



The french network on electrochemical energy storage

## Diffusion in materials: from high temperature to complex systems

Michaël Deschamps

Université d'Orléans et laboratoire UPR 3079 CNRS-CEMHTI  
Conditions Extrêmes et Matériaux: Haute Température et Irradiation





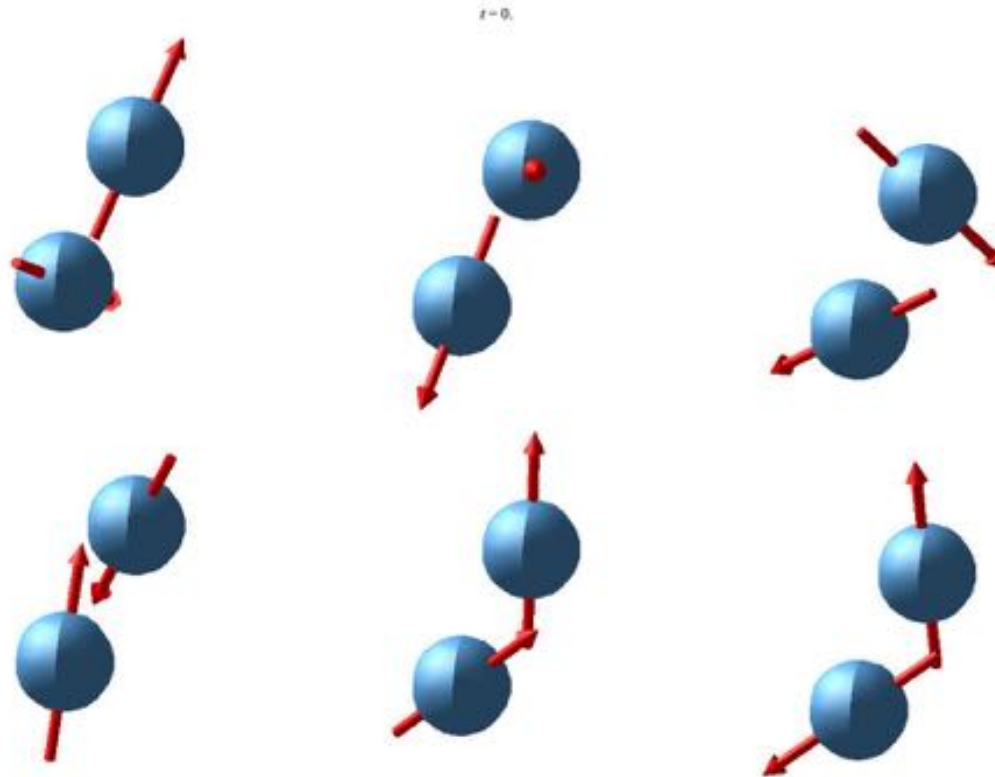
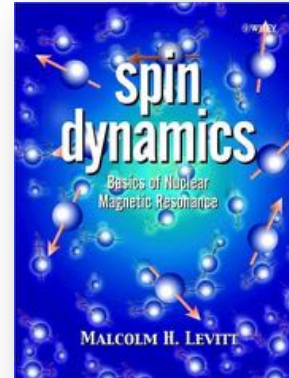
# Plan

- Introduction: La RMN, principes et limitations
- La mobilité atomique en RMN: détection et caractérisation
- Comment détecter la mobilité lente ?
- Gradients de champ magnétique et diffusion
- Haute température et RMN
- Quelques exemples sur les verres
- Conclusions



# Principe de la RMN

- On place un ensemble d'atomes porteurs de spin...





# Spins et champ magnétique

Atomes porteurs de spin dans un champ magnétique intense  $B_0$ , par exemple :  
4.7 T soit 100000 fois le champ terrestre en France)

Mouvement de précession des spins : 200 millions de rotations par seconde ( $\gamma B_0 = 200$  MHz, la fréquence de Larmor où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du spin).



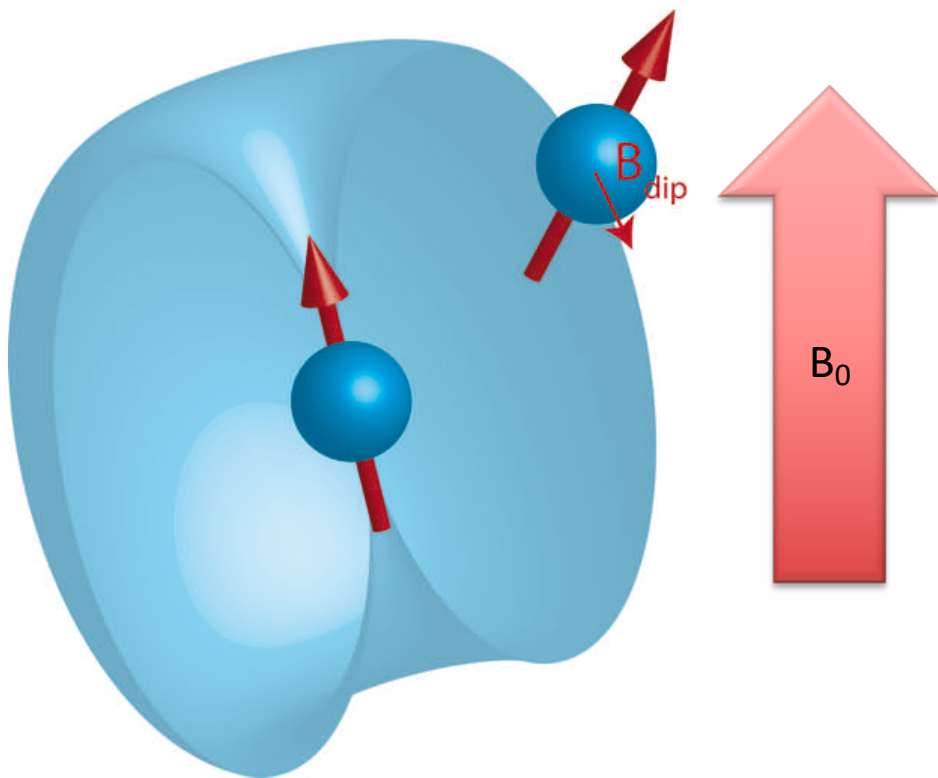
DéTECTABLE ?





# Interactions entre spins

- Chaque spin génère un champ magnétique microscopique

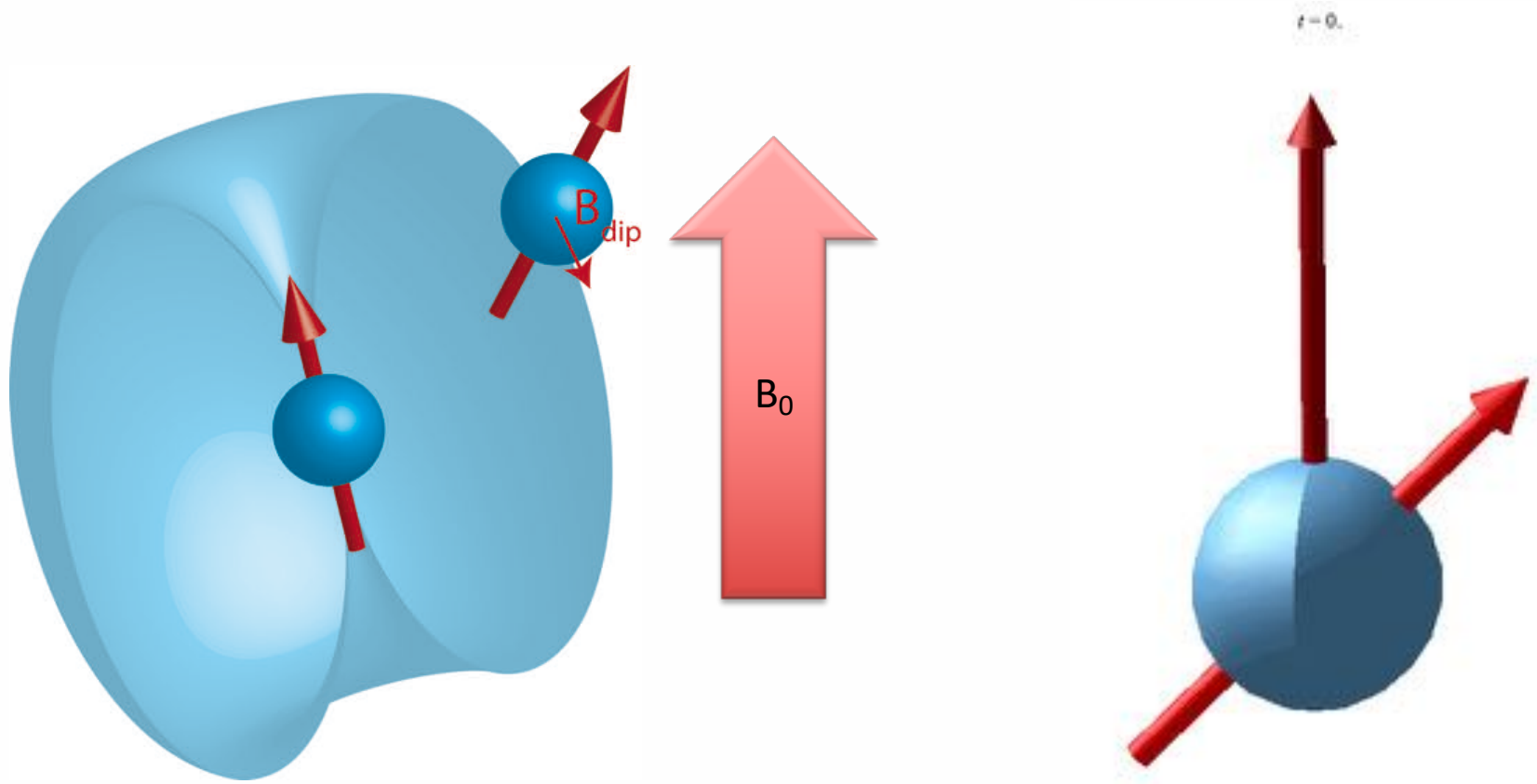


Perturbation de  $B_0$  par les spins voisins (nucléaires ou électroniques)  
0.01% de  $B_0$



# Conséquences

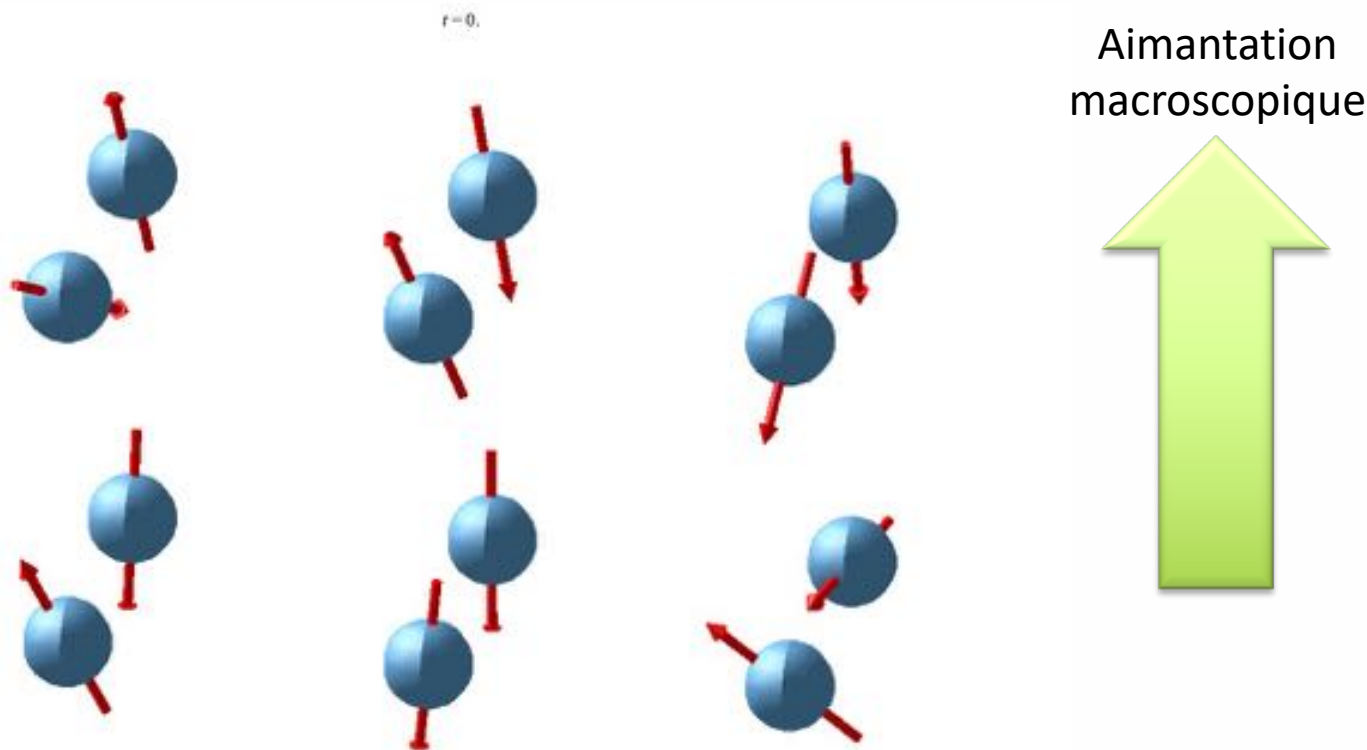
- Fluctuation de l'axe de précession des spins





# L'aimantation macroscopique

- Relaxation longitudinale : état d'équilibre atteint au bout d'un temps  $T_1$  (de quelques  $\mu\text{s}$  à des heures)





# Agitation thermique

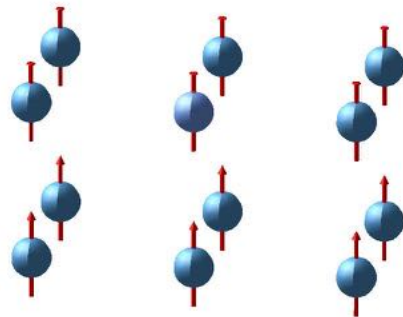
- Malheureusement, vrai à 0 K

Mais à  $T > 0$ , il faut prendre en compte la statistique de Boltzmann

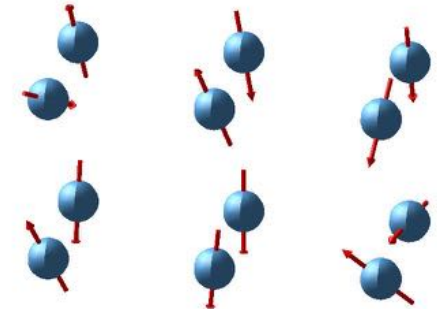
$$kT \approx 4.1 \times 10^{-21} J$$

$$\hbar\gamma B_0 \approx 1.33 \times 10^{-25} J$$

$$\frac{\hbar\gamma B_0}{kT} \approx 10^{-4}$$



Aimantation  
macroscopique  
maximale



Ce qui reste  
avec  
l'agitation thermique





# Quels spins ?

- **Noyaux faciles à observer: fréquences (cad  $\gamma$ ) élevées et isotope abondant:**

$^1\text{H}$  (99,99% - 100 MHz)

$^7\text{Li}$  (92.41% - 39 MHz)

$^{11}\text{B}$  (80% - 32 MHz)

$^{19}\text{F}$  (100% - 94 MHz)

$^{23}\text{Na}$  (100% - 27 MHz)

$^{27}\text{Al}$  (100% - 26 MHz)

$^{31}\text{P}$  (100% - 41 MHz)

- Fréquences de Larmor à 2.35 T
- Isotopes stables

- **Spins plus difficiles à observer – fréquences plus basses – abondance naturelle faible**

$^6\text{Li}$  (7.6% - 15 MHz)

$^{13}\text{C}$  (1.1% - 25 MHz)

$^{15}\text{N}$  (0.4% - 10 MHz)

$^{29}\text{Si}$  (4.7% - 20 MHz)

$^{77}\text{Se}$  (7.6% - 19 MHz)

- Enrichissement isotopique de 100 à 10000 euros/gramme

- **Spin très difficile à observer sans enrichissement isotopique**

$^{17}\text{O}$  (0.04% - 14 MHz)

- **Noyaux abondants et non observables en RMN:  $^{12}\text{C}$  et  $^{16}\text{O}$**





# Principe de l'expérience

- Champ RF généré à la fréquence de Larmor dans la bobine irradiant l'échantillon

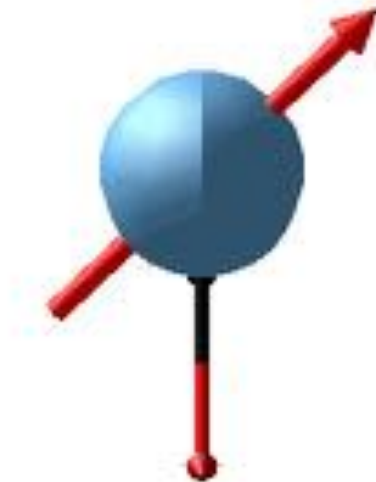




# Principe de l'expérience

- Champ RF généré à la fréquence de Larmor dans la bobine irradiant l'échantillon

