



**HAL**  
open science

# Caractérisation de systèmes biphasiques aqueux pour le recyclage des métaux

Gautier Meyer

► **To cite this version:**

Gautier Meyer. Caractérisation de systèmes biphasiques aqueux pour le recyclage des métaux. Matière Condensée [cond-mat]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALY015 . tel-04152659

**HAL Id: tel-04152659**

**<https://theses.hal.science/tel-04152659>**

Submitted on 5 Jul 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

École doctorale : PHYS - Physique

Spécialité : Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement

Unité de recherche : Laboratoire Interdisciplinaire de Physique

**Caractérisation de systèmes biphasiques aqueux pour le recyclage des métaux.**

**Physico-chemical characterisation of biphasic aqueous systems for the recycling of metallic ions.**

Présentée par :

**Gautier MEYER**

Direction de thèse :

**Marie PLAZANET**

CHARGE DE RECHERCHE, Université Grenoble Alpes

Directrice de thèse

**Isabelle BILLARD**

DIRECTRICE DE RECHERCHE, Université Grenoble Alpes

Co-directrice de thèse

Rapporteurs :

**Emmanuelle DUBOIS**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, Laboratoire de Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes interfaciaux (PHENIX)

**Damien BOURGEOIS**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, Institut de chimie séparative de Marcoule (ICSM)

Thèse soutenue publiquement le **10 mars 2023**, devant le jury composé de :

**Emmanuelle DUBOIS**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, Laboratoire de Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes interfaciaux (PHENIX)

**Damien BOURGEOIS**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, Institut de chimie séparative de Marcoule (ICSM)

**Jean-Michel ANDANSON**

CHARGE DE RECHERCHE, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF)

Examineur

**Mathieu SALANNE**

PROFESSEUR, Laboratoire de Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes interfaciaux (PHENIX)

Examineur

**Elisabeth CHARLAIX**

PROFESSEUR, Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (LiPhy)

Présidente du jury



# Remerciement

Je tiens à exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui m'ont aidé tout au long de mon parcours de recherche et qui ont contribué à la réalisation de ce travail. Tout d'abord, je souhaite remercier mes directrices de thèse, Marie Plazanet et Isabelle Billard, pour leurs conseils éclairés, leurs soutiens constants et leurs patiences.

Je suis reconnaissant envers mes collègues de laboratoire, Elise Lorenceau, Benoit Coasne, Jérôme Giraud, Elodie Lazzaroto et Eris Sinoimeri ainsi que les stagiaires avec lesquels j'ai eu la chance de travailler, Guillaume Schiano, Nikoo Ghanadan et Amine Ait, pour leur aide précieuse. Je tiens particulièrement à remercier Nikoo et Saranath pour leur soutien indéfectible lors de la dernière ligne droite de la rédaction de ma thèse, tant sur le plan émotionnel que pour leurs apports scientifiques lors de nos discussions quotidiennes. Je suis également reconnaissant envers Isabelle Morfin, Tristan Youngs, Ralf Schweins, Philipp Gutfreund pour m'avoir accordé de leurs temps au cours de mes mesures sur les sites de l'ESRF, de l'ILL et d'ISIS et je remercie également Jean-François Dufrière pour toute l'aide qu'il m'a apporté et pour sa collaboration dans l'écriture de notre article.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude envers ma famille et mes amis pour leur soutien inconditionnel, en particulier à mes parents qui ont su me donner la confiance en moi nécessaire tout au long de mon parcours académique et de ma vie et à Melissa, ma femme, pour sa patience, sa compréhension et ses encouragements tout au long de ma thèse, en dépit de l'arrivée inattendue du petit Rémi, qui enchante nos journées (et parfois nos nuits...) depuis maintenant une année.

Ce travail a bénéficié d'une aide de l'Etat gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre du programme Investissements d'avenir portant la référence ANR-15-IDEX-02.

This work is supported by the French National Research Agency in the framework of the "Investissements d'avenir" program (ANR-15-IDEX-02).



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 État de l'art</b>	<b>4</b>
1.1 Liquides ioniques . . . . .	4
1.2 Extraction en phase liquide . . . . .	6
1.2.1 systèmes classiques . . . . .	7
1.2.2 ABS et systèmes innovants . . . . .	8
1.2.3 Diagrammes de phase . . . . .	9
1.2.4 AcABS . . . . .	11
1.3 Auto-agrégation . . . . .	13
1.3.1 Surfactants et micelles . . . . .	13
1.3.2 Théorie DLVO . . . . .	16
<b>2 Matériel et méthodes</b>	<b>21</b>
2.1 Matériel . . . . .	21
2.1.1 Préparation d'un ABS . . . . .	21
2.2 Techniques expérimentales . . . . .	22
2.2.1 Mesure de la masse volumique des phases . . . . .	22
2.2.2 Mesure de la courbe binodale et des droites conodales des ABS	23
2.2.3 Extraction d'une fraction de phase d'un ABS . . . . .	26
2.2.4 Titration des ions chlorure libres . . . . .	27
2.2.5 Mesure de tension de surface par la méthode de la goutte pen-	
dante . . . . .	28
2.2.6 Nappe laser tiltée . . . . .	31

2.2.7	Réfectométrie de neutrons (NR)	34
2.3	Diffusion aux petits angles	35
2.3.1	Facteurs de forme	42
2.3.2	Facteurs de structure	45
2.3.3	Modélisation des données	47
2.3.4	Mesures expérimentales de SANS	48
2.3.5	Mesures expérimentales de SAXS	50
<b>3</b>	<b>Caractérisations physico-chimiques des mélanges</b>	
	<b>aqueux [P<sub>4,4,4,14</sub>]Cl/acide.</b>	<b>51</b>
3.1	Titration des phases	51
3.1.1	Titration du LI	52
3.1.2	Titration de l'acide	56
3.2	Diagramme de phase d'un ABS	57
3.2.1	Courbe binodale	57
3.2.2	Détermination des lignes conodales	58
3.3	Densité	61
3.4	Tension de surface	62
3.4.1	CMC	62
3.4.2	Tension de surface entre deux phases	64
3.5	Caractérisation de l'interface par méthode optique (nappe tiltée)	65
<b>4</b>	<b>Etudes structurales</b>	<b>68</b>
4.1	Organisation du LI dans l'eau	69
4.2	Organisation du LI dans un ABS	73
4.2.1	ABS en acide nitrique	74
4.2.2	ABS en acide chlorhydrique et sulfurique.	75
4.2.3	Modèle I: Micelles cylindriques	76
4.2.4	Modèle II: Micelles sphériques	83
4.3	Caractérisation de l'EDL d'une micelle par diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS)	89

4.4	Pression osmotique des micelles de LI . . . . .	91
<b>5</b>	<b>Diffusion et cinétique de séparation de phase</b>	<b>93</b>
5.1	Thermodynamique et séparation de phase . . . . .	93
5.2	Épaisseur de l'interface . . . . .	98
5.3	Cinétique de la séparation de phase . . . . .	102
5.3.1	Description qualitative . . . . .	102
5.3.2	Mesures de cinétique . . . . .	104
5.3.3	Régime linéaire de la décomposition spinodale . . . . .	106
5.4	Diffusion d'ions métalliques dans un ABS . . . . .	109
5.4.1	Introduction . . . . .	109
5.4.2	Traitement des données de l'expérience . . . . .	111
5.4.3	Théorie de la diffusion 1D . . . . .	112
5.4.4	Modélisation des données . . . . .	115
	<b>Conclusion</b>	<b>118</b>
	<b>Annexes 1: Publication</b>	<b>120</b>
	<b>Annexes 2: Mesures</b>	<b>128</b>
	<b>Liste des figures</b>	<b>132</b>
	<b>Liste des tables</b>	<b>138</b>
	<b>Références</b>	<b>140</b>

# Introduction

L'épuisement des ressources minérales est une préoccupation mondiale. Dans ce contexte, le recyclage des déchets technologiques complexes est un enjeu majeur, au cours duquel l'étape de la séparation des composants, en particulier des métaux, est le point crucial et nécessaire. À l'échelle industrielle, différents procédés s'enchaînent à cette fin, incluant celui de l'extraction en phase liquide (liquid-liquid extraction, LLE). Il s'agit en effet d'une solution efficace pour séparer les composants, chaque espèce étant solvatée, selon sa nature, dans une des phases du mélange biphasique.

