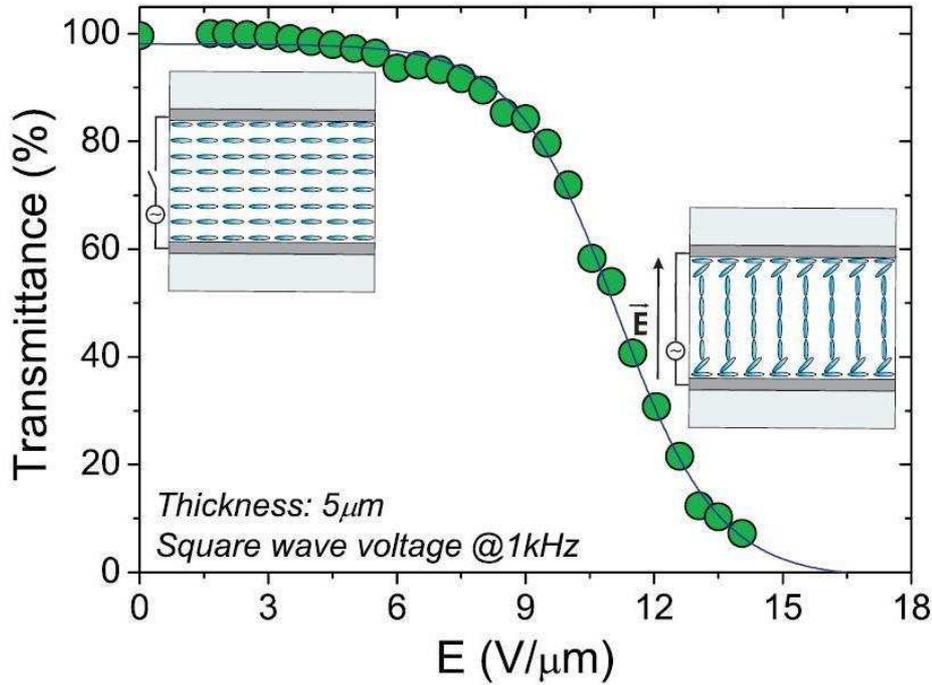


FIG. 6. Transmittance versus applied electric field of a h-al-SWNT based LC display device ; symbols are experimental data points and the solid line is a guide to the eyes. Cartoons are a schematic representation of the LC molecules reorientation process upon the application of an external electric field.

the azimuthal anchoring energy W_B which can be calculated as:³⁵

$$W_B = \frac{2\pi^3 a^2 K_{11}}{\zeta^3}, \quad (4)$$

where a is the amplitude of the groove, K_{11} is the splay elastic constant of the LC ($K_{11} = 7 \cdot 10^{-12} \text{ N}^3$), and ζ is the pitch of the groove. Assuming that the h-al-SWNT arrays exhibit a sinusoidal-like topography (inset Fig. 2, SEM image) with a tube density of $6 \text{ tubes } \mu\text{m}^{-1}$, i.e., $\zeta \approx 160 \text{ nm}$, and where a corresponds to the averaged tube diameter retrieved from AFM and Raman measurements $a = 1.3 \text{ nm}$, one finds $W_B \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ N m}^{-1}$. It should be pointed out that SWNT arrays are not strictly speaking periodic and the groove amplitude is probably higher than the averaged nanotube diameter used for the calculation due to the presence of bundles. Taking into account these discrepancies between the model and the experimental data, it can be reasonably concluded that the overall azimuthal anchoring energy is weak, i.e., $W_B \leq 10^{-6} \text{ N m}^{-1}$ which is in agreement with molecular dynamic simulations demonstrating that $\pi - \pi$ interactions between CNTs and organic aromatic molecules are weak and only due to physisorption.³⁷