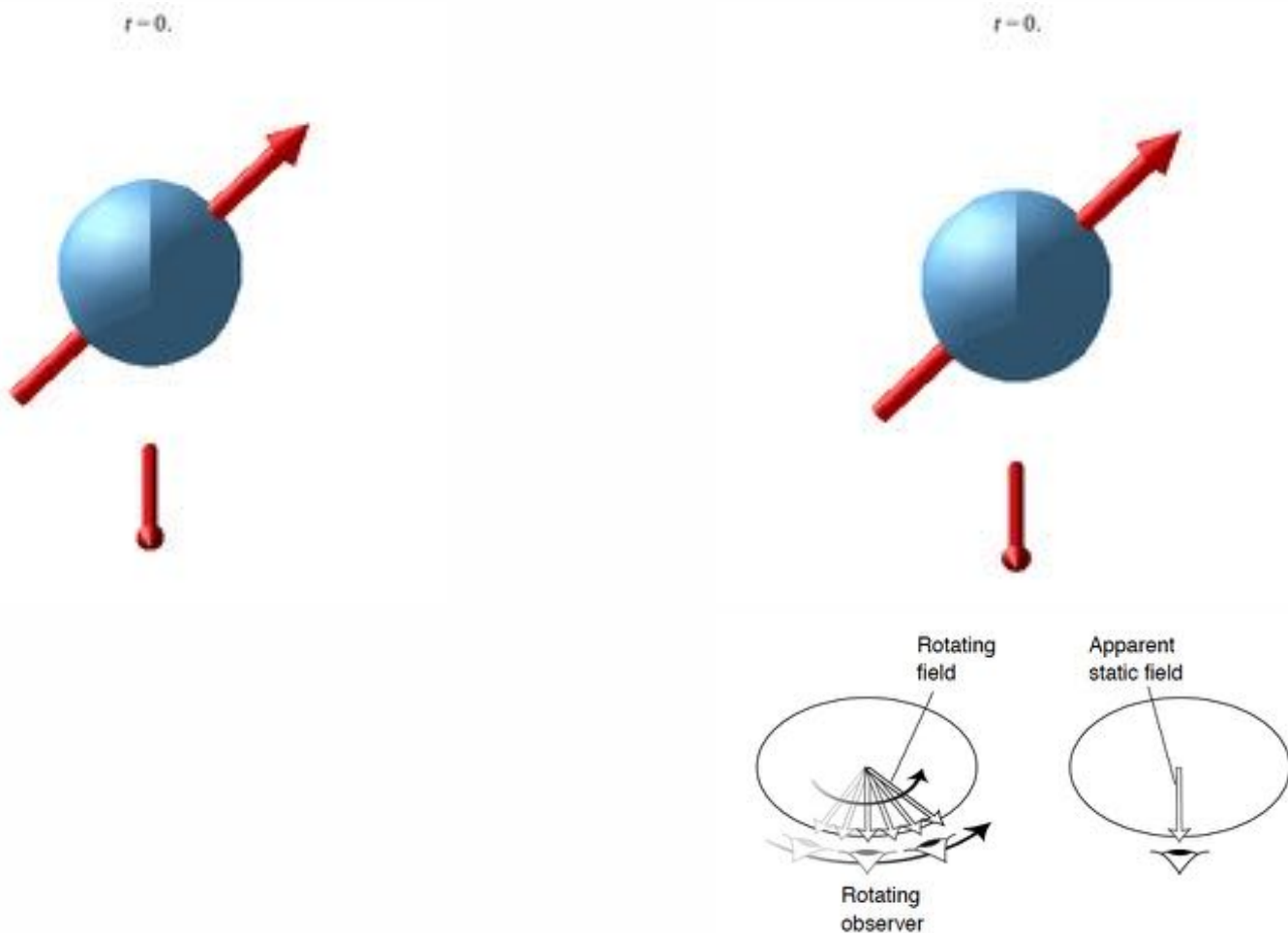
$r=0$ .





# Principe de l'expérience

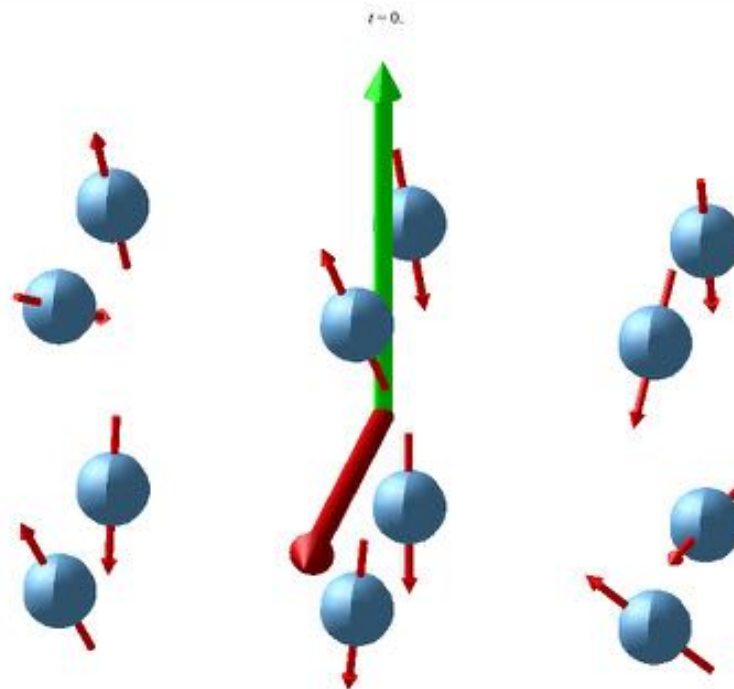
- Champ RF généré à la fréquence de Larmor dans la bobine irradiant l'échantillon





# Pour un ensemble de spins

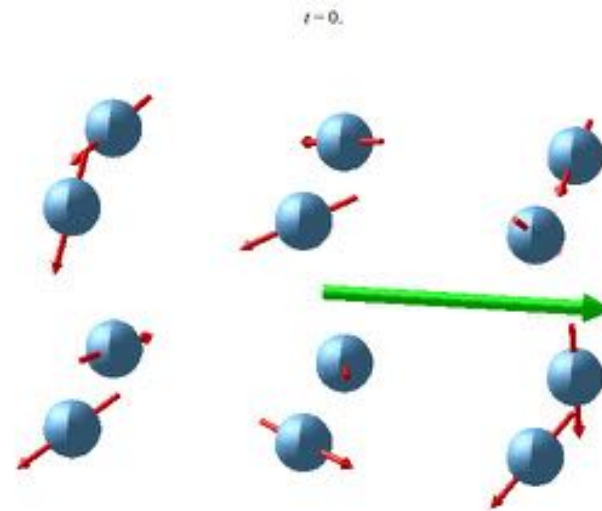
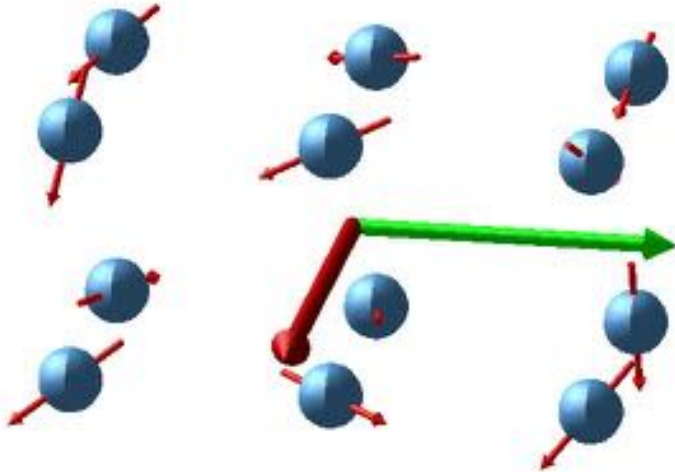
- L'aimantation résultante va précesser autour du champ RF  $B_1$  à la vitesse  $\gamma B_1$





# Pour observer l'aimantation

- Il suffit de stopper le champ  $B_1$  quand l'aimantation arrive dans le plan  $xy$









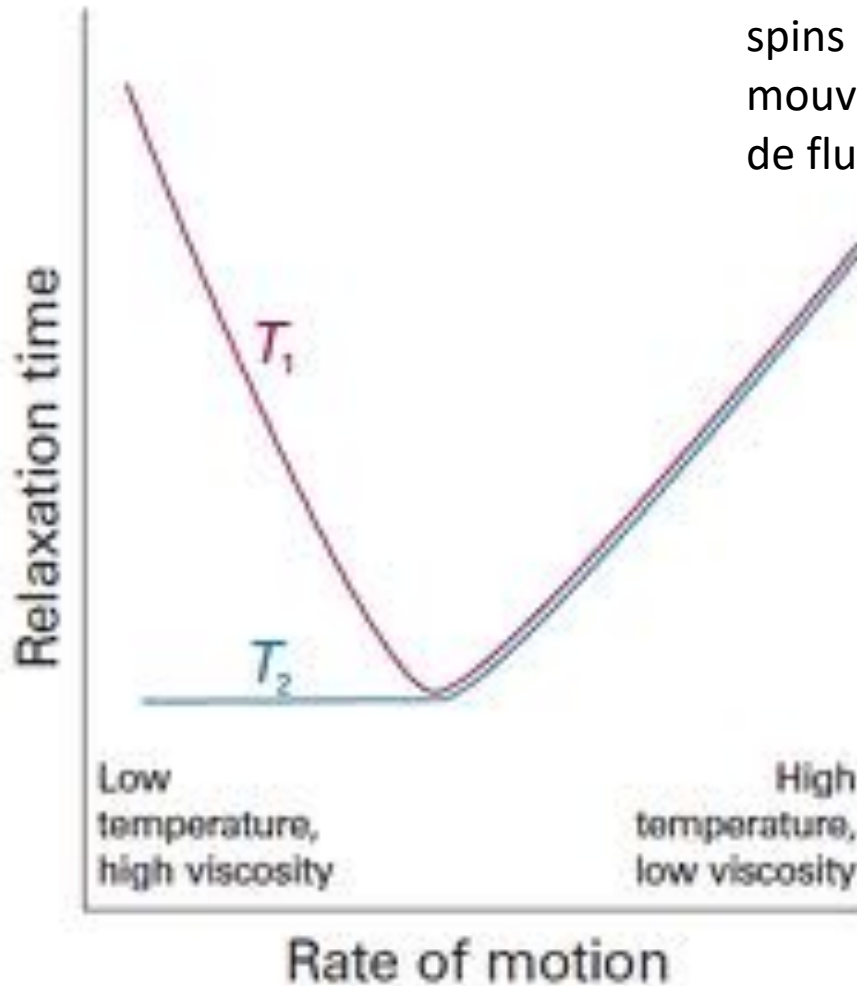
# Limitations

- Il faut que le champ RF puisse pénétrer l'échantillon
- Difficulté = métaux !!!
- Détection limitée à l'épaisseur de peau
- Vitesse de nutation  $\nu_1 \gg$  au temps de relaxation  $T_1$  (longitudinal) et  $T_2$  (dans le plan  $xy$ )
- Cas des composés riches en atomes électrons célibataires (paramagnétiques):  $T_1$  et  $T_2$  courts et détection parfois impossible



# Considération générales sur la relaxation pour les liquides/solides visqueux

Les fluctuations des interactions entre spins (et provenant entre autres des mouvements des atomes) sont à l'origine de fluctuations qui créent la relaxation



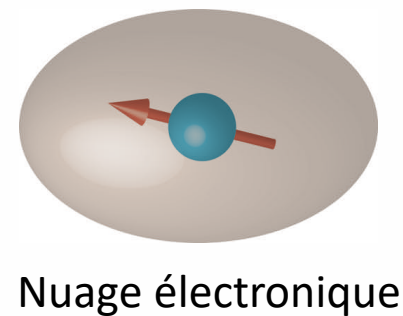
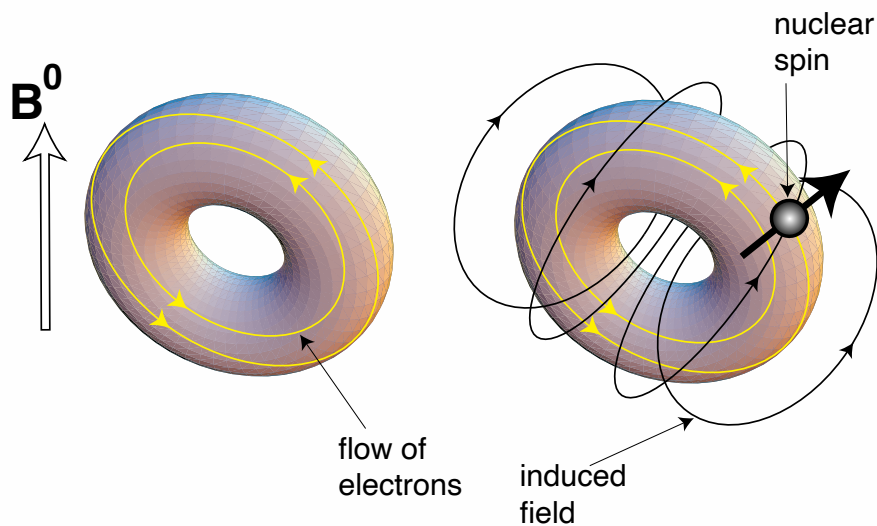


# LA MOBILITÉ ATOMIQUE EN RMN: DÉTECTION ET CARACTÉRISATION



# La position du pic

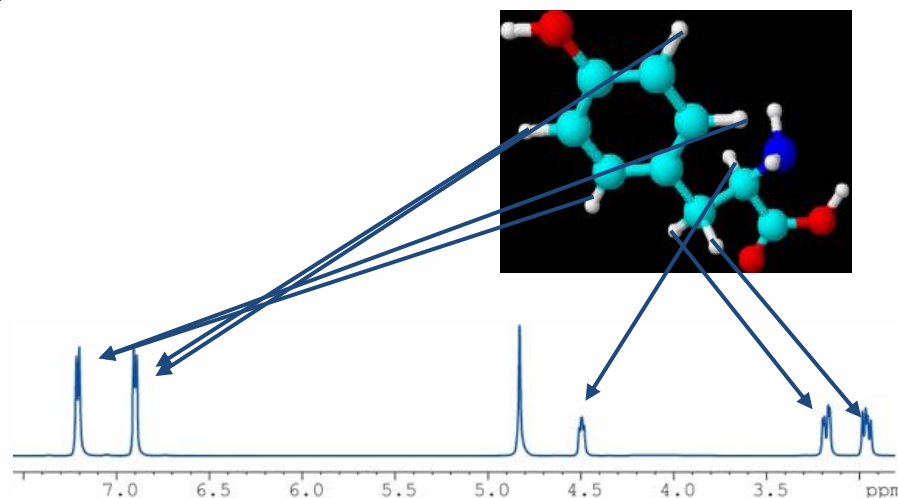
- La fréquence de résonance dépend de l'environnement électronique: déplacement chimique



$$B_j^{loc} = B^0 + B_j^{induced}$$

$$B_j^{induced} = \delta^j \cdot B^0 < 10^{-4} \text{ de } B_0$$

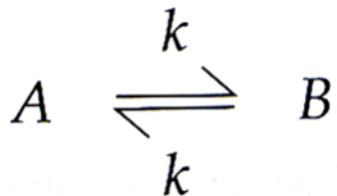
$$\omega_j^0 = -\gamma_j B^0 (1 + \delta_j^{iso}) \quad \delta \text{ exprimé en ppm}$$