Pour l'heure, la LLE dans l'industrie se fait majoritairement à travers l'usage de composés organiques volatiles (COV). Les solvants organiques présentent un risque important pour l'environnement par le biais de leurs émissions dans l'atmosphère et la contamination des effluents aqueux, ainsi que de par leur nature volatile et inflammable qui constituent un risque potentiel d'explosion. Des alternatives plus respectueuses de l'environnement sont donc activement recherchées [1–3]. Certaines font appel à de nouveaux composés, parmi lesquels les Liquides ioniques (LI) font figure de candidats prometteurs [4]. Les LI sont des sels liquides à une température inférieure à 100 °C, propriété due principalement à leurs faibles densités de charges. Les LI ne sont pas inflammables et possèdent une pression de vapeur saturante très faible, donc ne sont pas volatils. D'autres possibilités cherchent plutôt à exploiter des propriétés physiques particulières de solutions moins nocives, tels que les solvants eutectiques profonds (DES) ou les solutions biphasiques aqueuses (ABS). Ces dernières ont l'avantage de contenir une très grande fraction d'eau, réduisant d'autant la quantité de composés toxiques. Par des interactions ioniques (sels ou

---

acides), encombrement stérique ou effets entropiques (polymères), deux solutions aqueuses coexistent, chacune riche en un soluté propre. De tels systèmes ont été historiquement utilisés pour séparer des composants biologiques [5] puis étendus ensuite à de nombreux types de systèmes [6, 7]. L’auto-organisation dans ces solutions ternaires ou quaternaires, dans certaines régions de leur diagramme de phase, permet la modification de certaines propriétés, en particulier de solubilité [8]. C’est par exemple le cas de mélanges où se forment des microémulsions, sans surfactants mais avec la seule présence d’un hydrotrope, où se forment des nanogoutelles d’huile propices à la solubilisation de molécules hydrophobes mais ne comptant que pour 10 wt.% d’une solution hydro-alcoolique [9]. Ces propriétés sont de plus souvent modifiées par de faibles variations de température, via l’entropie de mélange ou des interactions spécifiques comme par exemple entre les ions et leur couche d’hydratation, permettant un ajustement précis des effets désirés à faible coût énergétique [10].

Récemment, la découverte de nouveaux systèmes qualifiés de solution biphasique aqueuse acide (AcABS, Acidic ABS) composés d’eau, d’un acide et d’un LI hydrophile, moins toxiques que leurs homologues hydrophobes, constitue une avancée majeure dans la viabilité des LI pour la LLE [11, 12]. Il s’agit de solutions composées d’eau et à minima de deux composants miscibles dans l’eau. L’apparition de deux phases lors du mélange de ces composants dépend de leur composition et de la température. De plus, la présence d’acide permettant la solubilisation de quantités importantes ( $>$  quelques mol/l) d’ions métalliques, ils ont suscité un intérêt particulier dans la séparation de métaux.

Parmi les AcABS, les systèmes composés d’eau, de chlorure de tributyltétracyclphosphonium ( $[P_{4,4,4,14}]Cl$ ) et d’un acide minéral ont attiré notre attention [13,14]. Ils présentent la propriété peu commune parmi les ABS comportant un surfactant ionique d’avoir une température critique inférieure de solution (LCST), ce qui signifie que la séparation de la solution en deux phases aqueuses non miscibles survient suite à une augmentation de la température du système. Le système a fait l’objet d’une preuve de concept pour la séparation de métaux. Dans ce travail de thèse, nous avons cherché à comprendre les mécanismes fondamentaux, au niveau microscopique,

---

menant à la séparation de phase par élévation de température ou changement de composition. Nous avons ensuite cherché l'origine des forces déterminant les cinétiques de séparation et de recombinaison des deux phases, enfin les interactions gouvernant la migration des ions métalliques d'une phase vers l'autre. Le manuscrit est divisé en cinq chapitres :

- Le chapitre 1 est dédié à l'état de l'art sur les LI, les ABS et les micelles de surfactant en solutions aqueuses.
- Le chapitre 2 présente l'ensemble des techniques expérimentales, des appareils et la méthodologie des mesures effectuées au cours de ce travail.
- Le chapitre 3 regroupe l'ensemble des mesures sur les courbes binodales et conodales des échantillons, ainsi que quelques mesures sur les propriétés physico-chimiques des systèmes étudiés.
- Le chapitre 4 présente les investigations structurales par diffusion de neutrons et de rayons-X aux petits angles, mises en relation avec la séparation de phase.
- Enfin, le chapitre 5 est dédié aux cinétiques de la séparation de phase, incluant la formation et la structure de l'interface, enfin à la migration des ions métalliques d'une phase à l'autre.

# Chapitre 1

## État de l’art

Ce chapitre présente l’état de l’art concernant les différents aspects abordés dans cette thèse : les liquides ioniques, l’extraction liquide-liquide, le mélange ternaire particulier  $[P_{4,4,4,14}]Cl/acide/eau$  étudié dans cette thèse. Enfin, quelques éléments permettant de décrire l’auto assemblage de surfactants sont présentés, en lien avec la nature amphiphile du liquide ionique utilisé dans ce travail.

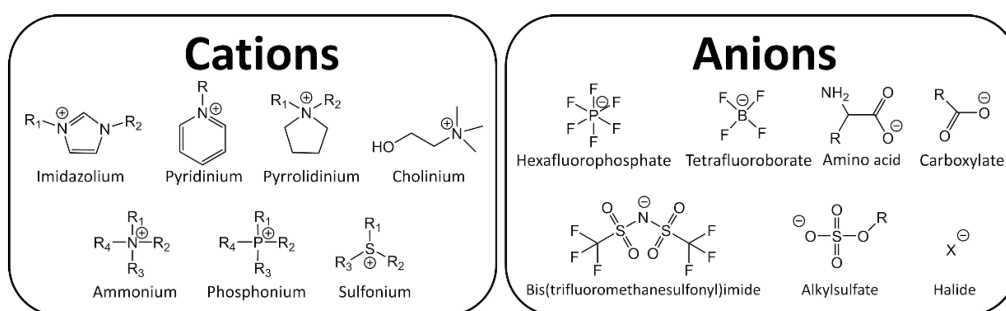
### 1.1 Liquides ioniques

S’il n’existe pas de définition du terme liquide ionique (LI) universelle, ce dernier est généralement utilisé pour qualifier un sel dont la température de fusion est inférieure à 100 °C [15], et dont au moins un des ions (souvent le cation) est organique. Il existe une distinction supplémentaire pour les LI dont la température de fusion est inférieure à 25 °C, qualifiés de RTIL pour “Room Temperature Ionic Liquids”.

Cette faible température de fusion, en comparaison à celle d’un sel plus “classique” (par comparaison, celle du NaCl est de 800°C), s’explique par l’asymétrie de leurs géométries [16] et par le volume important d’au moins l’un des ions constituant le LI. Par exemple, une diminution de la température de fusion est généralement observée suite à l’augmentation de la longueur d’une chaîne alkyle de l’un des ions du LI [17]. Ceci conduit à une densité de charge au sein du LI plus faible que celle

observée pour des électrolytes “conventionnels” tel que le NaCl par exemple, les interactions électrostatiques entre les ions complémentaires d’un sel étant responsables d’une température de fusion plus élevée.

Les LI sont généralement regroupés en fonction de la nature du groupe polaire de leur(s) ion(s) organique(s). Les groupes les plus communément rencontrés sont donnés dans la figure 1.1 [18]. On distingue aussi les LI appartenant au groupe des PILs (Protic Ionic Liquids), composés d’un acide et d’une base de Brønsted, ou au groupe complémentaire des APILs (AProtic Ionic Liquids).



**Figure 1.1:** Représentation des groupes de LI les plus communément rencontrés [18].

Les LI peuvent être qualifiés de “designer solvents” [19], par le large choix de combinaisons sur le type du cation et de l’anion possibles et par la possibilité d’aisément modifier la longueur de leurs chaînes alkyles, offrant une large gamme de LI dont les propriétés physico-chimiques diffèrent.

La viscosité dans un liquide résulte de transfert de quantité de mouvement entre les molécules. Ce transfert est dominé par les collisions et les différentes interactions entre les particules composant le liquide, telles que les interactions de Van der Waals, les forces électrostatiques et les liaisons hydrogène. Les liquides ioniques sont donc très visqueux (30 à 500 fois la viscosité de l’eau), du fait de leur longue chaîne alkyle et de leur nature ionique. Cette viscosité importante est un facteur limitant dans les cinétiques associées aux applications du LI dans un contexte industriel. Dans le contexte de ce travail par exemple, la viscosité limite la vitesse de diffusion d’ions métalliques au sein de la solution et ralentit le procédé de séparation de phase comme nous le verrons dans la section 5.3. L’ajout d’un acide a l’effet de réduire la viscosité

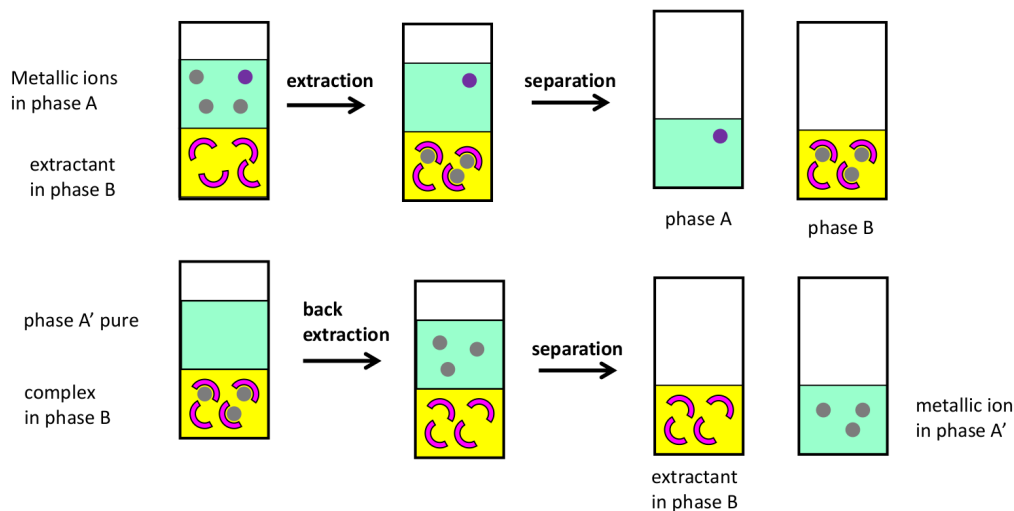


de la solution [20]. La viscosité des LI est donc un critère crucial de la viabilité de leur utilisation, et est donc un domaine important de leurs études. On peut citer ici l'élaboration d'un modèle basé sur un réseau neuronal pour l'estimation de la viscosité en fonction de la nature du LI, de la température et de la pression [21].