Figure 6 shows the normalized light transmittance as a function of the applied electric of a h-al-SWNT based LC display device (see Fig. 1). The light beam was passed through the LC slab with its optic axis set at an angle of 45° with respect to the polarization direction of the incident beam. The emerging linearly polarized light (half wave plate) passes through the analyzer which is crossed with the polarizer. An alternating square wave voltage with a frequency of 1 kHz was applied with a function generator to the cell. The transmitted light is expected to oscillate like the square wave of the sine of optical retardation:¹⁶ $T_{\perp} = \sin^2(\delta/2)$. Upon application of an electric field, the nematic director rotates from planar to homeotropic due to the positive dielectric anisotropy of 5CB molecules and it aligns parallel to the electric field leading to a decrease of birefringence of the LC film. The light transmittance of the h-al-CNT based LC display device decreases monotonously with increasing electric field but measurements do not show an oscillatory regime. This observation can

be explained by a small change of the optical retardation with the director rotation because of a high pretilt angle of the LC molecules at the surface.³⁸ A high pretilt angle value can be ascribed to low dipole-dipole interactions between the LC molecules and the nanotubes which, in turn, is associated to weak anchoring conditions. In other words, the electro-optical response of the h-al-CNT based LC device is consistent with the calculated azimuthal anchoring energy using the Berreman's model. Eventhough h-al-SWNT arrays exhibit a high sheet resistivity, they are promising nanostructured electrodes which could be used as both alignment and conducting transparent coatings for display applications. For instance, it has been reported recently that the development of LC devices based on nonuniform anchoring energy might be used as tunable light deflecting systems or active lenses.³⁹ Such a goal could be reached by tuning the density of nanotubes on the substrate during the CVD growth in order to induce a gradient of anchoring energy and of sheet resistivity.

IV. CONCLUSION

In summary, we have shown that h-al-SWNT arrays can be used as both alignment and conducting coatings which may find potential applications for liquid crystal display devices. The as-grown h-al-SWNT arrays exhibit strong morphological, optical and electrical anisotropy that demonstrate the nearly perfect alignment of these coatings which were achieved on cm² areas with a good homogeneity. Optical devices fabricated using these coatings allow in-plane alignment of liquid crystal molecules and then the development of optical wave plates. Using the Berreman's model, it was found that the azimuthal anchoring energy between h-al-SWNT arrays and LC molecules is weak. This result can be explained by the weak interactions between CNTs and LC molecules which are mainly due to physisorption. The transmittance of h-al-SWNT/LC devices can be tuned between transparent and dark states upon application of an external electric field demonstrating that h-al-SWNT arrays are efficient nanostructured electrodes. From the electro-optical characteristics it was shown that the as-prepared cells exhibit high pretilt angle which is consistent with weak anchoring conditions at the interface between h-al-SWNTs and LC molecules. These findings open up promising possibilities for applications of h-al-SWNT arrays in the field of optical devices in particular for the combined replacement of ITO and polymeric alignment layers for next generations of LC displays.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been initiated during a stay of FR at Columbia University in the City of New York (NY, USA) (Department of Applied Physics and Applied Mathematics) as a Fulbright Foundation-Région Nord-Pas de Calais Senior Research Fellow. B. Duponchel is acknowledged for his technical help with AFM measurements.

- ¹H. S. Nalwa, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Material Devices*, Vol. 8, (Academic Press, London, 2000).
- ²M. Berggren, D. Nilsson, and N. Robinson, *Nature Mater.* **6**, 3 (2007).
- ³F. Roussel, R. Chan Yu King, and J.-M. Buisine, *Eur. Phys. J. E* **11**, 293 (2003).
- ⁴M. Boussoualem, R. Chan Yu King, J.-F. Brun, B. Duponchel, M. Ismaili, and F. Roussel, *J. Appl. Phys.* **108**, 113526 (2010).
- ⁵M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications* (Springer, New York, 2001).
- ⁶M. Monthieux, P. Serp, E. Flahaut, M. Razafinimanana, C. Laurent, A. Peigney, W. Bacsa, J.-M. Broto, in *Handbook of Nanotechnology*, ed. by B. Bhushan (Springer, Berlin, 2004), Chapt. 3, p. 39.
- ⁷L. Hu, D. S. Hecht, G. Gruner, *Chem. Rev.* **110**, 5790-5844 (2010).
- ⁸P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, and K. S. Novoselov, *Nanoletters* **8**, 1704-1708 (2008).
- ⁹J. Opatkiewicz, M. C. LeMieux, and Z. Bao, *ACS Nano* **4**, 2975-2978 (2010).
- ¹⁰E. S. Snow, J. P. Novak, P. M. Campbell, and D. Park, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2145 (2005).
- ¹¹D. Sun, M. Y. Timmermans, Y. Tian, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, S. Kishimoto, T. Mizutani, and Y. Ohno, *Nature Nanotech.* doi:10.1038/nnano.2011.1 (2011).
- ¹²K. Parikh, K. Cattanaach, R. R. Rao, D.-S. Suh, A. Wu, and S. K. Manohar, *Sensors and Actuators B* **113**, 55 (2006).
- ¹³T. Sekitani, H. Nakajima, H. Maeda, T. Fukushima, T. Aida, K. Hata, T. Someya, *Nat. Mater.* **8**, 494-499 (2009).