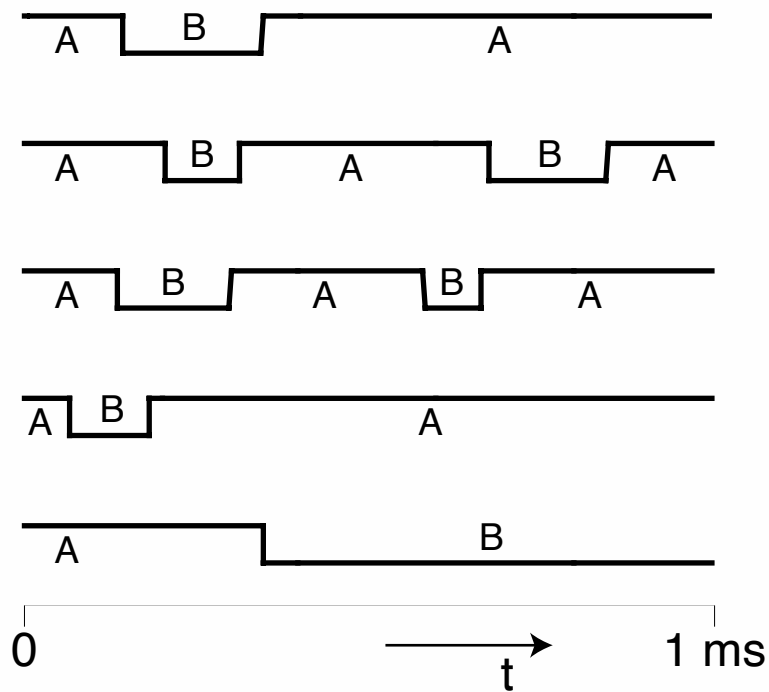




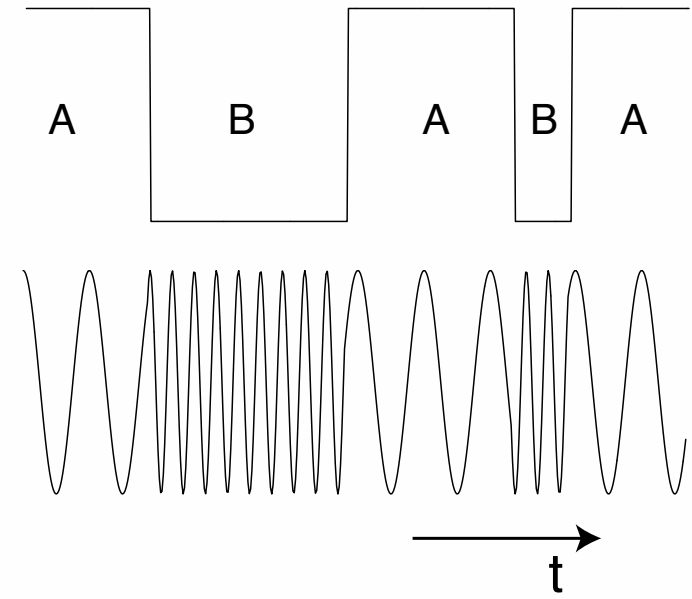
# Echange chimique



Trajectoires individuelles de spins:



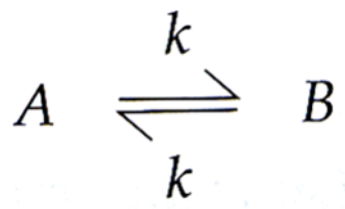
Evolution de la fréquence de résonance



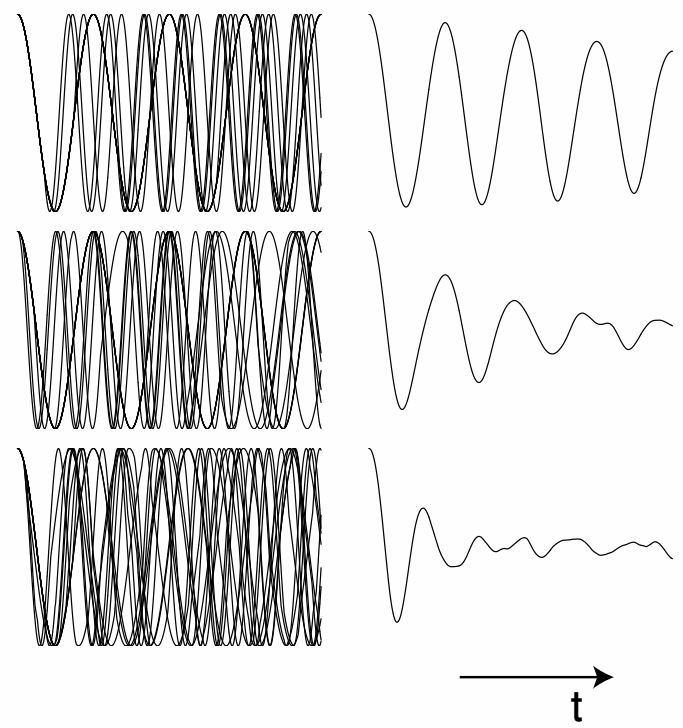


# Echange et spectre 1D

A et B à +1 et -1 kHz



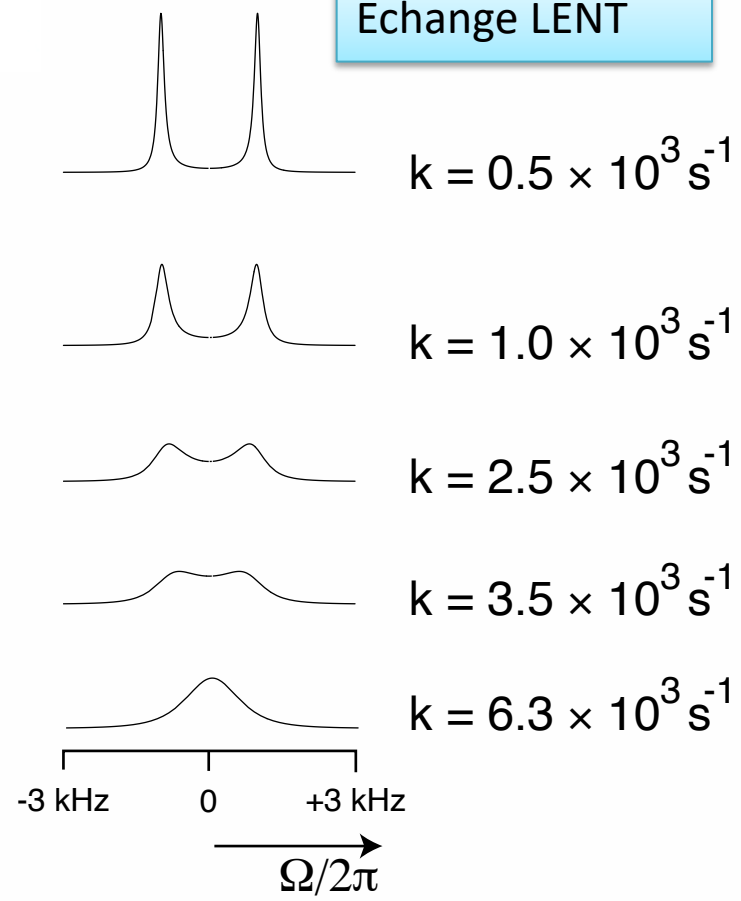
Echange LENT



$k = 0.2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$

$k = 1.0 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$

$k = 6.3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$



$k = 0.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$

$k = 1.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$

$k = 2.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$

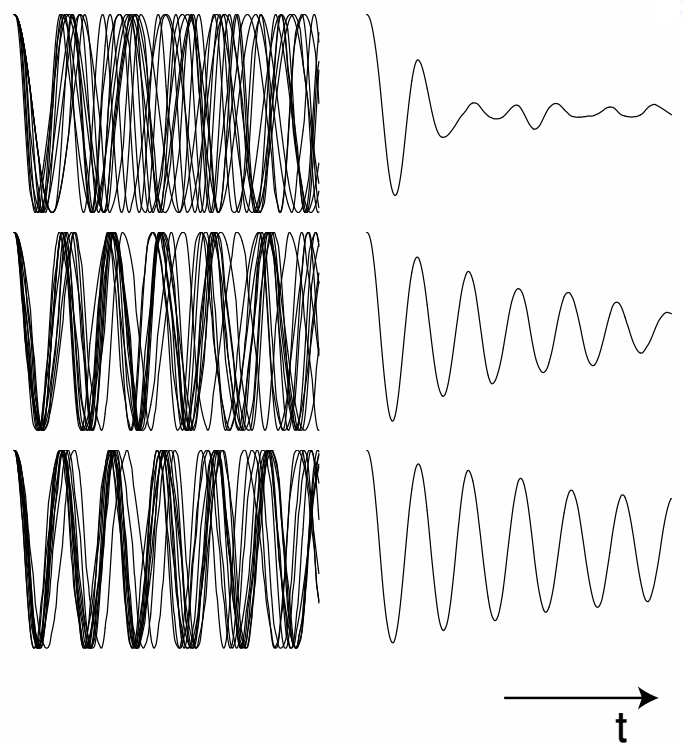
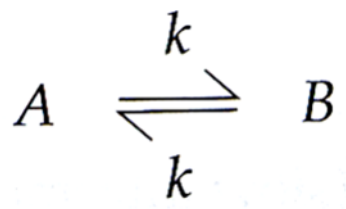
$k = 3.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$

$k = 6.3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$



# Echange et spectre 1D

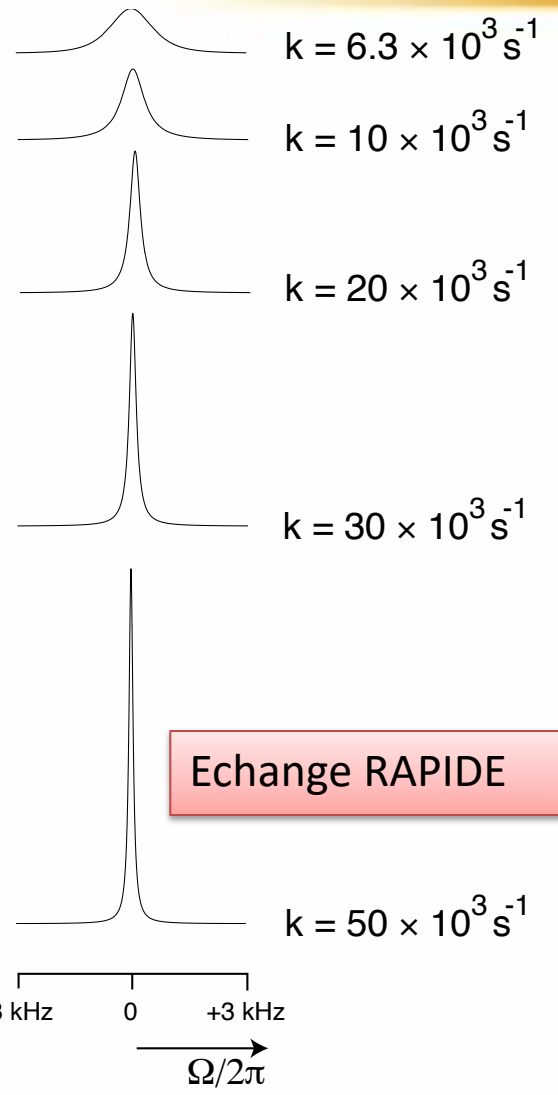
A et B à +1 et -1 kHz



$k = 6.3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$

$k = 20 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$

$k = 50 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$



$k = 6.3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$

$k = 10 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$

$k = 20 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$

$k = 30 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$

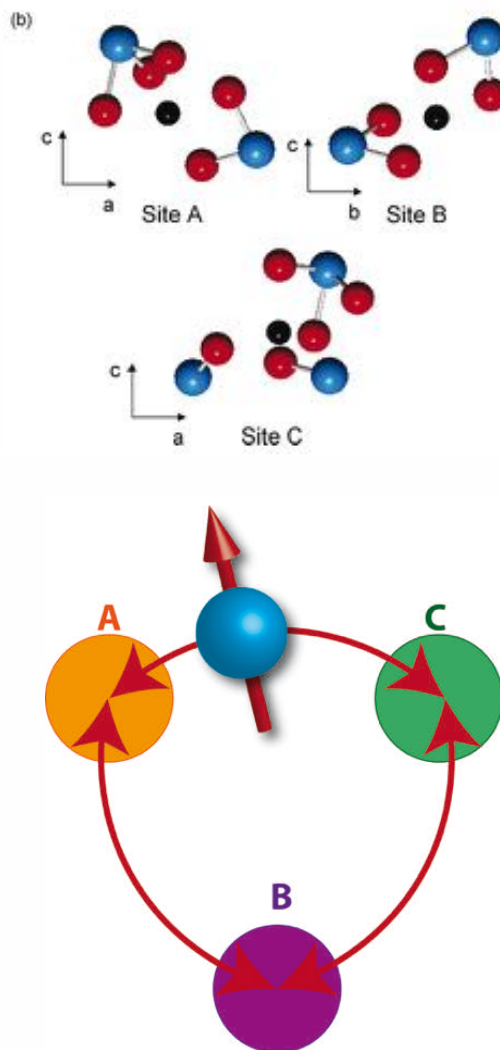
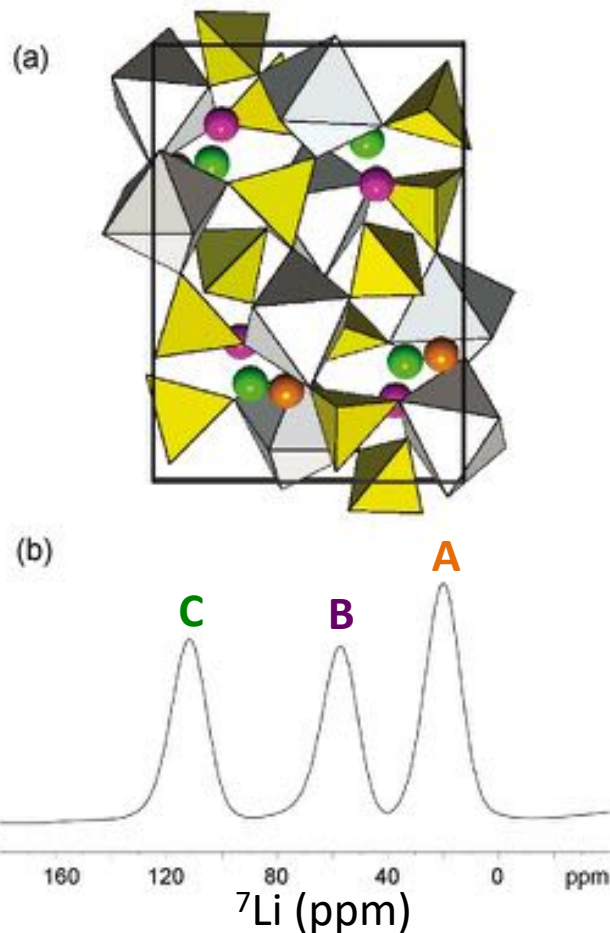
$k = 50 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$

Echange RAPIDE

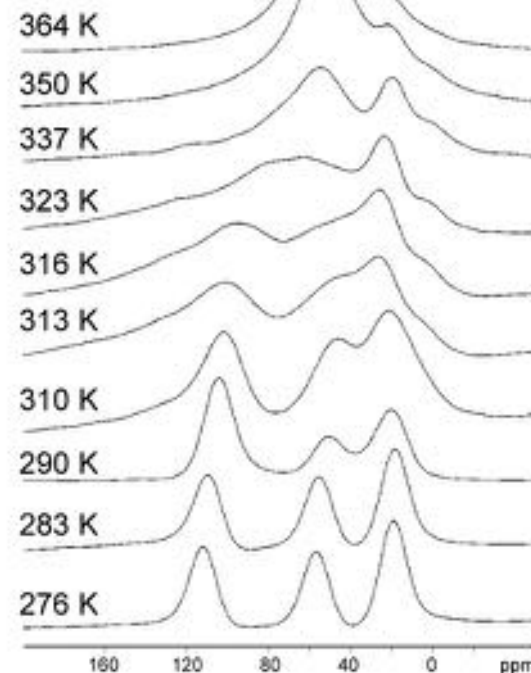
Limite de l'échange rapide:  
 $k > \frac{1}{2}(\text{différence des fréquences de A et B})$

# La RMN et la dynamique des ions à l'échelle microscopique

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$   
Structure type NASICON



Echange rapide:  
Un seul pic à la fréquence moyenne

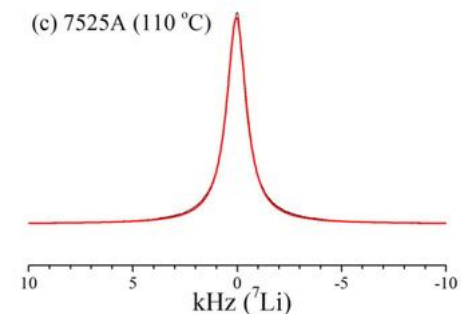
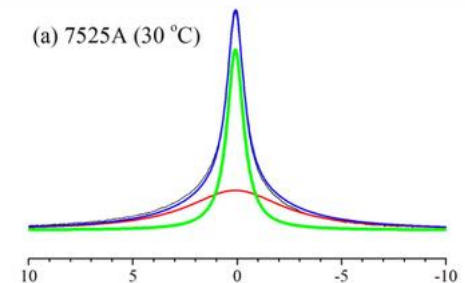


L. S. Cahill, R. P. Chapman, J. F. Britten,  
G.R. Goward  
*J. Phys. Chem. B* 2006, **110**, 7171-7177



# Conséquences

- La mobilité d'un atome implique:
- Un pic fin en RMN au moins à haute température
- Possibilité de distinguer atomes mobiles/non mobiles
- Attention: Formes de raies des noyaux quadripolaires ( $s > 1/2$ ) = relaxation multi-exponentielle  
= **1 site** mais **2 Lorentziennes**  
(1 large + 1 fine) pour  $^{23}\text{Na}$  ou  $^7\text{Li}$



Amorphous  $\text{Li}_3\text{PS}_4$

K. Hayamizu et al. / Solid State Ionics 285 (2016) 51–58

Polymers:

Huynh, T. V et al. J. Chem. Phys. 2017, 147 (13), 134902–134909.