## 1.2 Extraction en phase liquide

L'extraction liquide-liquide est une technique permettant de séparer et d'isoler divers composés, une étape fondamentale de tout processus chimique. Elle peut s'appliquer à tout type de composés issus de la biologie ou de la chimie, nous nous intéresserons ici plus particulièrement à son utilisation pour la séparation des ions métalliques, tels que le nickel [22], le zinc [23] ou le cuivre [24].

Cette technique s'appuie sur une solution (qualifiée de LLES pour "Liquid-Liquid Extraction System") de deux phases immiscibles, classiquement une phase aqueuse et une phase composée d'un solvant organique à laquelle peut être ajouté un *extractant*. Les espèces à séparer sont mélangées dans une phase, et une seule d'entre elle se complexera avec l'extractant pour migrer vers l'autre phase (ou migrera spontanément).



**Figure 1.2:** Description schématique du principe de l'extraction liquide-liquide.

Il est également possible, comme c'est le cas pour nos systèmes, d'obtenir une

solution monophasique stable puis de provoquer la séparation du système par une variation de température. L'extraction survient alors pendant la séparation de phase.

Dans le cadre d'une extraction idéale, l'ion se trouverait exclusivement dans l'une des deux phases. En pratique, le coefficient de distribution  $D = \frac{C_1}{C_2}$ , où  $C_i$  représente la concentration en ions métalliques dans la phase  $i$ , permet de mesurer l'efficacité de l'extraction de l'ion vers la phase 1.

Le pourcentage d'extraction %E est défini comme étant  $\%E = \frac{m_1}{m_{tot}} * 100$ , où  $m_1$  est la masse de l'ion métallique se trouvant dans la phase 1 et  $m_{tot} = m_1 + m_2$  est la masse totale de l'ion dans les deux phases.

Enfin, le coefficient de séparation  $\beta$  entre deux métaux A (extrait dans la phase 1) et B (extrait dans la phase 2) est défini comme étant égal à  $\beta = D_A/D_B$ , où  $D_A$  et  $D_B$  sont les coefficients de distribution des métaux A et B comme définis précédemment.

### 1.2.1 systèmes classiques

Les systèmes LLES classiques sont composés à minima d'eau et d'un solvant organique. Le solvant organique doit être liquide et non miscible avec l'eau à la température de l'extraction afin que le système soit biphasique. En pratique, les solvants organiques ne sont pas complètement non miscibles mais très peu solubles dans l'eau, comme représenté dans le tableau 1.1 donnant quelques exemples de solvants utilisés pour la LLE et la solubilité de ces derniers dans l'eau à 25 °C.

Solvant	Formule	Solubilité (g/L d'eau)
Hexane	$C_6H_{14}$	0,014
TBP	$C_{12}H_{27}O_4P$	0,39 [25]
Toluène	$C_7H_8$	0,5
Benzène	$C_6H_6$	1,79
Chloroforme	$CHCl_3$	7,95

**Tableau 1.1:** Liste de solvants organiques couramment utilisés pour la LLE et leurs solubilités dans l'eau [26] à 25°C.

Les deux phases n'étant pas miscibles, le transfert d'une espèce A à extraire se fait à travers l'interface entre celles-ci, et la concentration à l'équilibre en espèce A dans chaque phase est telle que l'activité chimique de cette espèce soit la même dans les deux phases. La solution est donc agitée afin de maximiser la surface d'échange entre les deux phases et ainsi accélérer les cinétiques d'extraction.

### 1.2.2 ABS et systèmes innovants

ABS est l'acronyme de "Aqueous Biphasic System" (système biphasique aqueux) et désigne tout mélange d'eau et d'au moins deux solutés miscibles dans l'eau qui, selon la concentration des solutés et la température du mélange, peut former deux phases aqueuses distinctes et non miscibles. Cette séparation en fonction de la température est réversible : la solution retourne dans son état monophasique si la température est ramenée à sa valeur initiale.

Les concentrations en solutés et en solvant sont différentes dans les deux phases, qui contiennent toutes les deux de l'eau mais peuvent dans certains cas ne contenir qu'une quantité négligeable de l'un des deux solutés. Les ABS peuvent être utilisés dans le cadre de l'extraction liquide-liquide : en effet, selon leur nature, les espèces en solution (monophasique) peuvent préférentiellement migrer vers la phase pour laquelle elles présentent une plus grande affinité lors de la séparation de phase,

possiblement une phase différente pour chaque espèce.

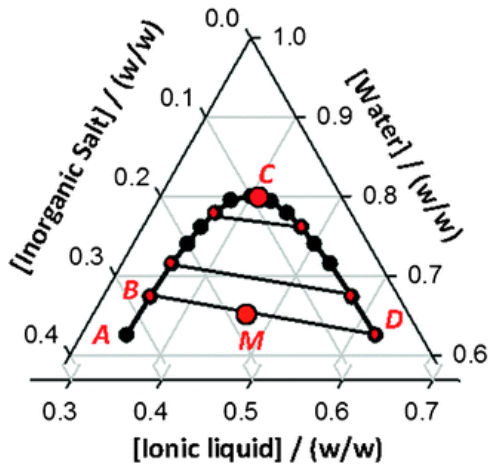
Dans le cadre des LLES, les ABS contiennent de l'eau et généralement un LI ou un polymère ainsi qu'un agent induisant la séparation de phase (ou "Salting out agent", qui peut être un acide, un sel, un LI, un polymère...).

Certains LI ne sont pas miscibles dans l'eau et ne peuvent donc pas former un ABS, et il convient donc de distinguer les LI hydrophiles des LI hydrophobes, également utilisés pour l'extraction d'ions métalliques [27].

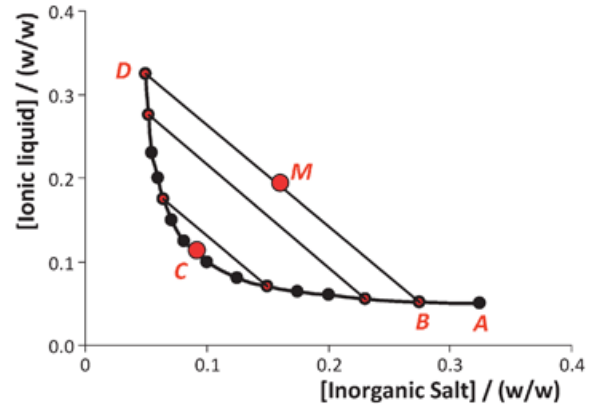
Des solvants eutectiques profonds, DES (Deep Eutectic solvants) hydrophobes, ont aussi été utilisés dans le cadre d'une LLE d'ions métalliques [28–30]. La distinction entre ces derniers et des ABS "classiques" n'est pas évidente comme souligné par l'article [31], mais l'emploi du terme DES pour décrire une solution dont la température de fusion est inférieure à la température de fusion idéale du mélange de ses composants [32] apporte un critère thermodynamique pour définir ces systèmes.

### 1.2.3 Diagrammes de phase

Deux types de diagrammes sont communément employés pour représenter les caractéristiques d'un mélange ternaire. Celui que nous utiliserons dans ce travail est le diagramme de phase orthogonal, où l'axe des ordonnées est habituellement attribué au liquide ionique, l'axe des abscisses est attribué à l'acide et finalement la quantité d'eau est "représentée" sur un axe orthogonal aux deux axes précédents et n'est donc pas visible sur le schéma. La quantité d'eau dans la solution peut alors se déduire de la relation  $w_{H_2O} + w_{soluté1} + w_{soluté2} = 1$  donc  $w_{H_2O} = 1 - w_{soluté1} - w_{soluté2}$ , où  $w_x$  est la fraction massique de l'espèce  $x$  dans la solution. La fraction massique est définie comme étant le rapport entre la masse de soluté introduite dans la solution divisée par la masse totale de la solution, souvent exprimée en pourcentage (wt%, pour weight percent). La représentation en fraction massique offre une vision graphique plus claire du comportement du système, étant grossièrement semblable aux fractions volumiques mais pas du tout aux fractions molaires (dans le cas des systèmes étudiés dans cette thèse, la masse molaire du LI est plus de 10 fois supérieure à la masse molaire de l'acide chlorhydrique).



(a) Représentation triangulaire



(b) Représentation orthogonale

**Figure 1.3:** Les deux types de représentations utilisées pour afficher la même courbe binodale (extrait de [33])

Le deuxième mode de représentation, dit triangulaire, utilise une base non orthogonale pour permettre la représentation des trois axes sur le diagramme de phase.