Annexes

- ¹⁴R. Chan Yu King, F. Roussel, *Appl. Phys. A* **86**, 159-163 (2007).
- ¹⁵Observatory Nano: <http://www.observatorynano.eu/project/filesystem/files/ObservatoryNANO%20Briefing%20No.9%20Nanotechnology%20for%20Flat%20Panel%20Displays.pdf>
- ¹⁶I. C. Khoo, S. T. Wu, *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals* (World Scientific, Singapore, 1993).
- ¹⁷K. Takato, M. Hasegawa, M. Koden, N. Itoh, R. Hasegawa, *Alignment Technologies and Applications of Liquid Crystals* (CRC Press, London 2005).
- ¹⁸R. Lin and J. A. Rogers, *Nanoletters* **7**, 1613-1621 (2007).
- ¹⁹H. Takashi, T. Sakamoto, and H. Okada, *J. Appl. Phys.* **108**, 113529 (2010).
- ²⁰W. Schenck, D.-H. Ko, and E. Samulski, *J. Appl. Phys.* **109**, 064301 (2011).
- ²¹J. M. Russell, S. Osamulski, I. LaRue, O. Zhou, and E. T. Samulski, *Thin Solid Films* **509**, 53-57 (2006).
- ²²H. W. Lee, W. You, S. Barman, S. Hellstrom, M. C. LeMieux, J. H. Oh, S. Liu, T. Fujiwara, W. M. Wang, B. Chen, Y. W. Jin, J. M. Kim, and Z. Bao, *Small* **9**, 1019-1024 (2009).
- ²³W. Fu, L. Liu, K. Jiang, Q. Li, S. Fan, *Carbon* **48**, 1876-1879 (2010).
- ²⁴L. Huang, X. Cui, B. White, and S. O'Brien, *J. Phys. Chem B* **108**, 16451-16456 (2004).
- ²⁵C. Kocabas, S. H. Hur, A. Gaur, M. A. Meitl, M. Shim and J. A. Rogers, *Small* **1**, 1110-1116 (2005).
- ²⁶Raman spectra were fitted using the free software FOCUS available at: <http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/pot/software/focus.html>
- ²⁷V. Ranieri, D. Bourgogne, S. Darracq, M. Cambon, J. Haines, O. Cambon, R. Leparç, C. Levelut, A. Largeteau, and G. Demazeau, *Phys. Rev. B* **79**, 224304 (2009).
- ²⁸T. Michel, M. Paillet, D. Nakabayashi, M. Picher, V. Jourdain, J. C. Meyer, A. A. Zahab, and J.-L. Sauvajol, *Phys. Rev. B* **80**, 245416 (2009).
- ²⁹J. S. Soares, L. G. Cancado, E. B. Barros, and A. Jorio, *Phys. Status Solidi B* **247**, 2835-2837 (2010).
- ³⁰G. S. Duesberg, I. Loa, M. Burghard, K. Syassen, and S. Roth, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5436 (2000).
- ³¹Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura, and S. Maruyama, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 0874021 (2005).
- ³²N. Pimparkar, S. Kumar, Q. Cao, J. A. Rogers, J. Y. Murthy, and M. A. Alam, *IEEE Electron Device Lett.* **28**, 593-595 (2007).
- ³³J. Li, L. Hu, L. Wang, Y. Zhou, G. Gruner, and T. Marks, *Nanoletters* **6**, 2472-2477 (2006).
- ³⁴J. Nehring and A. Saupe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **68**, 1-15 (1972).
- ³⁵D. W. Berreman, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1683 (1972).
- ³⁶A. Sugimura, T. Miyamoto, M. Tsuji, and M. Kuze, *Appl. Phys. Lett* **172**, 329-331 (1998).
- ³⁷F. Tournus, S. Latil, M. I. Heggie, and J.-C. Charlier, *Phys. Rev. B* **72**, 075431 (2005).
- ³⁸A. Sugimura and D. Ishino, *Thin Solid Films* **438-439**, 433-439 (2003).
- ³⁹S. Valyukh, I. Valyukh, V. Chigrinov, H. S. Kwok, and H. Arwin, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 231120 (2010).