# Conséquences

- Si on voit plusieurs pics proches:
- Nécessairement les atomes ne peuvent pas passer de l'un à l'autre plus vite que la moitié de leur distance en fréquence...
- Sinon on ne verrait qu'un seul pic!

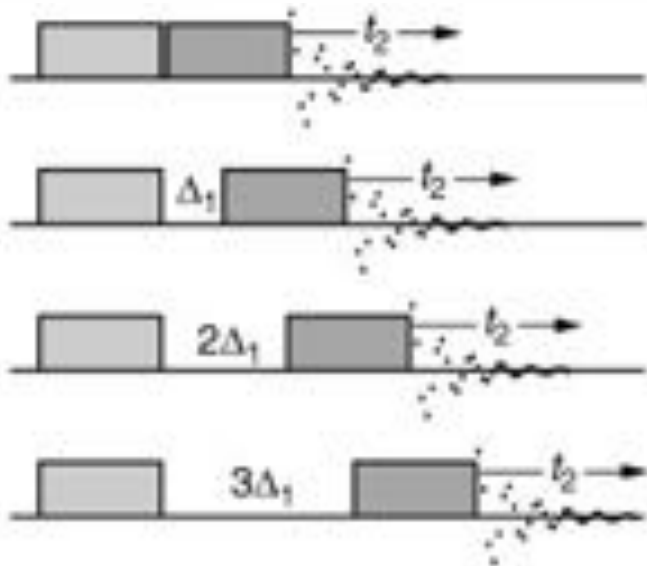
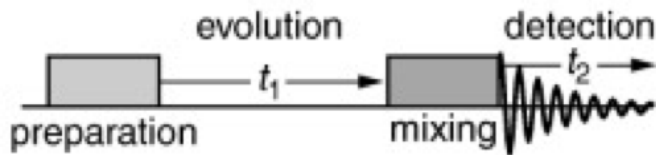


# COMMENT DÉTECTER LA MOBILITÉ LENTE ?

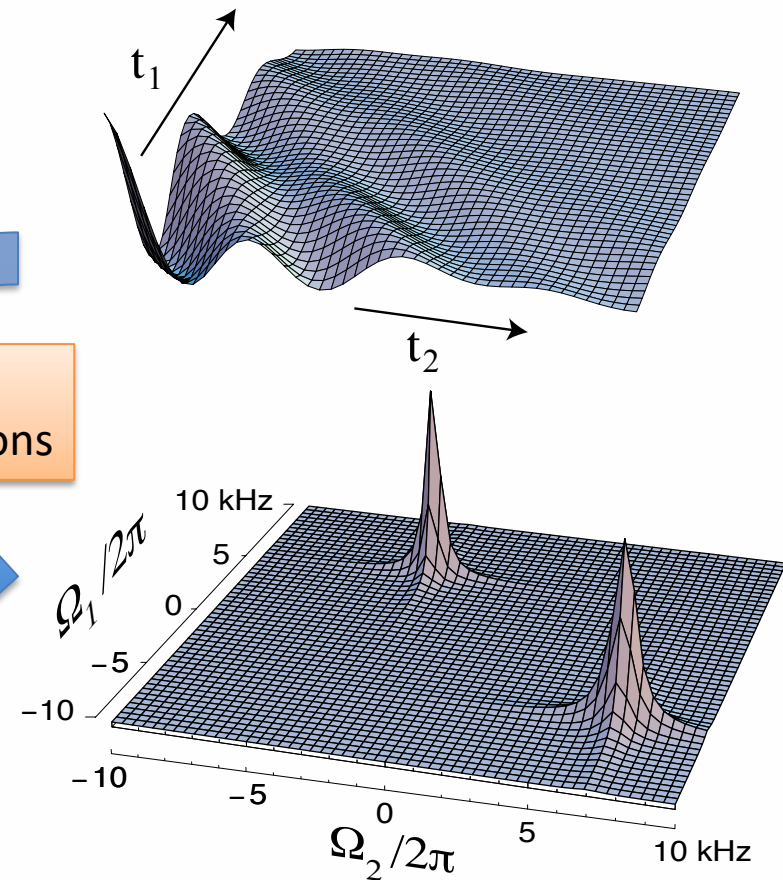


# Echange lent et RMN multidimensionnelle

- La RMN permet de corrélérer le signal d'un site avec celui d'un autre lors d'expériences bi-dimensionnelles

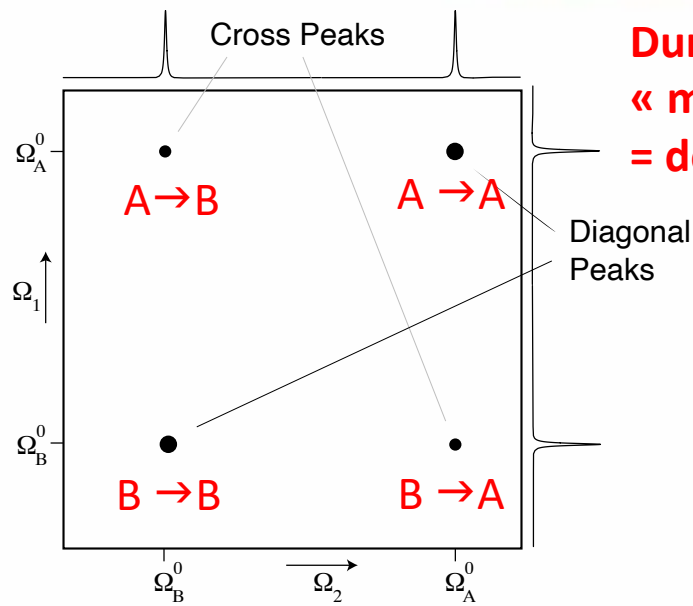
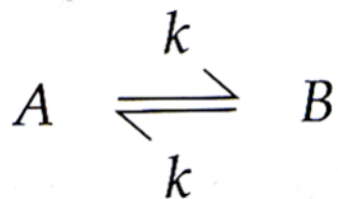
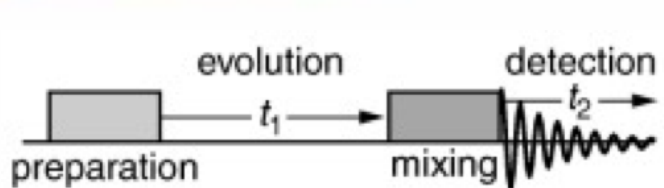


FT dans les 2 dimensions





# Echange lent, détection 2D

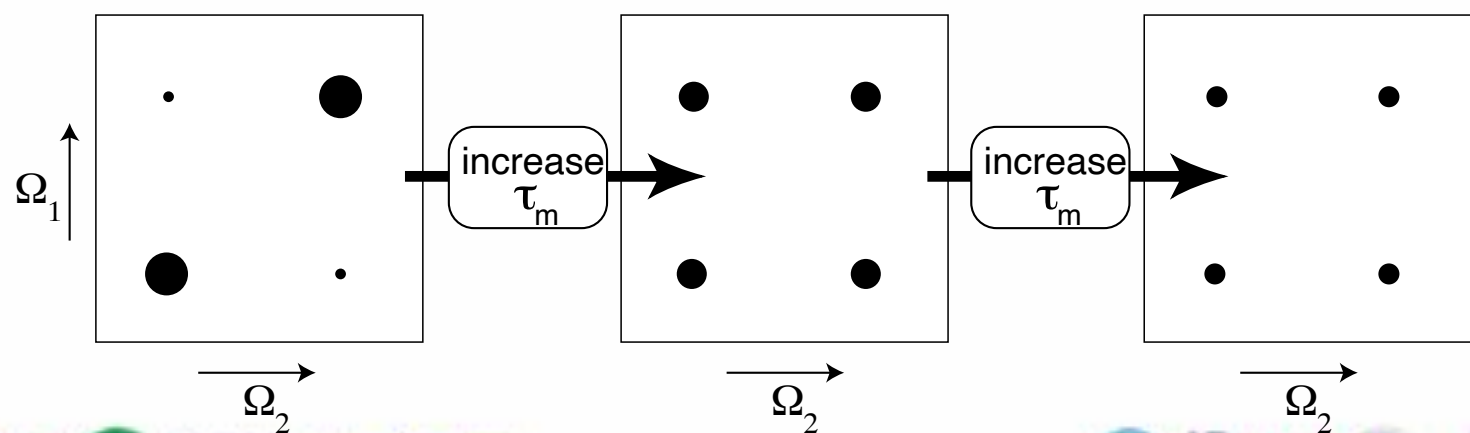


Durant le « mixing » = délai  $\tau_m$

$k\tau_m \ll 1$

$k\tau_m \sim 2$

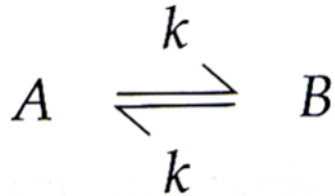
$k\tau_m > 2$



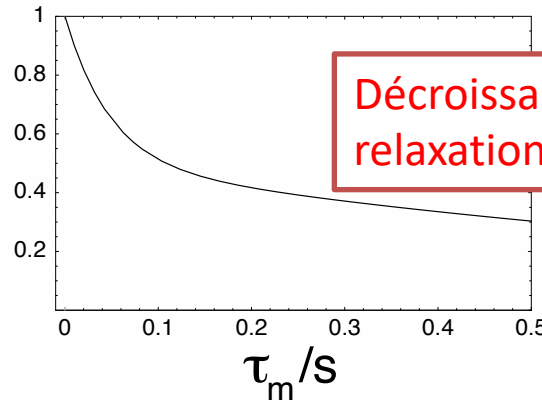


# Echange lent

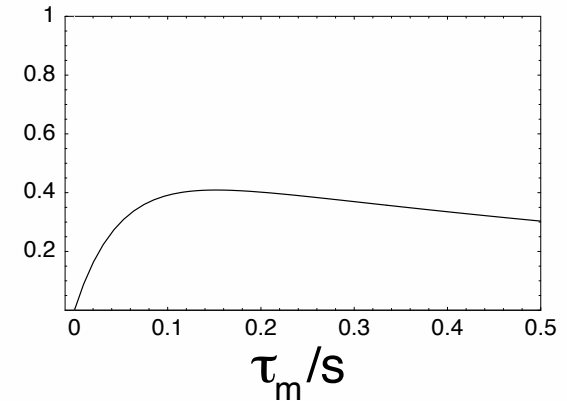
- Intensités des pics



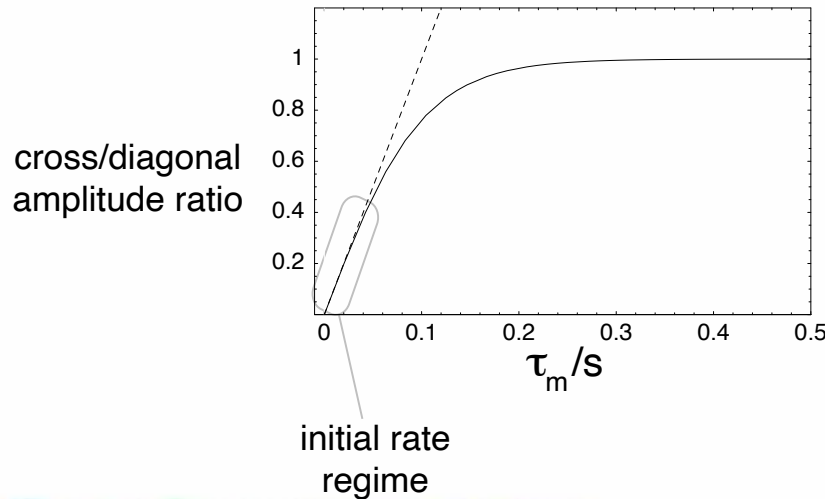
diagonal peak  
amplitudes



cross peak  
amplitudes



- Détermination de k la constante de vitesse



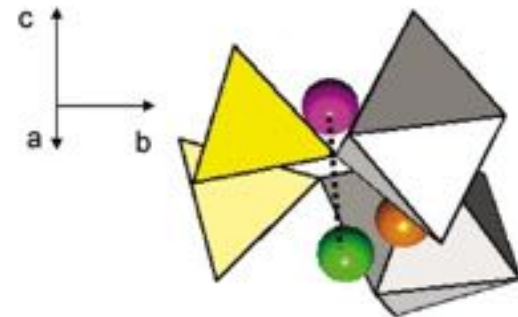
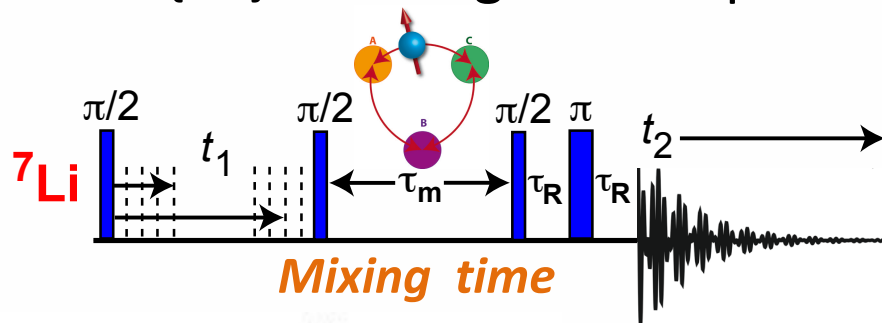
$$\frac{a_{\text{cross}}}{a_{\text{diag}}}(\tau_m) = \frac{\sinh(k\tau_m)}{\cosh(k\tau_m)} = \tanh k\tau_m$$



# Spectroscopie 2D d'échange

## 2D $^7\text{Li}\{^7\text{Li}\}$ EXchange NMR Spectroscopy (EXSY)

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$   
Structure type NASICON



$\tau_m = 1 \mu\text{s}$

$\tau_m = 500 \mu\text{s}$

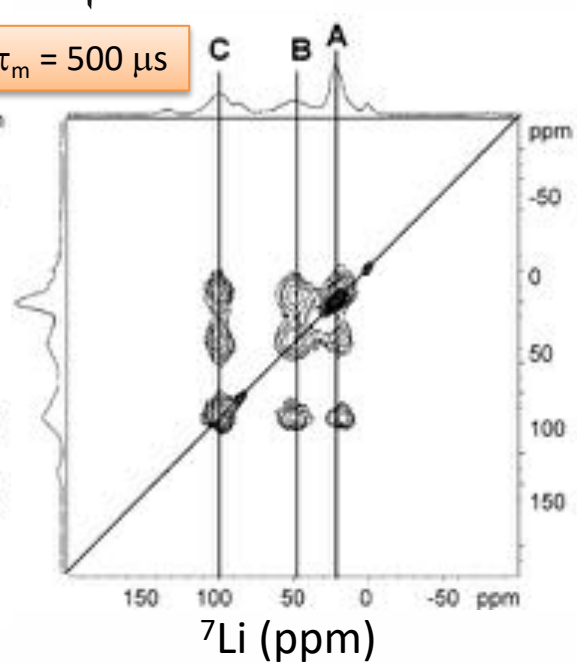
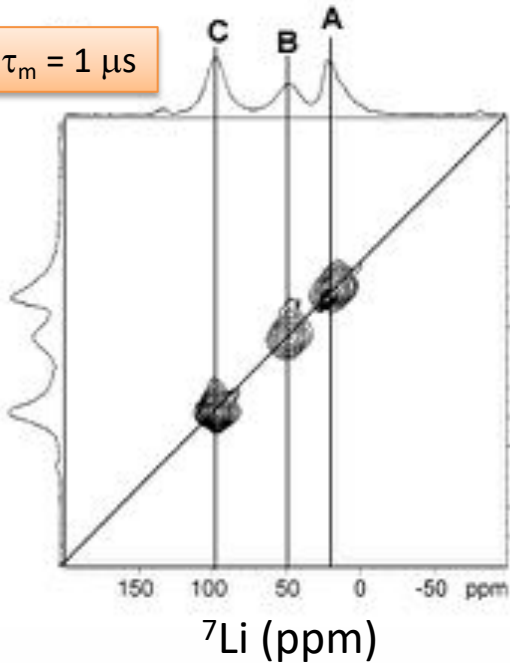


TABLE 3: Summary of Activation Energies for Li Ion Hopping between Sites in  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , Correlated to the Distances between the Two Sites and the Size of the Li-O Bottleneck within the Channel for Conduction

	activation energy (eV)	interatomic distances (Å)	Li-O bottleneck (Å)
AB	$0.73 \pm 0.01$	3.08(3)	1.55
AC	$0.79 \pm 0.01$	3.28(3)	1.44
BC	$0.83 \pm 0.01$	3.43(3)	0.75





# Echange lent

- Echange entre sites/phases de déplacements chimiques distincts ou dans le cas de pics larges Gaussiens (pas d'échange = diagonale fine, tache ronde = échange entre sites)
- Détection de mouvements **lents**
- Limité par  $T_1$ ...
- En compétition avec la diffusion de spin dans le cas de noyaux abondants et fortement couplés ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^7\text{Li}$ ...) = pics croisés sans mobilité entre sites

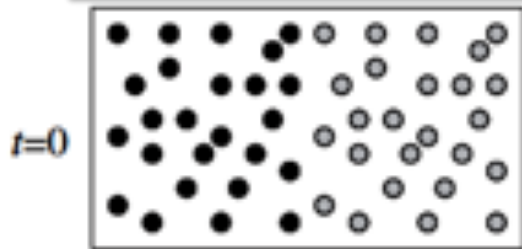


# GRADIENTS DE CHAMP MAGNÉTIQUE ET DIFFUSION

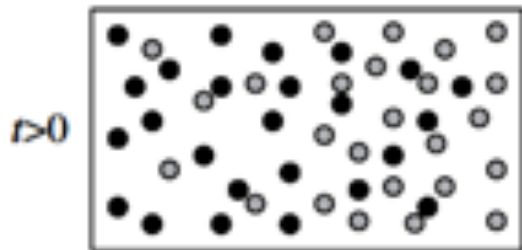


# Préambule: La diffusion

Diffusion (hors équilibre)

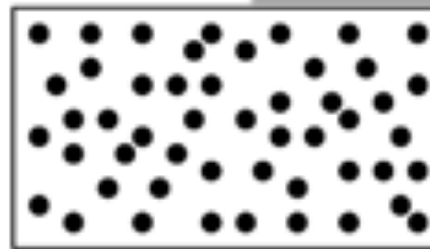


A B

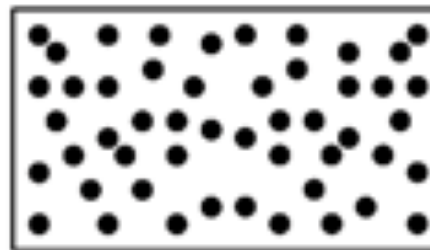


Concentration of A changes!