Quel que soit le mode de représentation, qui fournissent les mêmes informations, il est possible de définir sur le diagramme une région biphasique ainsi qu'une région monophasique, séparées par la courbe dite binodale. Il est commun de modéliser cette dernière, pour des ABS contenant du LI/polymère, un sel/acide et de l'eau, à l'aide de la fonction à trois paramètres (A, B et C obtenus expérimentalement) dite de Merchuk [34]:  $y = A \exp(Bx^{1/2} + Cx^3)$ , où x et y sont les concentrations en solutés.

La binodale est le plus souvent sensible à la température. Si la séparation de phase est observée pour une solution monophasique suite à une diminution de température, la température de séparation est qualifiée de UCST ("Upper Critical Solution Temperature"). La LCST ("Lower Critical Solution Temperature") au contraire correspond à la température seuil au dessus de laquelle le système se sépare en deux phases, c'est à dire que la séparation de phase advient suite à une augmentation de température. S'il a été montré que certains systèmes peuvent avoir à la fois une LCST et une UCST [35], pour un système donné la température est généralement favorable/défavorable à la séparation de phase, ce qui se traduit respectivement par

une augmentation/diminution du domaine biphasique avec une augmentation de la température.

### 1.2.4 AcABS

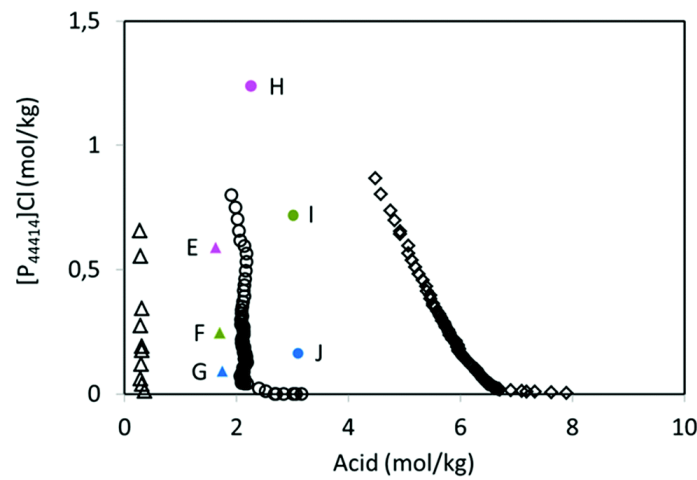
Les AcABS (Acidic Aqueous Biphasic System) correspondent à un sous-type d'ABS pour lesquels le sel inorganique habituellement utilisé est partiellement ou totalement remplacé par un acide pour empêcher la précipitation d'ions métalliques et qui ont pour la première fois été envisagés dans le cadre de la LLE en 2018 [11]. Les systèmes à 4 composants contenant de l'eau et du LI et combinant un acide et un sel sont qualifiés d'hybride ABS-AcABS. Dans ce cas, une synergie entre ces deux espèces dans leur capacités à induire l'état biphasique a été démontrée [36].

Bien qu'il existe de nombreuses combinaisons de solutés pouvant former des ABS, nous nous sommes concentrés sur les solutions contenant de l'eau, un liquide ionique (chlorure de tributyltétradécylphosphonium,  $[P_{4,4,4,14}]Cl$ ) et un acide minéral parmi les trois suivants : acide chlorhydrique (HCl), acide nitrique ( $HNO_3$ ) ou acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ). Ces systèmes ont fait l'objet de nombreuses études sur leurs propriétés dans le cadre d'extraction d'ions métalliques [37], mais également sur les propriétés thermodynamiques de ces systèmes telles que les relations entre la nature/concentration de l'acide ou la température sur le domaine biphasique [14, 38].

Le choix de l'étude de ces systèmes en particulier est dû à la propriété peu commune de ce liquide ionique à former un ABS avec un acide. En effet, les acides sont généralement de moins bons candidats que les sels inorganiques pour former des ABS en conjonction d'un LI [33]. C'est grâce à l'ajout de cet acide que nous pouvons assurer un pH suffisamment faible pour empêcher la précipitation d'ions métalliques, dont la concentration peut alors être de l'ordre de quelques g/L selon le type de métaux considérés [39], ce qui est nécessaire pour envisager un emploi en conditions industrielles de ces systèmes. Ils ont aussi la propriété d'avoir une "Lower Critical Solution Temperature" (LCST).

L'acide HCl est l'acide le plus communément utilisé pour former des ABS dans cette thèse, car ce dernier partage l'anion du LI et permet de réduire grandement

le nombre d'espèces à titrer dans chaque phase pour mesurer la composition de ces dernières. En effet, Mogilireddy et al. [38] ont mis en évidence un échange des anions du LI et de l'acide entre la phase riche en LI et la phase riche en acide pour des systèmes ABS composés de  $[P_{4,4,4,14}]Cl$ , de  $H_2O$  et de  $HNO_3$  ou de  $H_2SO_4$ . Des courbes binodales (figure 1.4) pour les trois acides à différentes températures sont également données dans ce même article, et exhibent en particulier la propriété du  $HNO_3$  d'induire une séparation de phase en concentration bien moindre que les deux autres acides.



**Figure 1.4:** Courbes binodales à 25 °C de systèmes ABS composés de  $[P_{4,4,4,14}]Cl$ , d'eau et d'acide  $HCl$  ( $\diamond$ ),  $H_2SO_4$  ( $\circ$ ) et  $HNO_3$  ( $\triangle$ ) [38].

Schaeffer et al. [14] ont réalisé des simulations de dynamique moléculaire de type “coarse grain” sur les systèmes  $[P_{4,4,4,14}]Cl/H_2O/NaCl$  à différentes températures. L'objectif de ces simulations est le calcul des interactions électrostatiques entre les particules de ce système, suspectées plus faibles que celles généralement mises en jeu pour des solutions incluant des surfactants ioniques, car la formation de systèmes de type LCST est une propriété souvent associée aux surfactants non-ioniques [40]. Les auteurs concluent que l'écrantage de la charge de l'ion phosphonium dans le groupe hydrophile du cation par les chaînes butyle rend le surfactant similaire à un surfactant non-ionique, plus propice donc à avoir une LCST. Ceci permet à l'entropie de dominer sur l'enthalpie dans la dépendance en température de l'énergie libre du système [41, 42], l'appartenance au groupe des UCST ou à celui des LCST étant

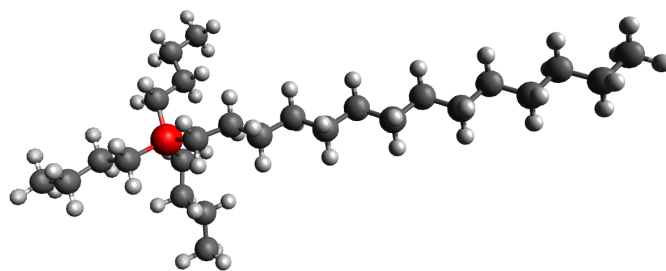
généralement attribuée au terme dominant de cette énergie.

## 1.3 Auto-agrégation

### 1.3.1 Surfactants et micelles

Un surfactant (ou tensioactif), est un terme utilisé pour définir les espèces capables, lorsqu'elles sont mises en solution dans de l'eau, de se mettre à l'interface eau/air pour diminuer la tension de cette surface. Une telle espèce est amphiphile, c'est-à-dire qu'elle possède une partie hydrophobe (qualifiée de "queue") insoluble dans l'eau et un groupe hydrophile (la "tête") soluble dans l'eau. Cette queue est généralement une chaîne alkyle, et la tête hydrophile est constituée d'un groupement polaire ou chargé. Les tensioactifs peuvent donc être des espèces neutres comme le polyéthylène glycol, ou chargées positivement ou négativement : les savons, obtenus par la réaction entre un corps gras et une base forte, sont par exemple des tensioactifs anioniques. Parmi les tensioactifs cationiques, on peut citer les ammoniums quaternaires (bromure d'alkyltriméthyl ammonium, chlorure de benzalkonium), souvent utilisés dans en cosmétique.

Le  $[P_{4,4,4,14}]^+$ , cation du LI employé dans ce travail, est un surfactant cationique avec une chaîne aliphatique de 14 carbones et une tête hydrophile formée par l'ion phosphonium entouré de 3 chaînes butyle, représenté sur la figure 1.5.



**Figure 1.5:** Représentation du cation du LI utilisé lors de cette thèse,  $[P_{4,4,4,14}]^+$  de formule  $PC_{26}H_{56}$ . L'atome P est représenté en rouge, les atomes noirs correspondent aux atomes de carbone et les atomes H sont en blanc.

Ce LI est un bon exemple de l'ajustement des propriétés que l'on peut obtenir en

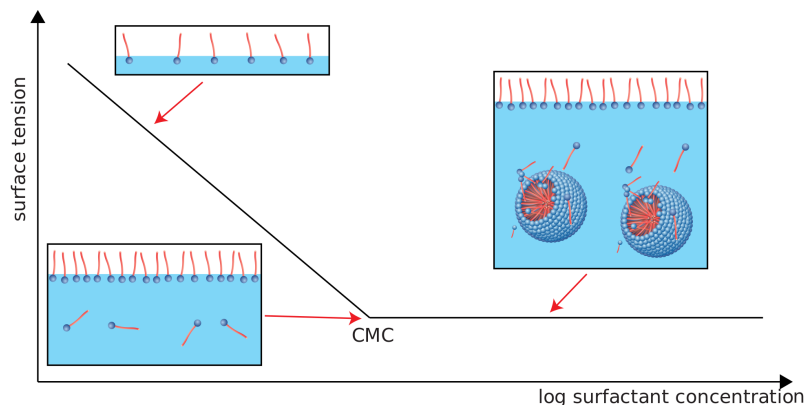
---



modifiant la structure du LI : le  $[P_{6,6,6,14}]Cl$  est un LI hydrophobe, également utilisé dans le cadre de la LLE [43] mais ne formant pas un ABS.

