

Ecole doctorale : SMRE (104)  
Laboratoire : LASIR (UMR 8516)  
Discipline : physico-chimie

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : MAREKHA Bogdan

N° d'ordre : 41468

**JURY :**

Directeurs de Thèse : Abdenacer IDRISSEI, Oleg KALUGIN

Rapporteurs : Toshiyuki TAKAMUKU, Thierry TASSAING

Membres : Guy BUNTINX, Pal JEDLOVSZKY, Ari SEITSONEN

**TITRE DE LA THESE :**

Structure et dynamique microscopiques dans les mélanges de liquides ioniques à base d'imidazolium et de solvants polaires aprotiques : RMN, spectroscopie Raman et modélisation moléculaire

**RESUME :**

Les mélanges de liquides ioniques à base d'imidazolium (LI) possédant des anions perfluorés et de solvants aprotiques polaires sont des candidats prometteurs comme électrolytes utilisables dans les différents dispositifs électrochimiques. L'état actuel de la technologie dans ce domaine nécessite des informations détaillées sur l'influence de la nature des constituants et de la composition du mélange sur la structure et la dynamique au niveau microscopique de ces mélanges d'électrolytes.

Cette thèse présente une approche multi-technique pour l'analyse de la structure et la dynamique de mélanges d'une part de LIs à base du cation 1-butyl-3-méthylimidazolium (Bmim<sup>+</sup>) couplés à des anions perfluorés (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>), et d'autre part de solvants aprotiques polaires tels que l'acétonitrile (AN), la <sup>3</sup>-butyrolactone (<sup>3</sup>-BL), le carbonate de propylène (PC).

La spectroscopie Raman et la RMN (mesures de déplacements chimiques) ont été utilisées pour sonder les changements de densité électronique au niveau des sites d'interactions spécifiques des LIs et des molécules de solvant en fonction de la composition du mélange. Des calculs de chimie quantique de configurations représentatives du LI-solvant couplés à des méthodes avancées d'analyse de la distribution de densité électroniques ont été réalisés pour compléter l'interprétation des observations spectrales. Les variations de la structure microscopique en fonction de la composition du mélange ont été analysées en termes de compétition entre les processus d'association et de solvation des ions. Des changements importants dans la structure de la solution ont été observés uniquement à faible teneur en LI ( $x_{LI} < 0,2$ ). Il a été établi que les phénomènes de solvation des ions l'emportent sur l'association ionique pour les solvants à haute donicité (<sup>3</sup>-BL, PC) et pour les LIs dont les anions sont volumineux et ont une distribution de charge diffuse (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>). Par ailleurs, les plus importants changements dans les spectres Raman et RMN concernent principalement les hydrogènes du cycle de l'imidazolium.

Les coefficients de diffusion des constituants du mélange ont été déterminée par RMN. Les coefficients de diffusions relatives des molécules de solvant par rapport aux cations en fonction de la concentration dépendent de la nature du solvant et non de celle de l'anion. Dans tous les cas, ces coefficients présentent des valeurs constantes à faible teneur en LI ( $x_{LI} < 0,2$ ), puis croissant fortement (AN), modérément (<sup>3</sup>-BL), ou négligeablement (PC) à des concentrations plus élevées de LI. Ce comportement est lié aux différents schémas de solvation en fonction des solvants utilisés. Dans les systèmes à base de BmimPF<sub>6</sub>, la diffusion des anions a été suivie par la RMN des noyaux <sup>31</sup>P. A basses  $x_{LI}$ , cette diffusion est plus élevée que celle des cations. Elle est plus faible à hautes  $x_{LI}$ . Le point d'inversion entre les deux régimes de la diffusion a été trouvé autour de la composition équimolaire et ne dépend pas du solvant. A ce point, un changement notable dans le mécanisme de diffusion des ions semble avoir lieu.

Soutenance le 19 septembre 2014 à 10-00 Heures

Lieu : amph CERLA