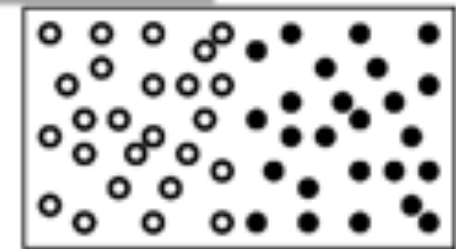
Auto-diffusion (à l'équilibre)



A is everywhere.

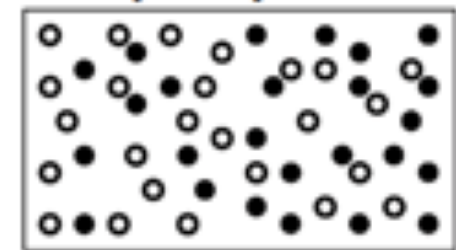


No change in concentration!



A\* A

A is partially labelled.



Concentration of labelled A\* particles changes!

Coefficient d'auto-diffusion :  $D$  en  $m^2/s$

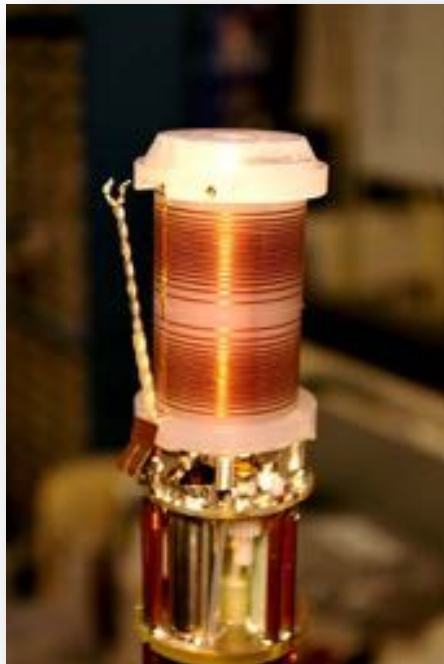
Distance parcourue (libre parcours moyen pendant  $\Delta$ ) =  $(2, 4 \text{ ou } 6D\Delta)^{1/2}$

Pour la RMN: liquides/solides :  $D > 10^{-16} m^2/s$  (pour  $H_2O = 2.3 \cdot 10^{-9} m^2/s$ )

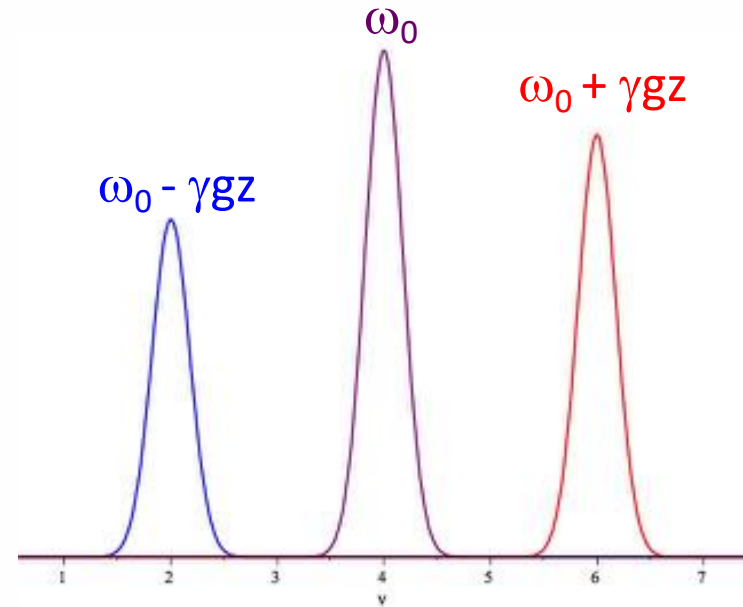
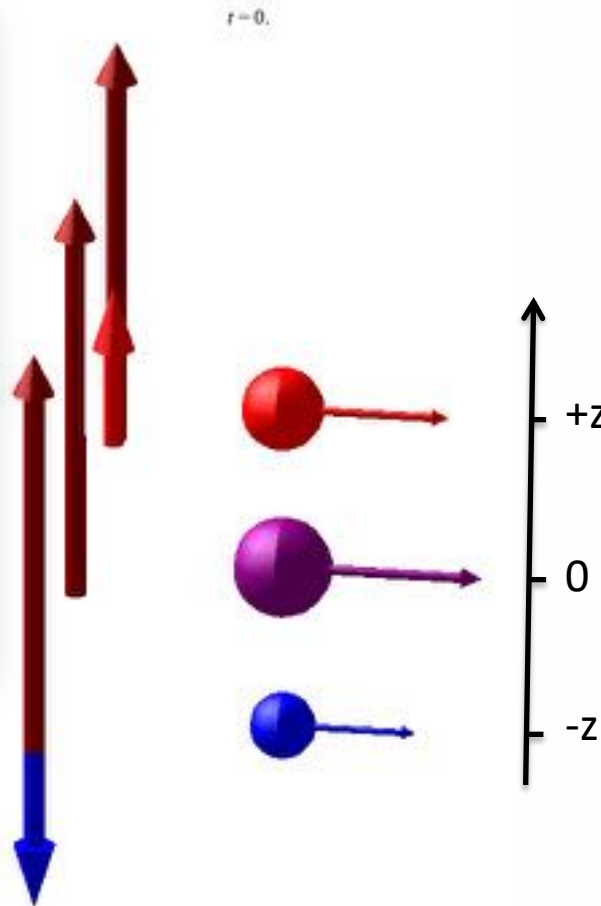


# Un outil: Les gradients de champs magnétiques

Rôle des gradients de champs magnétiques: **encoder la position des spins dans leur fréquence de résonance ou leur décalage de phase**



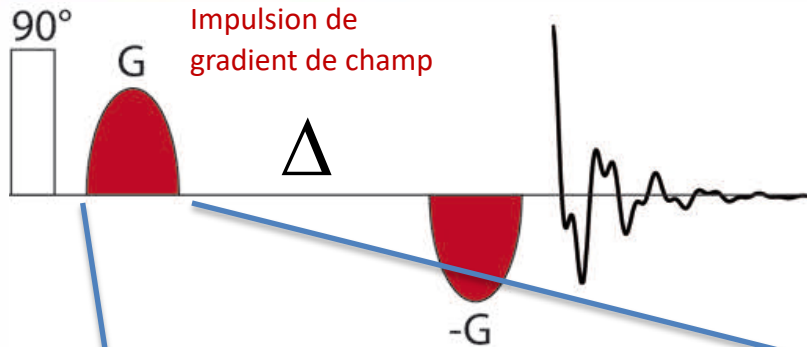
Bobine de gradient « anti-Helmholtz »  
© University of Colorado at Boulder



Spectre ou image 1D de la densité de spins



# Diffusion et gradient de champ ?



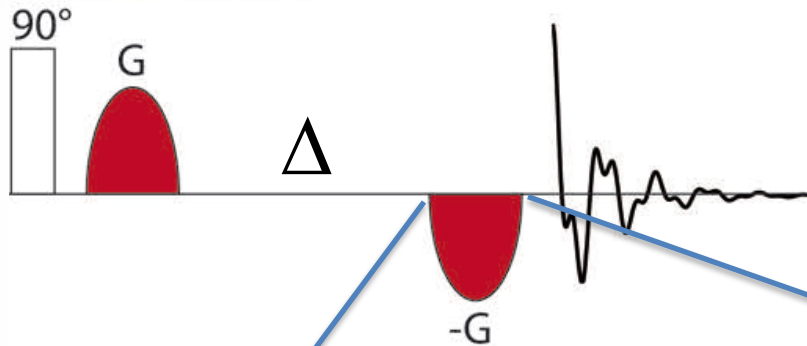
L'application d'une impulsion de gradient de champ va introduire un **déphasage de l'aimantation** en fonction de la position dans l'espace (avec une période de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ )







# Diffusion et gradient de champ ?



L'application d'une impulsion de gradient de champ de signe opposé permet de **refocaliser l'aimantation** et de générer un **écho de gradient**

Impossible de retrouver le même signal si les atomes ont bougé !

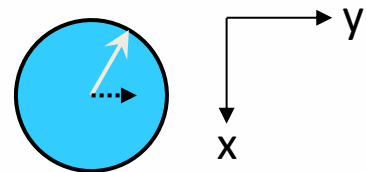
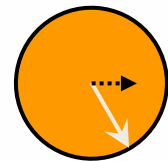
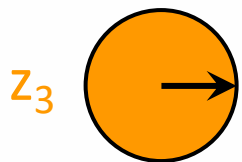
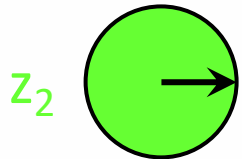
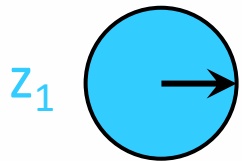
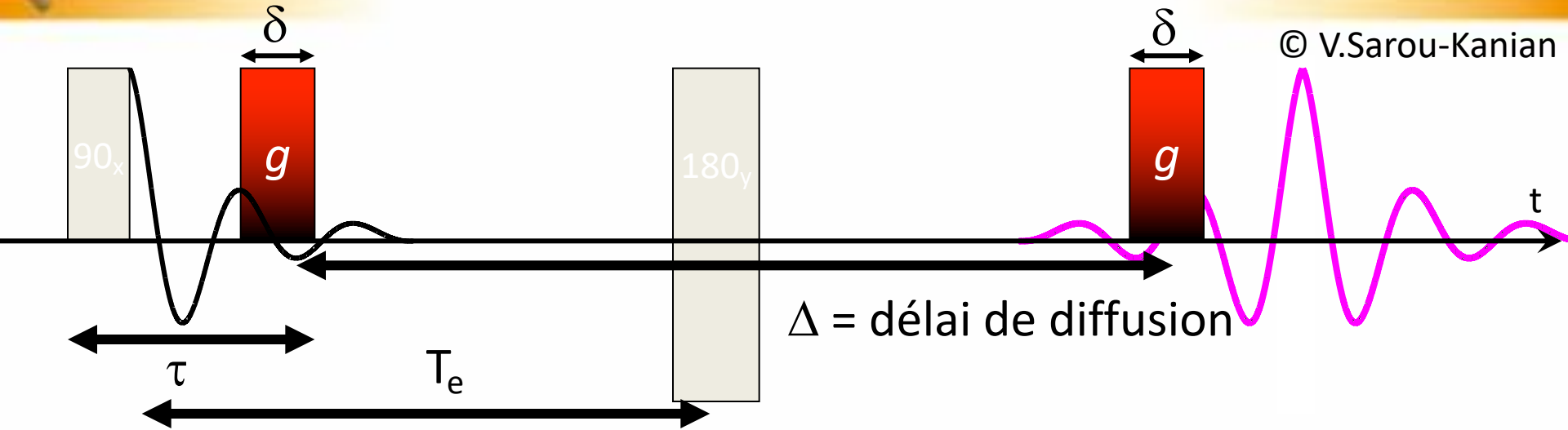






# Exemple de l'expérience d'écho simple

© V.Sarou-Kanian





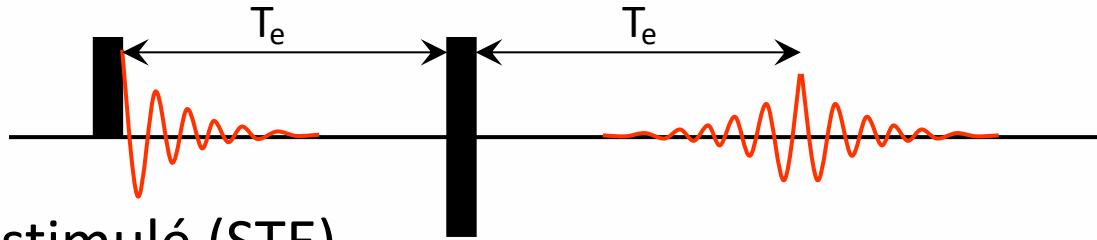
# Conséquences

- L'atténuation du signal d'écho a lieu *si les atomes se déplacent* sur une distance  $\approx$  pas de l'hélice des phases soit environ 1-10  $\mu\text{m}$ .
- Mesures limitée par la relaxation:
- $T_2$  doit être  $>$  au temps d'application des gradients  
En pratique au moins quelques millisecondes.
- $T_1 >$  au délai de diffusion  
En pratique quelques dizaines ou centaines de ms



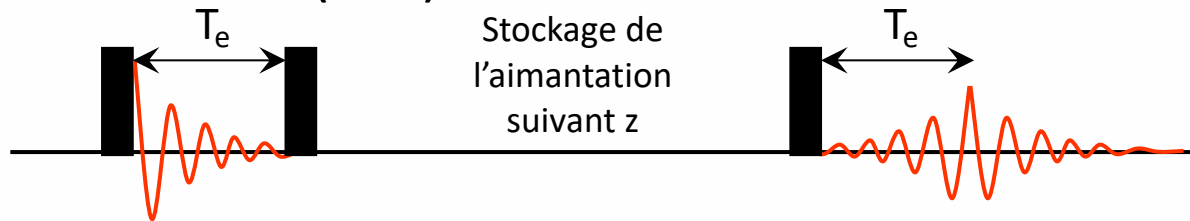
# Les échos en RMN

- Echo de spin (ou de Hahn)



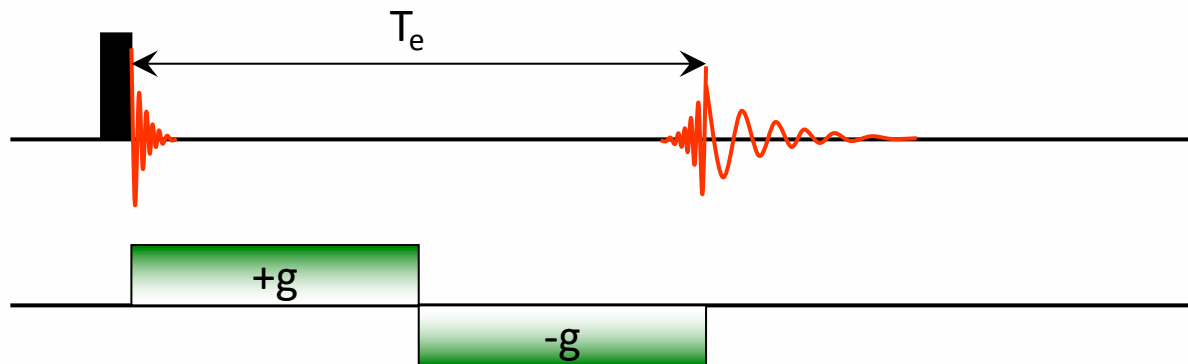
Evolution en  $T_2$

- Echo stimulé (STE)