L'occupation de la surface solvant/air par un surfactant contribue à la réduction de l'énergie libre totale du système à travers deux effets : la diminution de l'énergie de l'interface comme mentionné précédemment et la diminution du nombre de queues hydrophobes en contact avec de l'eau.

C'est aussi pour réduire la surface de contact entre les queues hydrophobes et l'eau que les surfactants peuvent former des agrégats en solution lorsque la concentration en surfactant dépasse une valeur seuil appelée CMC pour "Concentration Micellaire Critique" [44, 45]. Ces agrégats sont des ensembles de molécules ou d'ions formant des suspensions colloïdales, que l'on qualifie de micelles dans le cas de surfactants amphiphiles. On distingue alors deux régimes : en dessous de la CMC, toutes les particules de surfactant en solution sont présentes sous forme de monomères, c'est-à-dire qu'elles ne font pas partie d'une micelle et la quantité de surfactant à l'interface est proportionnelle à la quantité de monomères dans la solution. Une fois la CMC atteinte, toute quantité de surfactants ajoutée à la solution forme des micelles, et la concentration en monomère (et donc la quantité de surfactant à l'interface) reste constante. Une mesure de la tension de surface solution-air, en fonction de la concentration en surfactant, montre très bien ce changement de régime comme représenté sur la figure 1.6



**Figure 1.6:** Evolution de la tension de surface en fonction de la concentration [46].

La formation de micelles résulte donc d'une minimisation de l'énergie libre du

système, et c'est cette même énergie qui impose la forme (intra-micellaire) et la structure (inter-micellaire) des agrégats. Une solution dans laquelle toutes les micelles ont la même forme et structure est qualifiée de monodisperse.

En pratique, celles-ci vont plutôt partager un type de forme et de structure commune, mais dont les paramètres (tel que le rayon pour des micelles sphériques) vont varier autour d'une valeur moyenne. La distribution de ces paramètres peut être modélisée par des fonctions mathématiques telles que la loi log-normale ou encore une distribution gaussienne. On parle alors de solutions polydisperses.

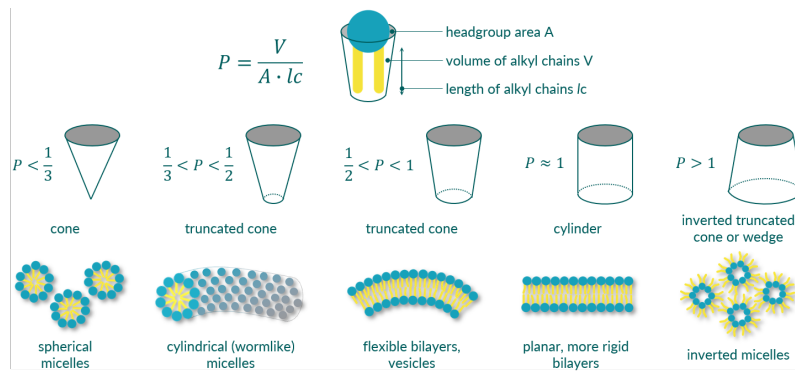
Des nombreuses formes que peuvent adopter des micelles de surfactants, nous nous intéresserons particulièrement aux micelles sphériques et cylindriques. Des micelles sphériques ont été observées lors de mesures SANS (small-angle neutron scattering) effectuées sur des échantillons composés d'eau et de différents liquides ioniques proches de celui que nous utilisons [47].

Le "packing parameter" ( $p$ ) nous donne la configuration adoptée par notre micelle en fonction du rapport entre le volume ( $V_C$ ) et la longueur ( $L_C$ ) de la chaîne d'hydrocarbures constituant la queue hydrophobe du surfactant multipliée par la surface occupée par le groupe hydrophile à l'interface entre la micelle et le solvant ( $a_e$ ) [48].

$$p = \frac{V_C}{a_e \cdot L_C} \tag{1.1}$$

La forme de la micelle peut alors directement se déduire de la valeur du packing parameter:

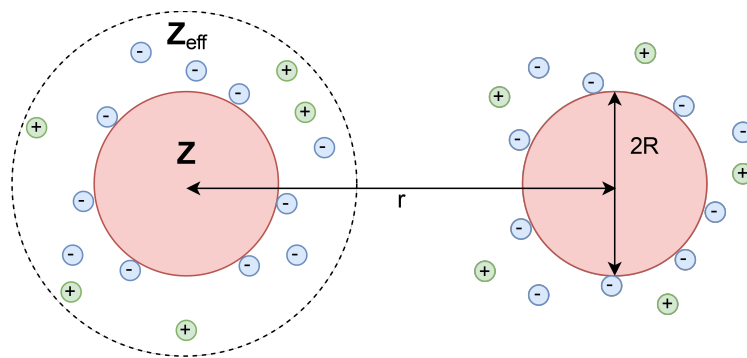
- $p \leq 1/3$  la micelle est sphérique.
- $1/3 < p \leq 1/2$  la micelle est cylindrique.
- $p > 1/2$  la micelle est de type bicouche.



**Figure 1.7:** Représentation des différentes formes de micelles en fonction de la valeur du packing parameter [49].

### 1.3.2 Théorie DLVO

La théorie DLVO ( Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) consiste à considérer le potentiel d'interaction total entre deux particules sphériques comme étant la somme d'un potentiel attractif de type Van der Waals (VdW) et d'un potentiel répulsif. Cette théorie est communément utilisée pour décrire la stabilité ou la tendance à l'agglomération des suspensions colloïdales et nous l'utiliserons pour expliciter les interactions entre deux micelles de LI dans une solution.



**Figure 1.8:** Représentation de deux micelles ainsi que de leurs doubles couches électriques

- **Forces de Van der Waals**

On peut obtenir une expression simplifiée du potentiel attractif dû aux forces de VdW exercées par une particule sphérique 1 sur une particule sphérique 2 à l'aide de l'approximation de paire. On considère alors que chaque atome exerce sur chacun

des autres atomes une force proportionnelle à leur produit de polarisabilité  $\rho_1\rho_2$  ainsi qu'à  $1/r^6$ , où  $r$  correspond à la distance entre les deux atomes. On somme alors les contributions de chaque couple d'atomes pour obtenir le potentiel total :

$$V_{VdW} = \iiint_1 dr_1 \iiint_2 dr_2 C\rho_1\rho_2 \frac{1}{\|r_1 - r_2\|^6}$$

On peut alors définir la constante de Hamaker  $A = \pi^2 C\rho_1\rho_2$ . On peut simplifier cette expression en appliquant le fait que l'on considère deux particules sphériques identiques :

$$V_{VdW}(r) = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} - \ln\left(\frac{r^2}{r^2 - 4R^2}\right) \right]$$

où  $R$  correspond au rayon des particules sphériques et  $r$  la distance entre les deux particules, comme représenté sur la figure 1.8.

Finalement, si le diamètre des particules est négligeable devant la distance  $r$ , soit  $r \gg 2R$ , on obtient l'expression suivante :

$$V_{VdW}(r) = -\frac{16}{9}A \left(\frac{R}{r}\right)^6 \quad (1.2)$$

Comme la constante de Hamaker  $A$  est positive, on obtient bien un potentiel négatif et donc une interaction attractive.

### • Forces électrostatiques

On considère les forces dues aux interactions entre des particules chargées identiquement. Le terme de "particule" désigne alors non seulement la micelle sphérique composée de surfactants mais également sa double couche diffuse, ou electrical double layer (EDL) en anglais, correspondant aux contre-ions et aux co-ions présents sous forme de couche diffuse, une partie des ions étant directement adsorbée à la surface de la micelle sur la couche dite de Stern. Une représentation de cette particule est donnée en figure 1.8, la micelle de charge positive  $Z$  est entourée de ses contre-ions (de charges négatives) ainsi que de ses co-ions de charges positives. Le potentiel créé par la micelle chargée peut s'exprimer de la façon suivante :

$$V_{elec}(r) = \frac{Z_{DLVO}^2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (1.3)$$


---

où  $\epsilon_0\epsilon_r$  représente la permittivité diélectrique du matériau,  $Z_{DLVO} = Z_{eff} \frac{e^{\kappa R}}{1+\kappa R}$ ,  $Z_{eff}$  correspond à la charge effective de la particule (somme des charges de la micelle sphérique et des charges de son EDL) et  $R$  correspond au rayon de la micelle (en excluant son EDL).  $\kappa$  correspond à l'inverse de la longueur de Debye  $\lambda_D$ , qui correspond à l'épaisseur caractéristique de l'EDL, définie comme étant la distance au-delà de laquelle le potentiel  $V_{elec}$  chute de  $1/e$ . Cette expression de la longueur de Debye est obtenue à l'aide la théorie de Debye-Hückel qui n'est valable à priori que pour les systèmes dilués [50].