Etude des propriétés physiques et dynamiques d'électrolytes mésogènes photosensibles

Les électrolytes solides sont du plus grand intérêt scientifique tant du point de vue fondamental que pour les nombreuses applications technologiques potentielles, notamment les batteries rechargeables, les cellules énergétiques ou les capteurs. Les matériaux considérés aujourd'hui comme les plus prometteurs sont obtenus par dissolution d'un sel alcalin dans un milieu contenant des fonction poly(éthylène oxide) (PEO). Récemment, il a été montré que certains facteurs géométriques de ces (macro)molécules, comme la proximité d'éléments polaires ou non-polaires, le contrôle de la longueur de la chaîne PEO ou l'organisation partielle des segments PEO, pouvaient aider à augmenter la conductivité ionique. Suivant ces hypothèses, ce travail consiste à étudier l'influence de l'organisation moléculaire au sein d'un électrolyte sur le transport des espèces chargées, notamment les ions lithium. Des composés présentant une phase cristal-liquide nématique et possédant des chaînes PEO ont été dopés avec des sels de lithium. Par ailleurs, la présence d'une fonction azobenzène sur le cœur rigide de la molécule permet de contrôler la géométrie des molécules par photo-isomérisation sous irradiation UV. L'ordre de la phase nématique constituée de molécules de type bâtonnets peut donc être modifié par l'introduction de molécules en forme de chevrons. La conductivité ionique de ces composés a ensuite été évaluée par spectroscopie diélectrique dans les configurations planaire et homéotrope. Il a été mis en évidence que l'anisotropie influence le déplacement des charges et que les porteurs de charges se déplacent de façon favorisée en configuration planaire. L'influence de l'irradiation UV, et donc l'impact de l'ordre moléculaire a ensuite été exploré. Les irradiations entraînent une baisse de la conductivité ce qui met à nouveau l'importance de l'anisotropie sur la conductivité. Une étude courant/tension a été également menée afin d'étudier la dynamique de ces systèmes soumis à l'illumination. Enfin un gel électrolyte anisotrope a été élaboré. Les premiers résultats obtenus sur les propriétés électriques de ce gel semblent prometteur montrant une conductivité améliorée.

Mots-clés : conductivité ionique, électrolyte anisotrope, gel électrolyte, cristaux liquides, anisotropie de conductivité

Electric properties of photosensitive mesogenic electrolytes

Solid polymer electrolytes are of major scientific interest from fundamental standpoint and have numerous potential technological applications, such as high-capacity lithium rechargeable batteries, fuel cells or sensors. One way to obtain these materials is to dissolve alkali salt into media based on poly(ethylene oxide) (PEO), now considered one of the most efficient material. Recently, it has been demonstrated that some geometric factors of these (macro)molecules, such as the proximity of polar and non-polar elements, the control of the PEO chain length or the partial ordering of the PEO segments, could help to increase ionic conductivity. Following these assumptions, in this work, we propose approaches to study how molecular order could enhance the motion of charge carriers in an electrolyte. In that purpose, compounds with PEO chain and showing nematic liquid crystal phase were doped with a lithium salt. Furthermore, a property of photo-isomerisation of these compounds allows the control on molecule's geometry by UV radiation. Thus, the order of the nematic phase made up of sticklike molecules can be disturbed by the introduction of molecules with a chevron shape. Then, the ionic conductivity of these compounds has been studied by dielectric spectroscopy in planar and homeotropic configurations. It has been shown that anisotropy influences the motion of the charges and that planar configuration is in favor of the charge carrier's movement. Influence of UV irradiation, and so impact of molecular order, has been explored. The irradiations lead to a drop of the conductivity that gives prominence of importance of anisotropy on conductivity once again. A current/voltage study has also been hold in purpose to understand the dynamic of these systems under illumination. Finally, an anisotropic gel electrolyte has been produced. The first results obtained on the electric properties of this gel seem to be promising, showing a conductivity enhanced.

Keywords: ionic conductivity, anisotropic electrolyte, gel electrolyte, liquid crystal, anisotropy of conductivity.