Evolution en  $T_1$   
( $T_e \ll T_1$ )

- Echo de gradient



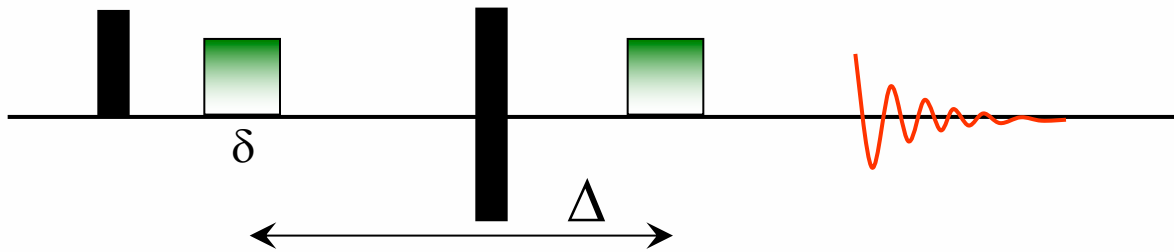
Evolution en  $T_2$   
Pas de refocalisation du déplacement chimique  
Pour un spectre avec 1 pic



# Séquences pour la diffusion

© V.Sarou-Kanian

- PFG-SE (Stejskal and Tanner, J. Chem. Phys. 42, 1968)**

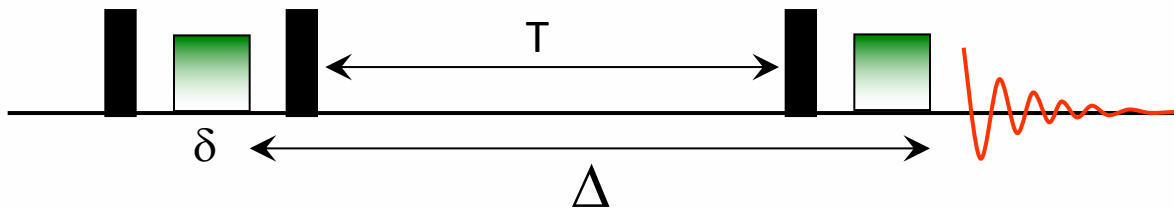


$g$  = intensité du gradient en G/cm ou T/m

$\delta$  = durée de l'impulsion de gradient

$$S(2\tau) = S(0) \cdot \exp(-2\tau/T_2) \cdot \exp(-\gamma^2 D g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3))$$

- PFG-STE (Tanner, J. Chem. Phys. 52, 1970)**



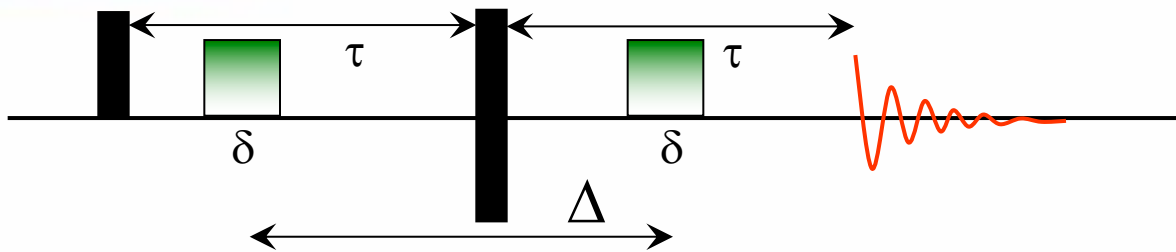
$\Delta$  = délai de diffusion

$\gamma$  = rapport gyromagnétique du spin

$$S(T + 2\tau) = S(0)/2 \cdot \exp(-2\tau/T_2 - T/T_1) \cdot \exp(-\gamma^2 D g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3))$$

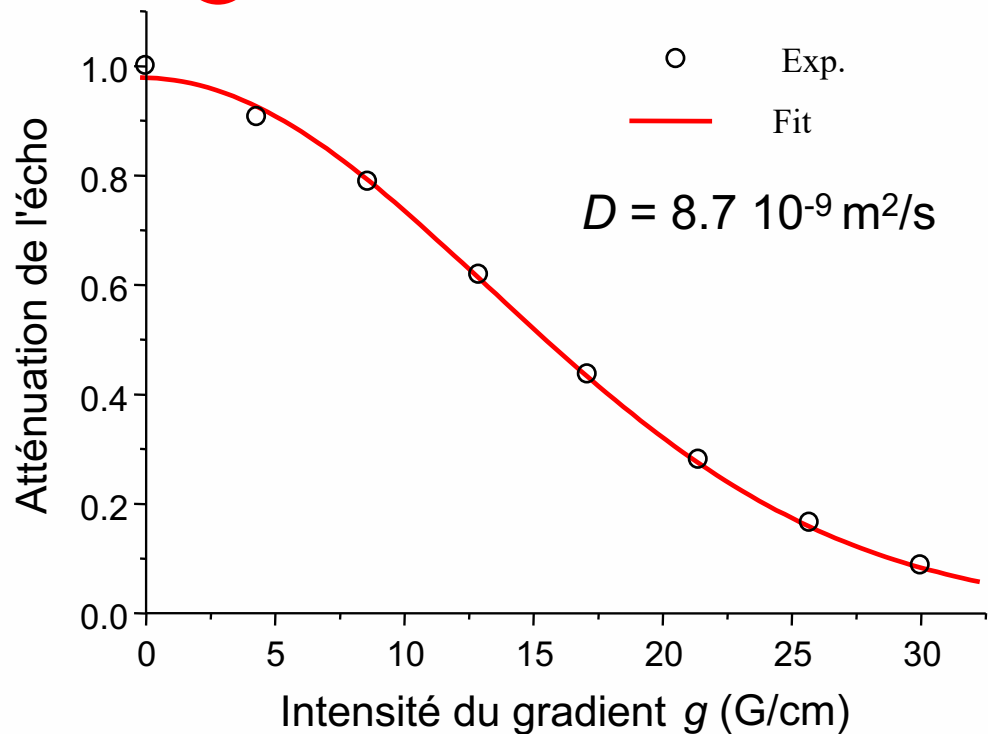


# Mesures des coefficients d'auto-diffusion



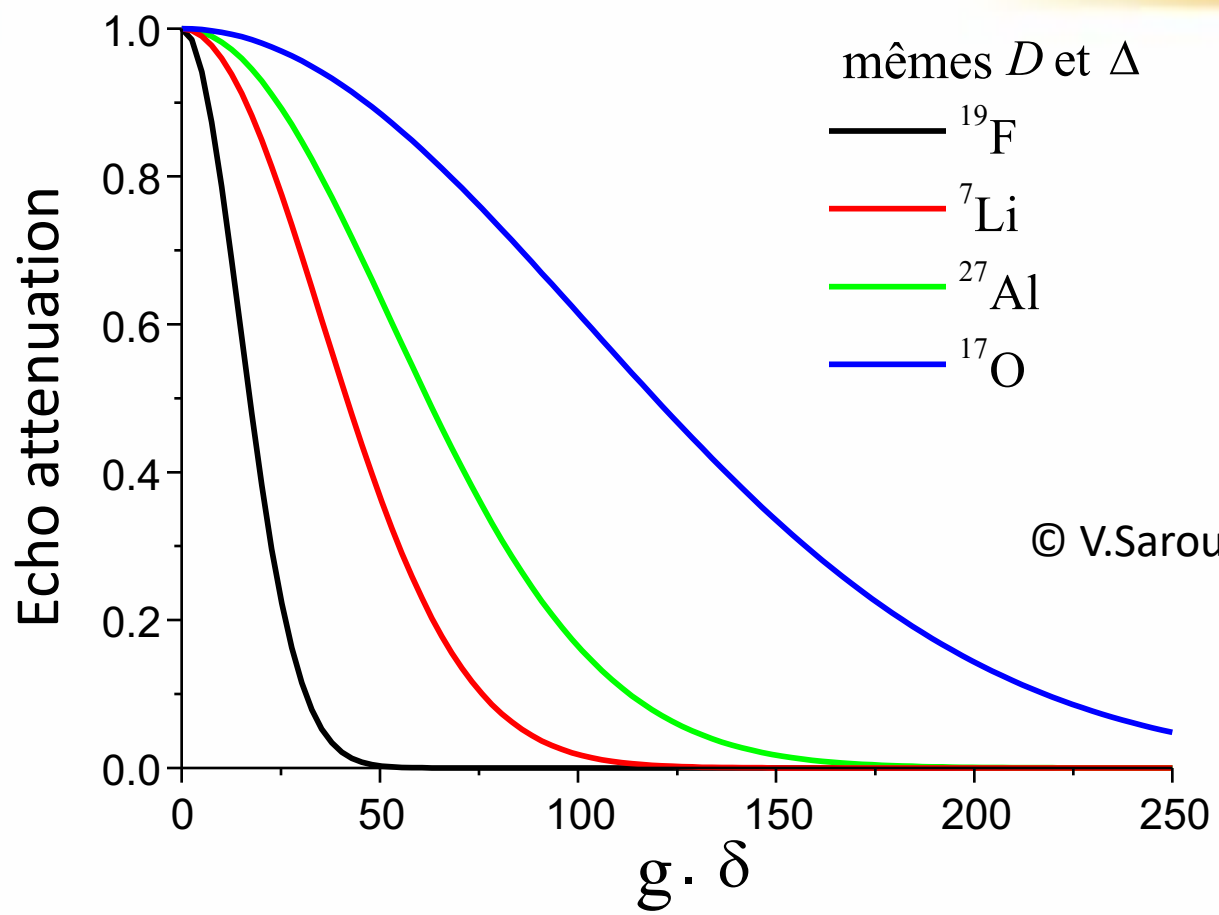
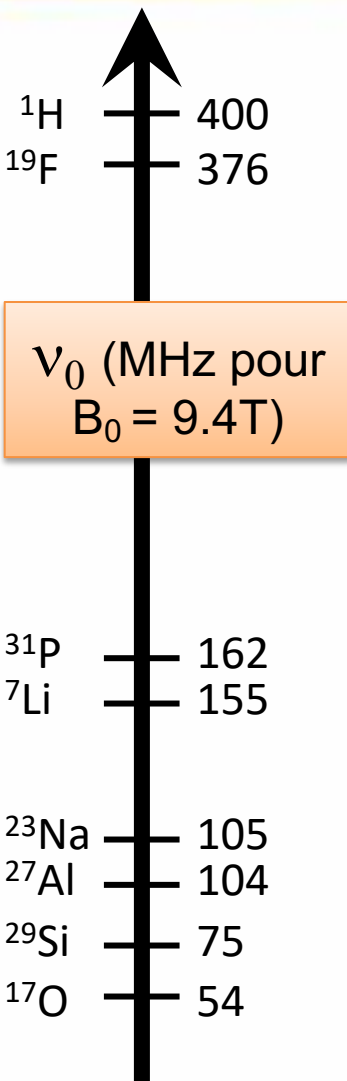
$$S(2\tau) = S(0) \cdot \exp(-2\tau/T_2) \cdot \exp(-\gamma^2 D g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3))$$

- ✓  $\Delta$  est constant (pas d'effet de la relaxation), on fait varier  $g$
- ✓  $D$  obtenu par minimisation numérique
- ✓ Avoir suffisamment de points
- ✓ Obtenir une atténuation suffisante pour le gradient le plus fort





# Importance de $\gamma \cdot g \cdot \delta$



© V.Sarou-Kanian

Attention :

- Abondance naturelle ( $^{29}\text{Si}=4.7\%$ ,  $^{17}\text{O}=0.04\%$ )
- Relaxation:  $T_{1,2}$





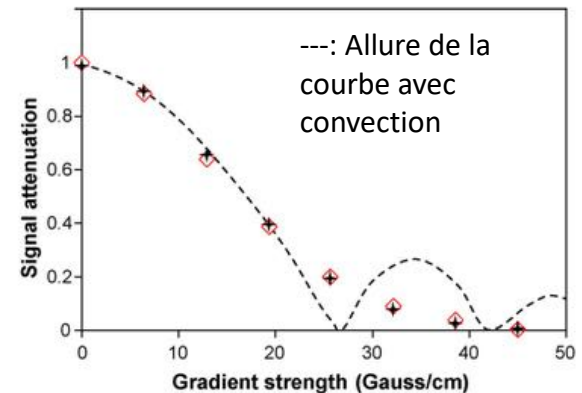
# Diffusion/non-diffusion

- L'atténuation du signal n'a lieu que pour les atomes ayant diffusé.
- Ceux qui ne diffusent pas = signal non atténué
- Courbe de diffusion plate
- Possibilité de distinguer ceux qui diffusent/ceux qui ne diffusent pas à l'échelle de 1-10  $\mu\text{m}$



# Autres problèmes

- Convection: dans le cas d'échantillon peu visqueux/avec gradients de température
- Test: allure de la courbe, mesure de  $D$  avec différents  $\Delta$  et diminution de  $D$  avec  $\Delta$
- Deux solutions:
  - 1) Bloquer physiquement la convection (capillaires, autre solide inerte...)
  - 2) Séquence RMN « anti-convection »



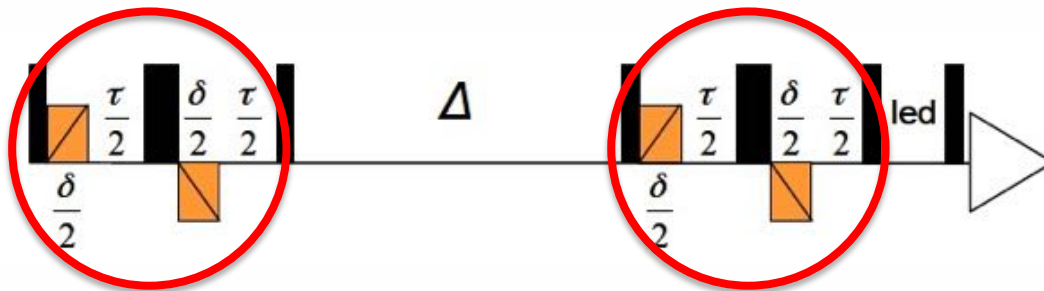
A.-L. Rollet et al. / C. R. Chimie 13 (2010) 399–404  
G.H. Sørland, J.G. Seland, J. Krane, H.W. Anthonsen, J. Magn. Reson. 142 (2000) 323.

A.Jerschow et al., J. Magn. Reson. **125**, 372–375 (1997)



# Gradients internes

- Dans le cas d'échantillons « hétérogènes » à l'échelle microscopique, on observe des gradients de champ interne qui se superposent aux gradients appliqués
- Solutions : gradients « bipolaires » permettant de refocaliser les gradients internes avec un écho de Hahn





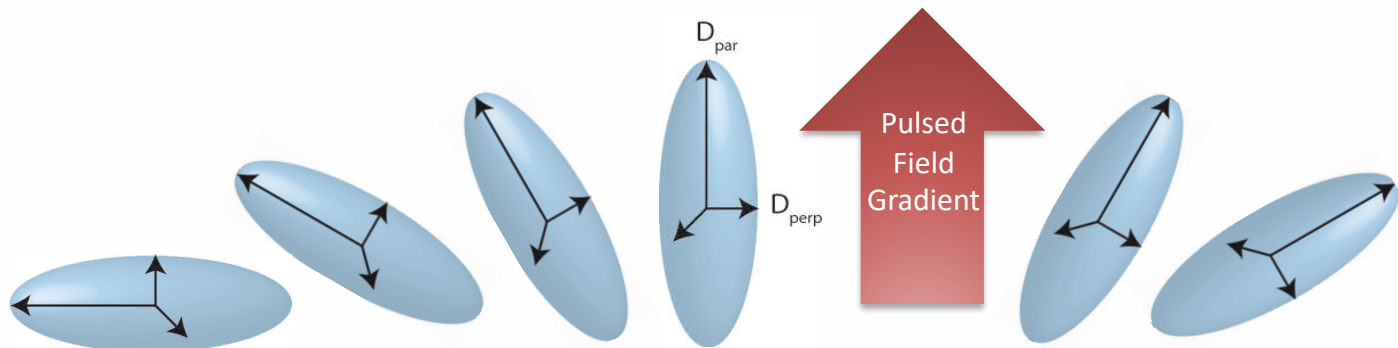
# Diffusion anisotrope

Cas isotrope

$$\Psi(\delta g, \Delta) = \frac{M(\delta g, \Delta)}{M(\delta g = 0, \Delta)} = \exp\left[-(\gamma \delta g)^2 \frac{1}{2} \langle z^2(\Delta) \rangle\right]$$

E.O. Stejskal, J.E. Tanner  
*J. Chem. Phys.* **42**, 288 (1965)

Cas anisotrope:  
 Symétrie cylindrique  
 Et échantillon  
 poudreux/polycristallins  
 /multidomaines...