Sa valeur peut être calculée à l'aide de la concentration et de la charge des ions dans la solution :

$$\kappa^2 = \frac{1}{\lambda_D^2} = 4\pi L_B \sum C_i Z_i^2 \quad (1.4)$$

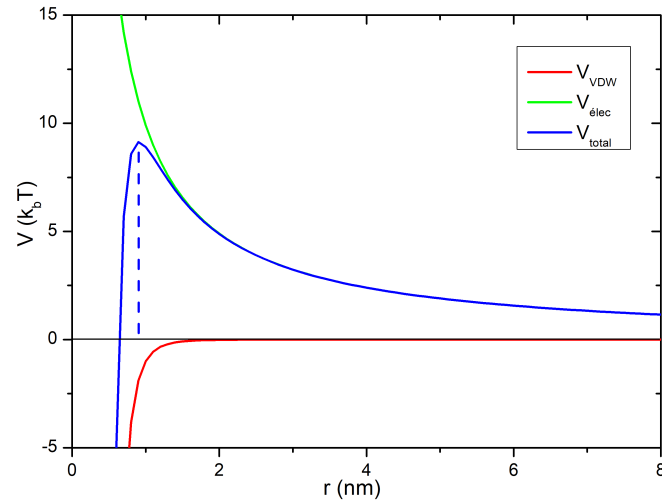
où  $C_i$  et  $Z_i$  sont la concentration et la charge respectivement de l'espèce  $i$ .  $L_B = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_b T}$  est une constante pour un solvant donné à température fixée.

Le terme  $\frac{1}{r}$  que l'on trouve habituellement dans l'expression du potentiel électrostatique entre deux particules sphériques chargées est ici remplacé par le terme  $\frac{e^{-\kappa r}}{r}$  pour tenir compte de l'écrantage électrostatique dû à la présence de l'EDL, en effet on ne peut pas considérer qu'il s'agit d'interactions entre deux particules chargées uniformément. Le potentiel est alors qualifié de potentiel de Coulomb écranté ou encore potentiel de Yukawa.

Une expression plus rigoureuse de cette longueur pour des solutions concentrées en électrolytes peut être obtenue en utilisant les équations de Poisson-Boltzmann [51,52].

### • Forces DLVO

Le principe de la théorie DLVO se résume alors (de manière simpliste) à sommer les deux termes pour obtenir le potentiel d'interaction totale, comme représenté sur la figure 1.9. Il est important de noter que la répulsion stérique (souvent modélisée par une force en  $1/r^{12}$ ) n'est pas représentée sur cette figure.



**Figure 1.9:** Représentation du potentiel DLVO entre deux micelles en fonction de la distance les séparant. Les paramètres ont été choisis arbitrairement pour rendre visible l'effet des deux composantes du potentiel.

On observe deux régimes : lorsque la distance entre les deux particules est importante, le potentiel répulsif proportionnel à  $\frac{1}{r}$  domine le potentiel de VdW, tandis que l'inverse est observé lorsque la distance  $r \rightarrow 0$ , le potentiel attractif de VdW proportionnel à  $\frac{1}{r^6}$  domine le potentiel électrostatique. La transition d'un régime à l'autre se fait par le passage d'une barrière de potentiel représentée par une ligne en pointillé sur la figure 1.9. L'interprétation est alors la suivante : si l'énergie cinétique de la particule est suffisamment importante pour qu'elle puisse passer la barrière de potentiel due aux répulsions électrostatiques, les forces attractives de VdW prennent alors le dessus. À l'échelle de la solution, ceci se traduit par une floculation des colloïdes.

Finalement, l'ajout de sel ou de particules chargées en général augmente la concentration d'ions dans l'EDL, ce qui résulte en une diminution de la longueur de Debye, donc une augmentation de  $\kappa$  dans l'équation 1.4 et donc un écrantage,  $e^{-\kappa r}$ , plus important [53]. La barrière de potentiel ayant pour origine les forces électrostatiques, une augmentation de l'écrantage entre les particules résulte en une barrière moins importante. Cependant, le concept de force ionique est particulièrement important autour du régime de Debye-Hückel pour lequel les interactions ioniques sont

principalement coulombiennes. Lorsque la concentration ionique est trop élevée, les interactions ioniques spécifiques jouent un rôle [54–56]. D'autres effets doivent être pris en compte, telles que la taille des ions ou la polarisation, où des approches de criblage plus sophistiquées sont nécessaires en raison de la concentration élevée de charges dans la solution [57–59].

# Chapitre 2

## Matériel et méthodes

### 2.1 Matériel

Les produits utilisés tout au long de ma thèse sont décrits dans la section qui suit, les composants hydrogénés sont utilisés par défaut sauf mention contraire ou dans le cas de mesures de diffusion de neutrons (réflectométrie et diffusion de neutrons aux petits angles).

Le liquide ionique chlorure de tributyltétradécylphosphonium a été acheté auprès d'IoLiTec, garantissant une pureté supérieure à 95 %.

L'eau ultra-pure ( $\approx 17M\Omega.cm$ ) est obtenue en utilisant un système PURELAB Classic.

Plusieurs acides minéraux ont été utilisés, sous leur forme deutériée, avec du  $D_2O$  pour optimiser le contraste de la diffusion des neutrons (voir méthodes). L'eau deutériée (99,90 % de deutérium), le  $D_2SO_4$  (98 % en poids de  $D_2O$ , 99 % de deutérium) et le  $DNO_3$  (65-70 % en poids de  $D_2O$ , 99 % de deutérium) ont été obtenus auprès d'Eurisotop et le  $DCl$  (35 % en poids de  $D_2O$ , 99 % de deutérium) auprès de Sigma-Aldrich.

#### 2.1.1 Préparation d'un ABS

Toutes les préparations ont été effectuées à l'aide d'une balance Explorer Precision EX223, de capacité maximale 220 g et d'une précision de 1 mg. La préparation



d'échantillons à partir de la masse de ses composants est préférable à la préparation basée sur leurs volumes : cette dernière est en effet moins précise, le volume de l'échantillon final n'est pas simplement la somme des volumes individuels (volumes d'excès) et dépend de la température, alors que la masse des échantillons (séparés ou non) est la somme des masses individuelles des composants.

Des réactions parasites ayant lieu lors de l'ajout d'acide nitrique non dilué à plus de 65 wt% directement sur le LI "pur" (non solubilisé dans de l'eau), la solution devient rapidement jaune, ce qui semble être le résultat d'une réaction chimique dégradant le cation du LI. Ces réactions sont évitées en solubilisant ce dernier dans l'eau avant l'ajout d'acide et cette mesure de précaution est finalement prise pour tous les acides. Les mélanges sont réalisés à température ambiante avant d'être chauffés dans un bain marie pour atteindre la température désirée.

## 2.2 Techniques expérimentales

### 2.2.1 Mesure de la masse volumique des phases

Une mesure essentielle à la caractérisation de nos échantillons est la mesure des masses volumiques d'un ABS monophasique ou des deux phases d'un ABS biphasique prélevées séparément.

Celle-ci s'effectue par une mesure précise à l'aide d'une fiole jaugée d'un volume de 2 ml extrait d'une phase ou d'un ABS. Ce volume est pesé à l'aide de la balance de précision décrite dans la section précédente, d'une erreur de 1 mg. La masse volumique des échantillons étant proche de celle de l'eau, la masse prélevée est de l'ordre de 2 g et l'erreur sur la pesée de l'ordre de 0,05 %, inférieure à l'erreur sur l'estimation de la position du ménisque et donc sur le volume prélevé. Au final, la mesure de la masse volumique est obtenue avec une précision de  $\sim 2\%$ .

Si cette mesure est facile à réaliser sur des phases à température ambiante, les changements de volume des phases dus aux changements de température peuvent être problématiques pour les mesures effectuées sur des phases obtenues à une température supérieure à la température ambiante. Il faut alors repérer sur un bécher

la position de l'interface phase haute/air avant et après le prélèvement d'une fraction d'une des deux phases d'un ABS thermostaté à une température différente de la température ambiante.

Ceci nous permet de mesurer le volume extrait à la température donnée en vidant le bécher de la solution ABS puis en pesant la masse d'eau à température ambiante nécessaire pour remplir le volume entre les deux tracés. Enfin, la masse de la fraction extraite se mesure directement sur une balance, cette dernière ne dépendant pas de la température.

