

Relation Force – Distance – Structure : liquides ioniques au voisinage d'interfaces

Directeur de thèse: Patrick KEKICHEFF

Institut Charles Sadron (ICS) 23, rue du Loess 67034 Strasbourg

e-mail : patrick.kekicheff@ics-cnrs.unistra.fr

co-Directeur de thèse: Pierre-Antoine ALBOUY

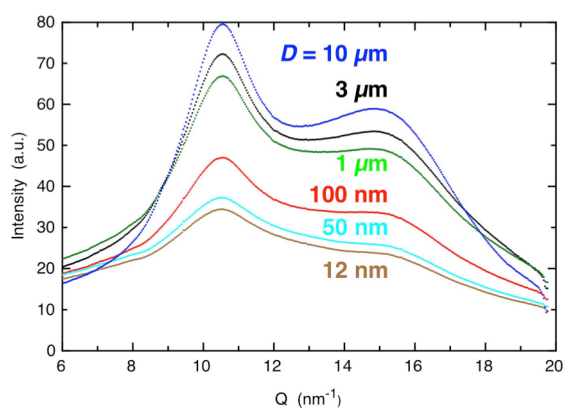
Lab. Physique des Solides (LPS), Bât 510, Université Paris-Sud 91405 Orsay

e-mail : pierre-antoine.albouy@u-psud.fr

Par leurs propriétés inhabituelles au voisinage de surfaces solides ou dans des géométries confinées, les liquides ioniques à température ambiante (room-temperature ionic liquids, RTILs) donnent lieu à de nombreuses applications allant de la lubrification, la catalyse au stockage d'énergie (batteries).¹ Composés uniquement d'ions, les RTILs sont aussi d'un grand intérêt car ils défient la compréhension classique de l'état liquide.² Comme la plupart des liquides non-ioniques, les RTILs adoptent à l'interface avec un substrat une structure locale ordonnée de couches parallèles s'étendant sur plusieurs longueurs moléculaires.^{3,4} Par contre une structuration supplémentaire spécifique aux RTILs naît des contraintes stériques et effets de champ à l'interface. Les caractéristiques de ces structures ordonnées interfaciales, composées de couches alternées de cations et d'anions, et le mécanisme de leur formation, sont un sujet d'intenses recherches. Ainsi, différents mécanismes ont été récemment proposés pour expliquer ces structures interfaciales, qui peuvent se comporter comme des solides : mécanisme à l'échelle nanométrique de condensation capillaire induite par confinement,⁵ opposé à un effet de pré-mouillage.⁶ Pour trancher, il est clair que la structure du liquide ionique en fonction de son espace de confinement doit être établie en même temps que son profil d'interaction.

Cette thèse s'intéressera à établir la relation force – distance – structure pour des liquides ioniques grâce à l'instrumentation unique, SFAX, qui a été développée sur synchrotron (SOLEIL), et qui a déjà permis de résoudre le questionnement posé depuis plus de 40 ans sur l'origine de l'attraction de longue portée entre surfaces hydrophobes macroscopiques.⁷ Le SFAX couple la technique du Surface Force Apparatus (SFA), qui mesure la force entre deux surfaces en fonction de leur séparation à 0.2 nm près, et la diffusion – diffraction de rayons X, qui donne accès à la structure du milieu liquide confiné au voisinage des surfaces. Ces investigations peuvent s'effectuer aux petits angles⁷ comme aux grands angles (voir Figure). Les premiers résultats obtenus sur des liquides ioniques modèles⁸ révèlent une nanostructuration croissante avec le confinement (voir Figure).⁹ Cette thèse aura pour objet l'étude de cet ordre selon l'asymétrie structurale des cations et anions, et la compréhension de la transition de phase liquide / solide induite par confinement (pré-mouillage, condensation capillaire, ou autre) entre surfaces non chargées, ainsi qu'entre surfaces métalliques électrisées.

Figure : Évolution de la diffusion X aux grands angles du liquide ionique $[C_2C_1im]^+ [NTf_2]^-$ pour différentes épaisseurs de confinement obtenue par SFAX à SOLEIL.⁹ Les pics diffus du RTIL restent à (environ) la même position et décroissent en intensité. Néanmoins, le rapport de leurs amplitudes relatives change, ce qui indique une nanostructuration dans le plan équatorial.



[1] Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. *Nat. Mater.* **8**, 621 (2009).

[2] Kornyshev, A. *J. Phys. Chem. B* **111**, 5545 (2007).

[3] Mezger, M.; Schramm, S.; Schröder, H.; Reichert, H.; Deutsch, M.; De Souza, E. J.; Okasinski, J. S.; Ocko, B. M.; Honkimaäki, V.; Dosch, H. *J. Chem. Phys.* **131**, 094701 (2009).

[4] Perkin, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 5052 (2012).

[5] Comtet, J.; Nigues, A.; Kaiser, V.; Coasne, B.; Bocquet, L.; Siria, A. *Nat. Mater.* **16**, 634 (2017).

[6] Garcia, L.; Jacquot, L.; Charlaix, E.; Cross, B. *Faraday Discuss.* **206**, 443 (2018).

[7] Kékicheff, P.; Iss, J.; Fontaine, P.; John, A. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 118001 (2018).

[8] Xiao, D.; Hines, L. G.; Li, S.; Bartsch, R. A.; Quitevis, E. L.; Russina, O.; Triolo, A. *J. Phys. Chem.* **113**, 6426 (2009).

[9] Kékicheff, P.; Iss, J.; Fontaine, P. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 118001 (2018).