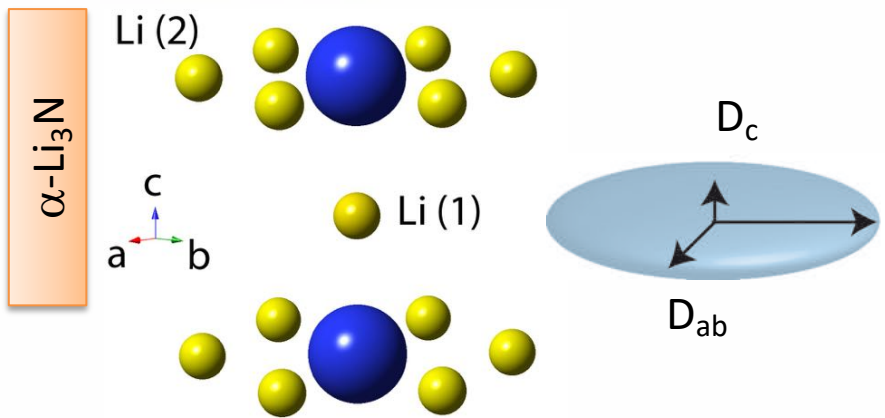


$$\Psi(\delta g, \Delta) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \exp\{- (\gamma \delta g)^2 \Delta (D_{\text{par}} \cos^2 \Theta + D_{\text{perp}} \sin^2 \Theta)\} \sin \Theta \, d\Theta$$

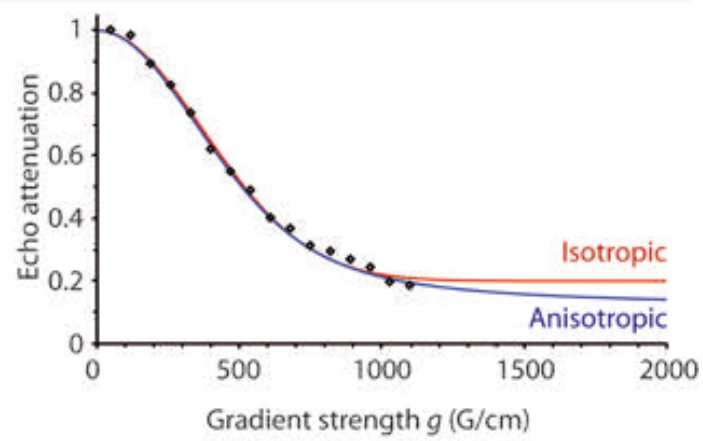
Water diffusion in mesoporous anisotropic solid  
 F. Stallmach, J. Kärger, C. Krause, M. Jeschke, U. Oberhagemann  
*J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9237-9242, **2000**



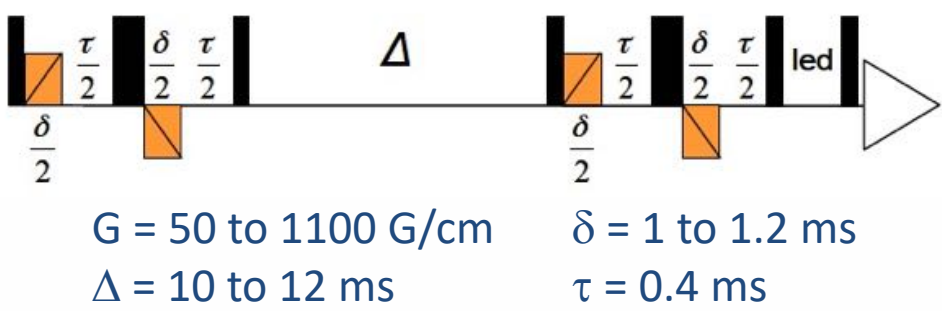
# Diffusion anisotrope dans le nitrure de lithium



Isotrope +  $\psi_0$  or anisotrope +  $\psi_0$  ?



Echo stimulé + gradients bipolaires  
Délai led = eddy currents



DRX : 90% Li<sub>3</sub>N - 10% of Li<sub>2</sub>O

$T = 431^\circ\text{C}$   
 $D_{ab} = 3.0 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$   
 $D_c = 0$   
% Li non diffusant:  
 $\Psi_0 = 12\%$

OU  
 $D = 2.0 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$   
 $\Psi_0 = 20\%$



M. Gobet



Z. Wang



V. Sarou-Kanian

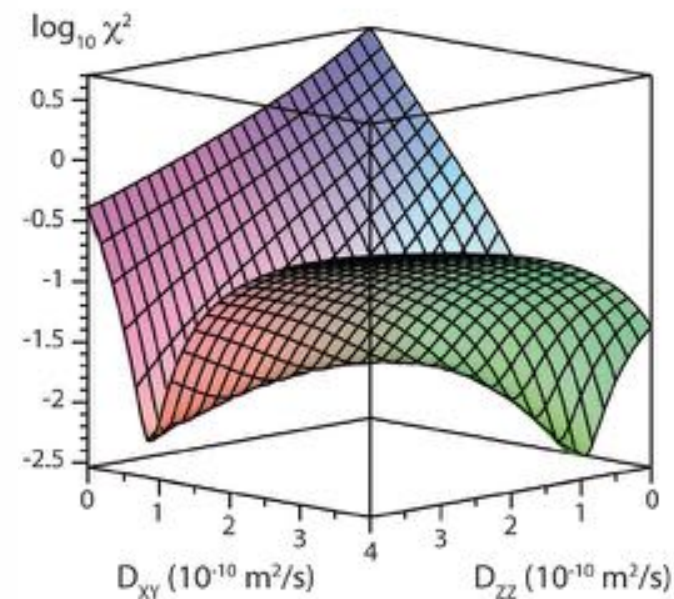
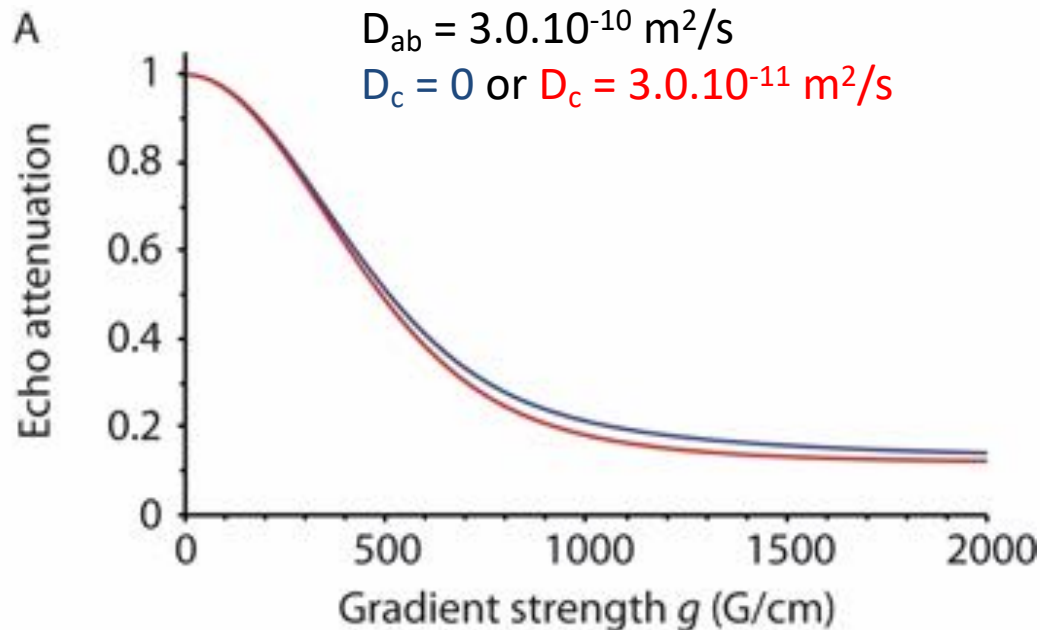




# Diffusion anisotrope dans le nitrure de lithium

Pas de mesure possible de  $D_c$  !

$\chi^2$  plot vs  $D_{ab}$  and  $D_c$



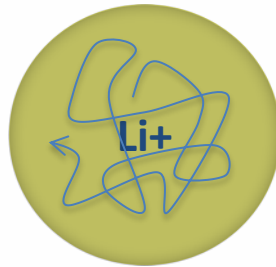
Z.Wang, M.Gobet, V.Sarou-Kanian, D.Massiot,  
C.Bessada, M.Deschamps  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 13535-13538 2012



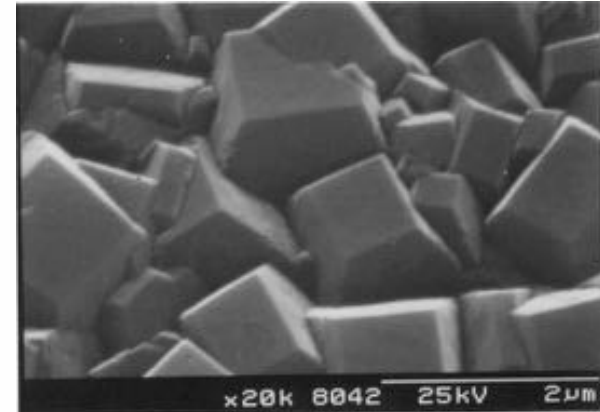


# Caveat... diffusion length

Diffusion pendant  $\Delta$  :



VS



© University of Bristol

Pour la diffusion dans un plan:

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle = 4D_{XY}\Delta$$

**Dans notre cas  $\approx 4 \mu\text{m}$**

A comparer à la taille des domaines observés

Sinon = diffusion restreinte

Ici  $\text{Li}_3\text{N}$  : particules de  $180 \mu\text{m}$  + étape de céramisation



# HAUTE TEMPÉRATURE ET RMN



# Haute température ?

- En général:
- Systèmes commerciaux (Bruker...)
- Sonde classique en RMN du liquide (statique/diffusion):  
-30 à +80°C
- Sonde classique solide (4 mm): -100°C à +120°C (variable)
- Sonde solide 4mm WVT (stator en MgO): jusqu'à 300°C  
avec rotation de l'échantillon à 5000 Hz
- Sonde Laser 7 mm: 700°C @ 7000 Hz

Sondes non commerciales:

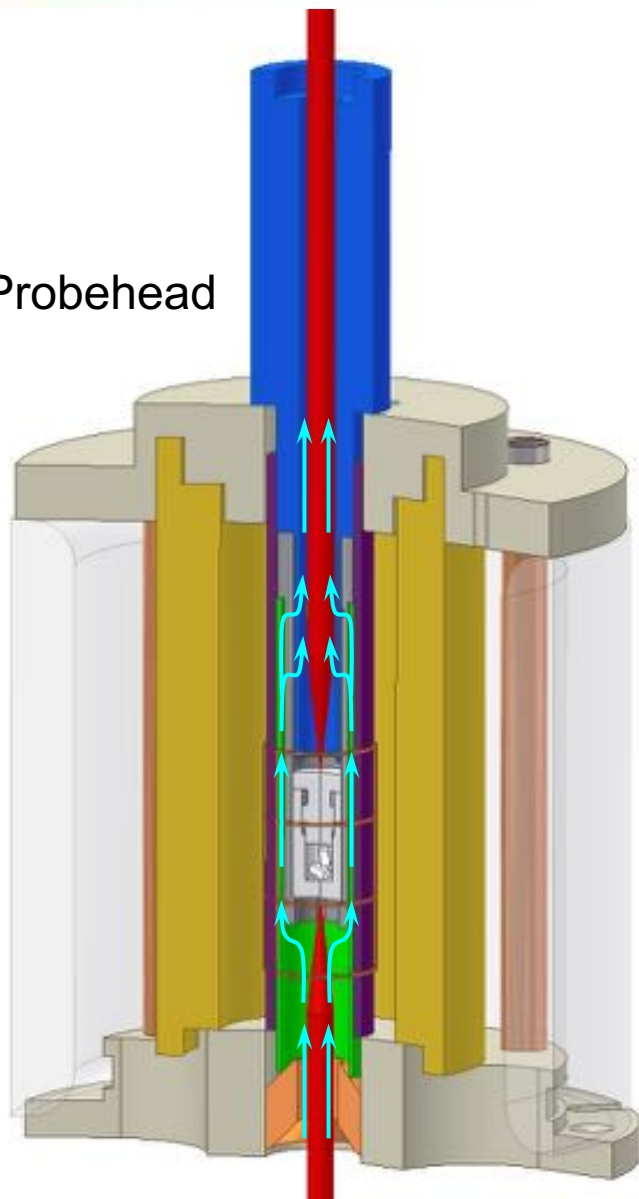
- **Sonde laser statique (et diffusion): +1500°C**
- Sonde lévitation : +3000°C










# RMN à haute température avec des lasers CO<sub>2</sub> et creusets en BN

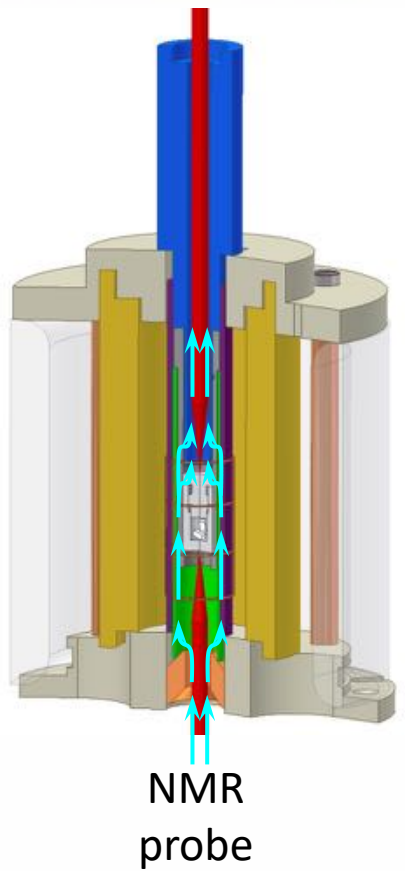
**But: Bobine RF T < 150°C**  
**Bobine Gradient T < 40°C**

Probehead

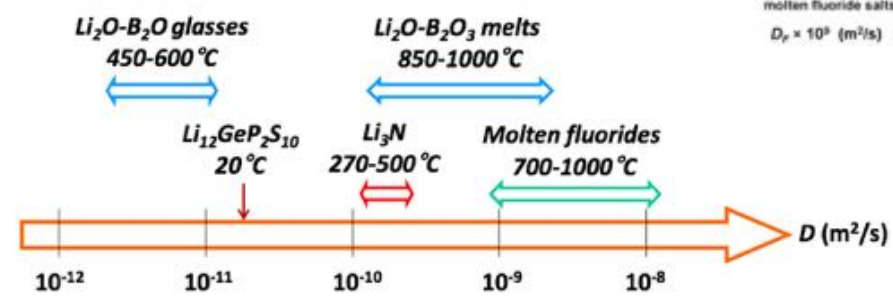


-  BN Crucible 6 mm outer Ø ↑ 1200° C
-  Thermal protection #1 - Sample holder
-  Thermal protection #2
-  Thermal protection #3 – Quartz tube
-  Stabilizer
-  RF coil 11 mm inner Ø ↓ 1200° C
-  Gradient coil < 150° C
- < 40° C

# Beyond chemical shift measurements: diffusion and relaxation measurements at high temperature



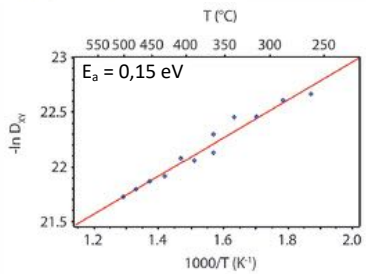
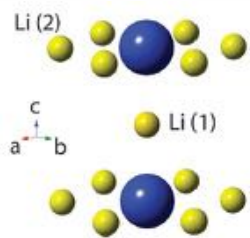
NMR probe with strong pulsed field gradients  
Measurements of diffusion from low  $\gamma$  nuclei ( $^{17}\text{O}$ ) or slow diffusion



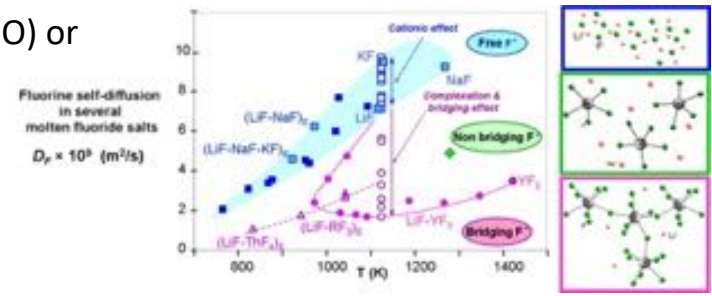
## Diffusion in solids: anisotropic diffusion in $\text{Li}_3\text{N}$