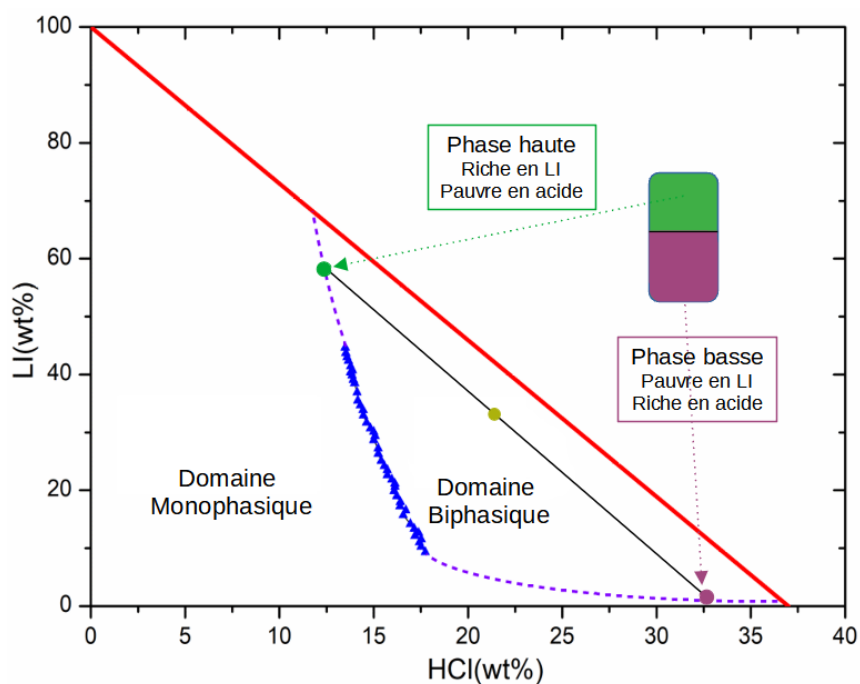
### 2.2.2 Mesure de la courbe binodale et des droites conodales des ABS

Le diagramme de phase, tracé en fonction des concentrations des espèces composant un ABS, définit deux domaines : biphasique et monophasique. Ces domaines sont séparés par une ligne qualifiée de courbe binodale, évaluée pour une température donnée. Enfin, une propriété remarquable des diagrammes de phase dans le cas de mélanges ternaires est l'existence de droites conodales. Pour chaque point du diagramme de phase situé dans la région biphasique, la droite conodale passant par un point indique simultanément la composition des phases haute et basse, obtenues aux deux points d'intersection entre la droite conodale et la courbe binodale.

Les échantillons préparés à l'aide d'acide chlorhydrique, qui représentent la majorité des échantillons de cette thèse, peuvent être considérés comme étant des mélanges ternaires même lorsque le LI et l'acide sont dissociés dans l'eau. En effet, les anions de ces deux espèces sont des ions chlorure, donc aucun échange d'anions n'est possible et la neutralité électrique des deux phases impose l'égalité  $[Cl^-] = [H_3O^+] + [P_{4,4,4,14}^+]$  dans chaque phase. On peut donc considérer que les seules espèces présentes dans une phase donnée en dehors de l'eau sont l'acide chlorhydrique et le LI dissociés et que la solution est un mélange ternaire. L'existence de ces conodales sur un diagramme ternaire est plus généralement assurée pour tout ABS utilisant un sel qui partage l'anion  $Cl^-$  du LI (NaCl,...) à la place du HCl. Il n'est en revanche pas possible de représenter ces dernières sur un diagramme en

deux dimensions si l'acide HCl est remplacé par un acide ou un sel ayant un autre anion comme pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HNO}_3$ , le système ne pouvant alors plus être considéré comme ternaire.

La mesure de la courbe binodale peut être effectuée à l'aide de différentes méthodes. La méthode dite du "cloud point", la plus simple à mettre en place, consiste à faire varier la composition d'un ABS afin de déterminer la position de points situés sur la courbe binodale, définie comme étant la frontière entre l'état monophasique et biphasique d'un ABS. Un des solutés est ajouté dans une solution monophasique jusqu'à obtenir une turbidité persistante et résistante à une agitation dans la solution, caractéristique de la séparation spinodale lorsque les inhomogénéités dues à la séparation locale de l'échantillon en deux domaines sont de l'ordre du nanomètre et diffusent la lumière blanche. La composition du système vient alors de franchir la courbe binodale et le mélange est passé dans la région biphasique. Une fois ces turbidités observées, la solution est diluée par ajout d'eau et retourne dans son état monophasique, franchissant de nouveau la courbe binodale. La répétition de ce procédé permet l'obtention de la courbe binodale par encadrement entre les deux courbes tracées avec les points obtenus au passage à l'état monophasique (en dessous de la binodale) et biphasique (au dessus). En ajoutant uniquement un seul type de soluté et du solvant, on se déplace sur le diagramme biphasique en s'assurant de ne pas modifier la quantité du deuxième type de soluté initialement présent dans la solution, qui ne peut être que dilué et dont la concentration diminue à chaque ajout d'une autre espèce dans la solution.

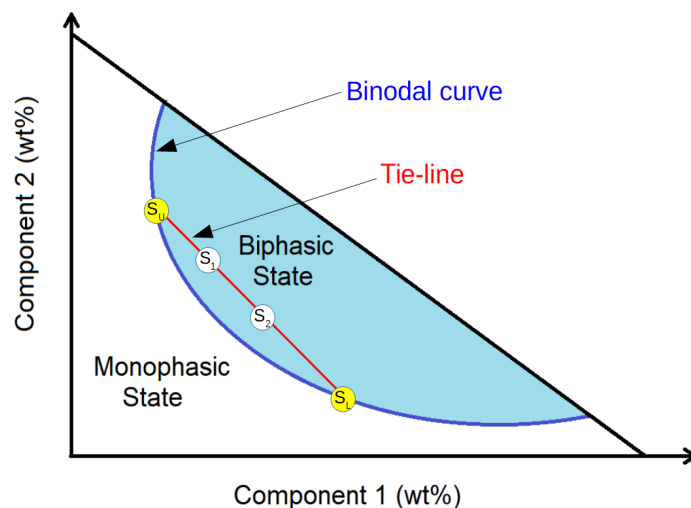


**Figure 2.1:** Représentation du tracé d’une courbe binodale obtenue par la méthode cloud point à 25°C. Les points représentent les mesures, les lignes pointillées représentent l’estimation de la position de la binodale pour les points non mesurés à l’aide de l’équation de Merchuk généralement utilisée pour ce type de système [34] (voir section 1.2.3).

Les quantités de solvant et de solutés introduites dans l’ABS sont initialement mesurées directement sur une balance de précision, puis une certaine quantité de solvant et de soluté est pesée et introduite dans des béchers séparément. Les quantités de composants introduits dans la solution sont donc obtenues par pesées et soustractions successives des espèces chimiques introduites dans la solution.

Une autre méthode, plus difficile à mettre en place, consiste à titrer la composition de la phase haute et la phase basse d’un échantillon biphasique. Ces mesures permettent à la fois d’obtenir deux points sur la courbe biphasique, la composition des deux phases, mais également la droite conodale passant par l’échantillon.

### 2.2.3 Extraction d'une fraction de phase d'un ABS



**Figure 2.2:** Représentation du prélèvement d'une fraction de phase sur la composition d'un ABS

Lorsque la transition de phase survient dans un échantillon monophasique qui évolue vers un état biphasique, la composition des phases haute et basse est alors donnée par les deux intersections entre la droite dite conodale de cet échantillon et la courbe binodale, comme représenté sur la figure 2.2 où  $S_1$ ,  $S_U$  et  $S_L$  sont respectivement les compositions de l'ABS dans son état monophasique (instable), de sa phase haute et de sa phase basse. Un résultat direct de cette observation est la stabilité des deux phases à la température de séparation qui peuvent être considérées comme étant deux échantillons monophasiques indépendants. Une fraction de l'une de ces deux phases peut donc être extraite et restera monophasique. De plus, prélever une fraction d'une des deux phases ne change pas la composition de cette phase et la composition d'un mélange de deux échantillons sur un diagramme orthogonal se trouve sur le segment entre les deux échantillons, donc  $S_2$ , nouvel ABS issu du mélange des deux phases dans des quantités différentes de  $S_1$ , partage sa conodale avec  $S_1$ .

En conclusion, prélever une fraction d'une des deux phases ne change la composi-

tion d'aucune des deux phases même si ces deux phases  $\Phi_U$  et  $\Phi_L$  de composition  $S_U$  et  $S_L$  venaient à reformer un échantillon monophasique sous l'effet d'une diminution de température ou par agitation mécanique. Un retour à la température à laquelle l'échantillon initial avait été chauffé pour former un échantillon biphasique assure la reformation des deux phases  $\Phi_U$  et  $\Phi_L$ .

Ces observations sont importantes pour la majorité des mesures qui suivent (mesures de masse volumique, tension de surface,...) : il est toujours possible d'extraire séparément une fraction de chaque phase sans changer la composition des phases initiales.

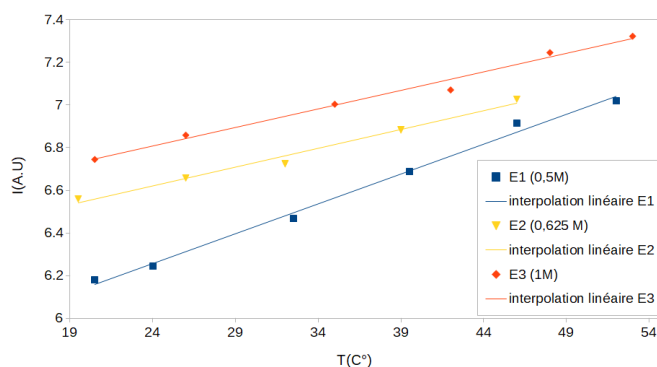
Une autre observation importante réside dans le fait que ces deux phases se trouvent exactement sur la courbe binodale de notre solution à la température auxquelles elles ont été extraites. Les ABS étudiés sont du type LCST, ce qui signifie qu'une diminution de la température mène à une diminution de la zone biphasique, les phases extraites se trouvent donc dans la zone monophasique du diagramme si la température diminue. Il est donc possible d'extraire une phase à une température supérieure à la température ambiante sans qu'elle ne se sépare en deux phases en refroidissant.