Z.Wang, M.Gobet, V.Sarou-Kanian, D.Massiot, C.Bessada, M.Deschamps  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 13535–13538 (2012)

$$\psi(g\delta, \Delta) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \exp\{- (\gamma\delta g)^2 \Delta (D_{ZZ} \cos^2 \theta + D_{XY} \sin^2 \theta)\} \sin \theta d\theta$$



## Molten fluorides and oxides

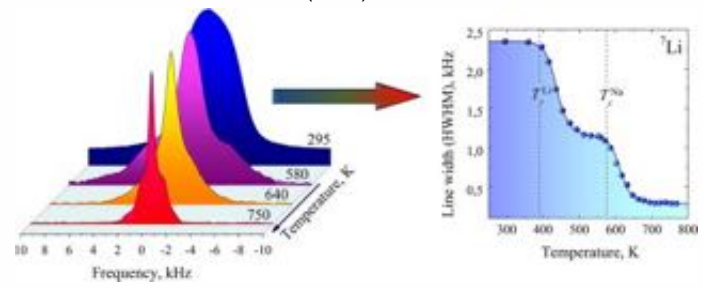


A.L.Rollet, V.Sarou-Kanian, C.Bessada  
Self-diffusion coefficients measurement at high temperature by PFG NMR  
*C. R. Chim.* **13**, 399-404 (2010)

T.Ohkubo, M.Gobet, V.Sarou-Kanian, C.Bessada, M.Nozaawa, Y.Iwadate  
Self-diffusion coefficient of lithium in molten  $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  system using high-temperature PFG NMR  
*Chem. Phys. Lett.* **530**, 61-63 (2012)

## Linewidths and relaxation studies Fluctuations of interactions vs mobility

R.A.Shakhovoy, M.Deschamps, A.Rakhmatullin, V.Sarou-Kanian, P.Florian, C.Bessada  
Motional narrowing under diffusion of two spin sub-lattices in  $\text{LiNaSO}_4$   
*Solid State NMR* **71**, 80-86 (2015)



Fréjus - Oct 2021



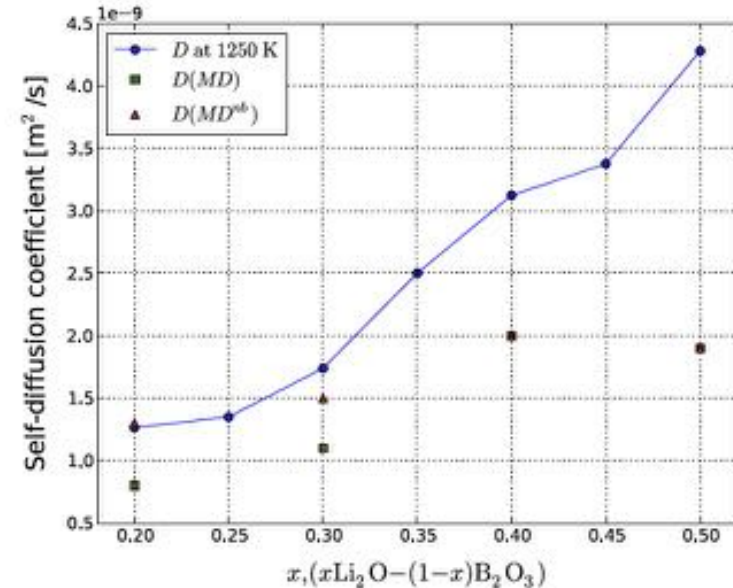




# Quelques exemples sur les verres

- Borates de lithium
- Cf M.Malki
- Rôle de la dépolymérisation du réseau

T. Ohkubo et al., Chemical Physics Letters 530 (2012) 61–63



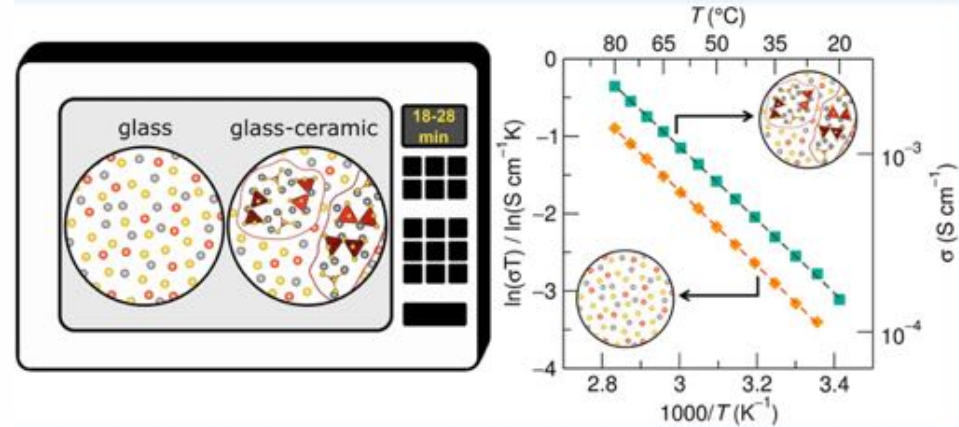
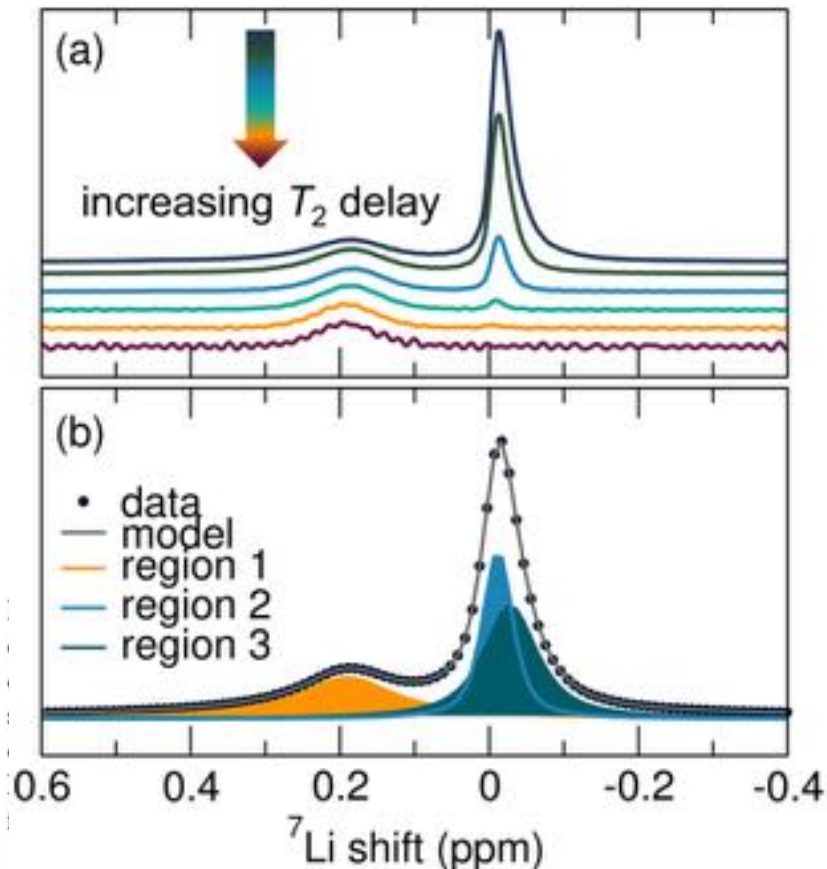
**Figure 2.** Isothermal  $^7\text{Li}$  self-diffusion coefficients at 1250 K as a function of composition in  $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  (blue circles). Green squares and red triangles markers, respectively denote the lithium self-diffusion coefficient of average sites,  $D(MD)$ , and non-bonding sites,  $D(MD^{nb})$ , respectively, reported by molecular dynamics simulation at 1250 K [13]. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)





# Verres et vitrocéramiques

- Le cas de  $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$  and  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$



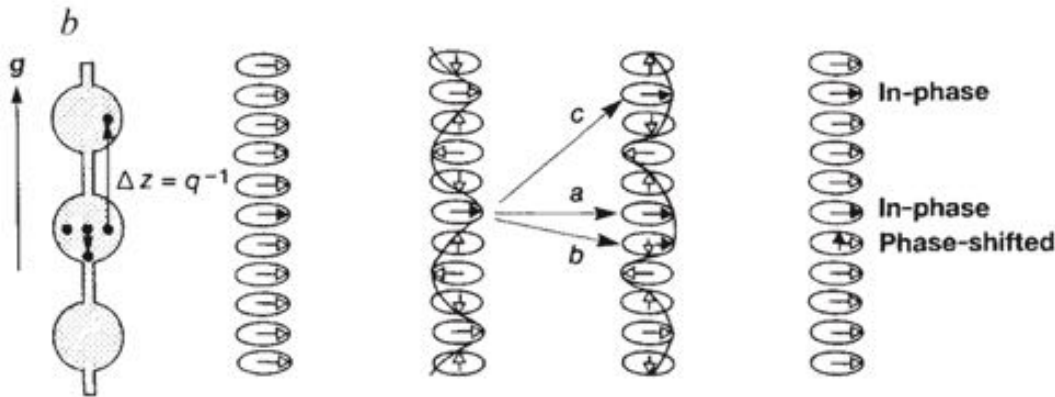
- Hétérogène à l'échelle de  $1\ \mu\text{m}$  ?
- Deux composantes en diffusion :
- Taille des domaines/cristallites ?
- Diffusion anisotrope ?
- Echange entre pics ?

M.Preefer et al. ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 42280–42287



# Diffusion restreinte

- Si on a restriction de la diffusion = pores/domaines...
- Phénomènes d' « interférences »



T. Callaghan, A. Coy, D. MacGowan, K. J. Packer, and F. O. Zelaya, *Nature*, 1991, **351**, 467

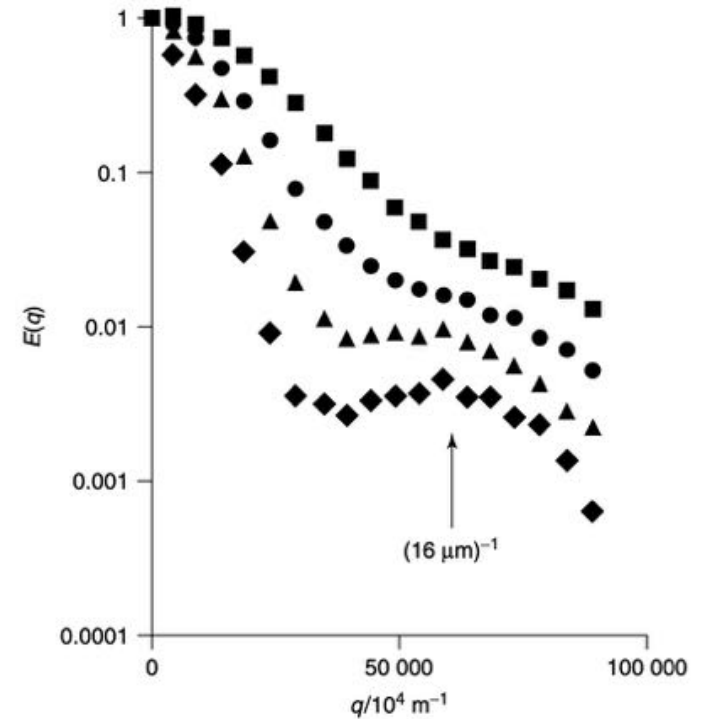
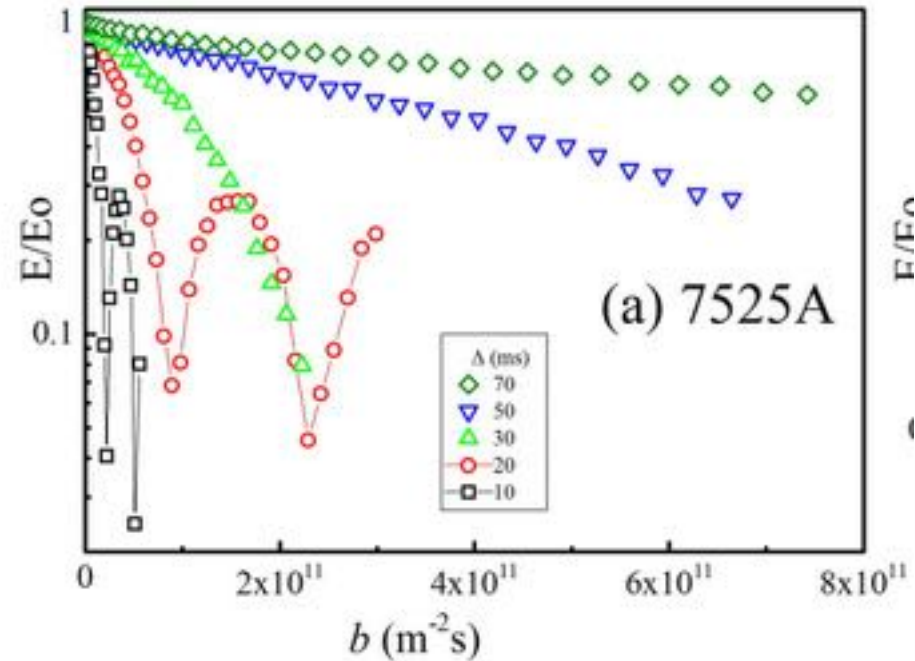


Figure 15 Echo amplitudes versus  $q^2$  for pore glass. The data sets were obtained with  $\Delta = 20$  (■), 40 (●), 70 (▲), and 110 (◆) ms. ( $q$  in this figure is defined as  $1/\Lambda$ )<sup>102</sup>



# Domaines et diffusion restreinte

- Diffusion dans  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  amorphe
- Retrouvé dans un certain nombre d'électrolytes solides



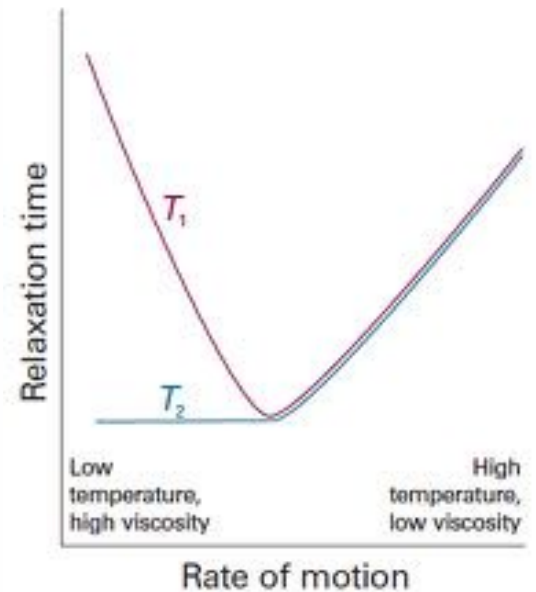
Amorphous  $\text{Li}_3\text{PS}_4$

K. Hayamizu et al. / Solid State Ionics 285 (2016) 51–58



# Conclusions

- Observation de la mobilité à l'échelle atomique
- Ou à l'échelle du micromètre
- Rôle des hétérogénéités à l'échelle du micromètre
- Peu d'applications jusqu'ici dans les verres: RELAXATION RMN  
Moins bons conducteurs ioniques  
Souvent autour du minimum de  $T_1 + T_2$  faible = **fluctuations résonantes avec la fréquence de Larmor  $\nu_0$**  (mouvements en 1-10 ns) = moins bon endroit pour mesurer D par PFG.





# Conclusions

- La diffusion mesurée par RMN: limite expérimentale à  $10^{-16}$  m<sup>2</sup>/s expérimentale si  $T_1/T_2$  favorable, plutôt  $10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s de manière routinière (cf présentation E.Gouillard)
- Fonctionne bien avec les électrolytes polymères (diffusion des cations et des anions, nombre de transfert = complément avec la conductivité)
- Fonctionne mieux avec les chalcogénures qu'avec les oxydes = meilleurs conducteurs ioniques (ex: batteries tout-solide)





# Remerciements



**CEMHTI**

**Vincent Sarou-Kanian**

Elodie Salager

Benjamin Porcheron

Nadia Pellerin

Franck Fayon

Pierre Florian

Aydar Rakhmatullin

Valérie Montouillout

Zhongli Wang

Dominique Massiot

Catherine Bessada



Fréjus - Oct 2021







# Remerciements



Région



Centre



Gradient & MAS  
Imagerie ou  
diffusion en MAS

**Infrastructures de Recherche du CNRS**  
**RMN, Très Hauts Champs - CEMHTI**  
**F.Fayon / P.Florian**  
**FR3050 CNRS**

<http://www.ir-rmn.fr>



Fréjus - Oct 2021





# Remerciements

- Plateforme RMN du RS2E
- Spectromètre WB Bruker bas champ à 200 MHz
- Sonde ultra-haute vitesse Bruker
- Sonde WVT 4mm (-100 à +300°C)
- Sonde diffusion (3000 G/cm)





Merci pour votre attention