Finalement, on peut aussi observer que sur un diagramme de phase orthogonal, comme représenté sur la figure 2.1, un ajout d'eau dans un ABS déplace sa composition vers l'origine de ce diagramme. Si des formes complexes de courbes binodales ont été observées pour des ABS similaires à ceux étudiés dans cette thèse [39] en présence d'une très forte concentration d'ions métalliques, cet ajout d'eau est toujours défavorable à la séparation de phase pour un ABS en absence de métaux. On peut donc diluer une phase extraite d'un ABS sans pour autant induire une séparation de cette dernière en deux nouvelles phases.

### 2.2.4 Titration des ions chlorure libres

Les concentrations des ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) ont été mesurées avec une électrode spécifique au Cl (Thermo Scientific, demi-cellule de chlorure Orion 9417SC et cellule de référence). Une calibration linéaire a été obtenue avec 4 solutions aqueuses de

NaCl dans la gamme  $10^{-1}$  M / 1 M à 5 températures dans la gamme 19°C/54°C.



**Figure 2.3:** Courbes de calibration de l'électrode spécifique. L'ordonnée correspond à une grandeur proportionnelle à la concentration des ions  $\text{Cl}^-$

Ces mesures n'ont pas pu être effectuées en utilisant des échantillons contenant du HCl dû aux contraintes imposées par l'électrode qui ne peut mesurer précisément des concentrations en  $\text{Cl}^-$  supérieures à 1 M, concentration largement dépassée pour un ABS contenant du HCl. Le NaCl s'est donc imposé comme étant le seul choix viable grâce à sa capacité à former des ABS avec le  $[\text{P}_{4,4,4,14}]\text{Cl}$  en quantité moindre (en fraction molaire, environ deux fois moins de NaCl que de HCl pour une même fraction de LI), nous permettant de limiter la quantité de  $\text{Cl}^-$  dans la solution.

Cette électrode fonctionne de manière similaire à une électrode de pH et permet la mesure d'un potentiel proportionnel à l'activité des ions chlorure dans une solution. Cependant, l'étalonnage est fait en fonction de la concentration. Si l'activité des  $\text{Cl}^-$  est proportionnelle à la concentration pour des solution faiblement concentrées mais ne l'est plus à forte concentration, le résultat de la mesure reste dans tous les cas une valeur de concentration.

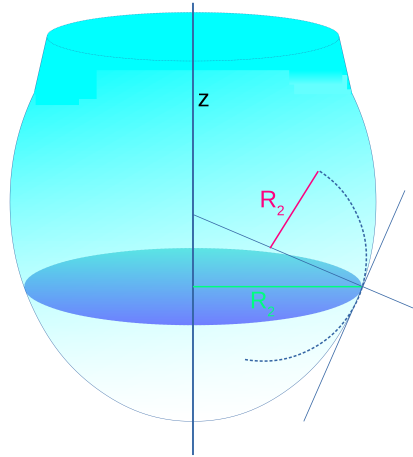
### 2.2.5 Mesure de tension de surface par la méthode de la goutte pendante

La méthode de la goutte pendante est une méthode simple à mettre en place permettant de mesurer la tension de surface entre deux phases en utilisant l'image d'une goutte d'une phase liquide dans une phase gazeuse ou liquide moins dense.

La forme de cette goutte est déterminée par les contributions de (principalement) deux forces : la force due à la tension superficielle entre les deux fluides et la force gravitationnelle due à la différence de masse volumique entre les deux phases.

L'équation de Young-Laplace donne la relation entre la tension de surface et la différence de pression au passage d'un point à la surface de la goutte :

$$\Delta P = P_{int} - P_{ext} = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.1)$$



**Figure 2.4:** Représentation schématique d'une goutte et définitions des rayons  $R_1$  et  $R_2$

Où  $R_1$  et  $R_2$  sont les rayons de courbure principaux de la surface de la goutte au point considéré et  $\sigma$  est la tension de surface entre les deux phases.

De même, l'équation fondamentale de l'hydrostatique (loi de Pascal) nous permet d'établir la relation entre la différence de pression le long d'un axe  $z$  vertical entre deux points distants de  $\Delta z$  dans une phase donnée:

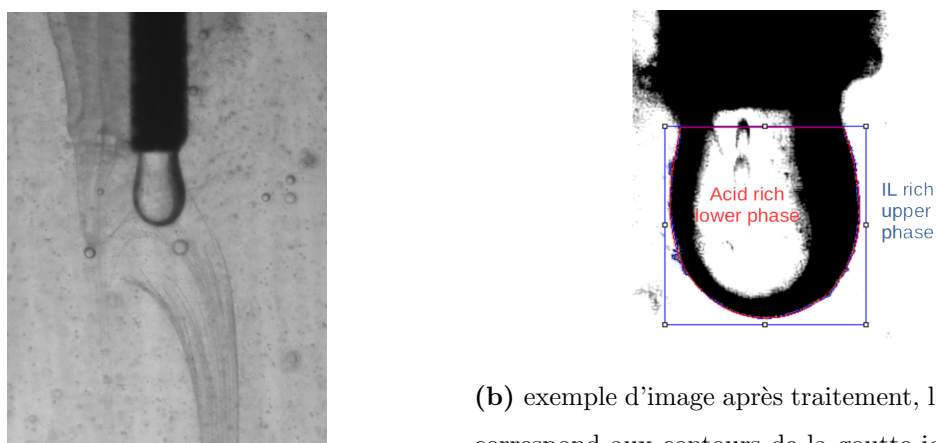
$$\Delta P(z) = \rho g \Delta z \quad (2.2)$$

Où  $\rho$  est la masse volumique de la phase,  $g$  est l'accélération de la pesanteur.

Une goutte de la phase basse de l'ABS est introduite dans sa phase haute, de masse volumique plus faible, contenue dans une cellule de verre (Hellma) de 1 cm de



longueur. Les aiguilles métalliques classiquement utilisées ne supportant pas l'acidité de nos solutions, des embouts en polypropylène fournis par Fisnar d'un diamètre de 0.84 et de 0.58 mm ont été utilisés. Une image est prise à l'aide d'une caméra JAI Spark Series SP-25000-CXP4A de 26 mégapixels placée à une distance de 30 cm de la goutte. Une source lumineuse intense est placée derrière l'échantillon afin de maximiser le contraste lumineux entre la goutte et la phase haute. Ce contraste est alors accentué numériquement à l'aide du logiciel ImageJ, avant de traiter l'image sur ce même logiciel en utilisant le plugin "PendantDrop". Ce programme identifie la courbure de la goutte et calcule la tension de surface  $\sigma$  à l'aide de l'échelle de l'image et de la différence de masse volumique entre les deux phases, facilement mesurable expérimentalement.



(a) Exemple d'image obtenue par le plugin et la courbe rouge aux contours obtenus par le montage avant traitement  
 (b) exemple d'image après traitement, la courbe bleue correspond aux contours de la goutte identifiés par le plugin et la courbe rouge aux contours obtenus par le modèle, superposée à la première courbe

**Figure 2.5:** Technique de la goutte pendante

**CMC.** La frontière supposée nette entre les deux régimes où l'ajout de LI ne forme que des monomères avant que la concentration de ce dernier n'atteigne sa CMC puis seulement des micelles après avoir dépassé la CMC offre deux moyens simples de mesurer celle-ci.

Il est tout d'abord possible de mesurer la conductivité de la solution en fonction de la concentration en LI. La conductivité augmente lorsque la concentration en porteurs de charges augmente, mais la mobilité des micelles est bien plus faible que

la mobilité des monomères. Ainsi, une fois la CMC atteinte, la valeur de la pente de la conductivité en fonction de la concentration diminue significativement [13].

Il est également possible de mesurer la tension de surface entre l'air et une solution d'eau et de LI en fonction de la concentration en LI à l'aide de la méthode de la goutte pendante. En effet, la quantité de surfactant à la surface est proportionnelle à la quantité de monomère de ce dernier en solution. La tension de surface de la solution diminue donc suite à l'ajout de LI, puis atteint un plateau lorsque la CMC est dépassée.

La CMC dépend de la température de la solution et de la présence d'autres espèces ioniques dans la solution. Il convient donc de la mesurer en présence d'acide, ce qui rend sa mesure par conductivité plus complexe. En effet, la quantité et la mobilité des ions apportés par le LI aux abords de la CMC sont négligeables devant la quantité et la mobilité des porteurs de charges apportés par l'acide pour une concentration en acide similaire à celle employée dans les ABS étudiés dans ce travail. La mesure par tension de surface est finalement la méthode retenue.

### **2.2.6 Nappe laser tiltée**

Comprendre les phénomènes physiques qui favorisent et qui s'opposent à l'interdiffusion entre les deux phases pourrait nous donner plus d'informations sur les mécanismes responsables de leur séparation. La caractérisation de l'interface est menée dans ce but.

Nous avons tout d'abord utilisé une méthode optique de transmission, malgré plusieurs inconvénients : sans avoir recours à des techniques très sophistiquées, la résolution spatiale est limitée à l'échelle du micromètre, ce qui semble énorme comparé à l'épaisseur de l'interface à l'équilibre. D'autre part, la présence du ménisque dû à la différence de tension de surface entre les 2 phases et la paroi de la cuvette provoque une diffusion très forte, couvrant largement la zone d'intérêt.

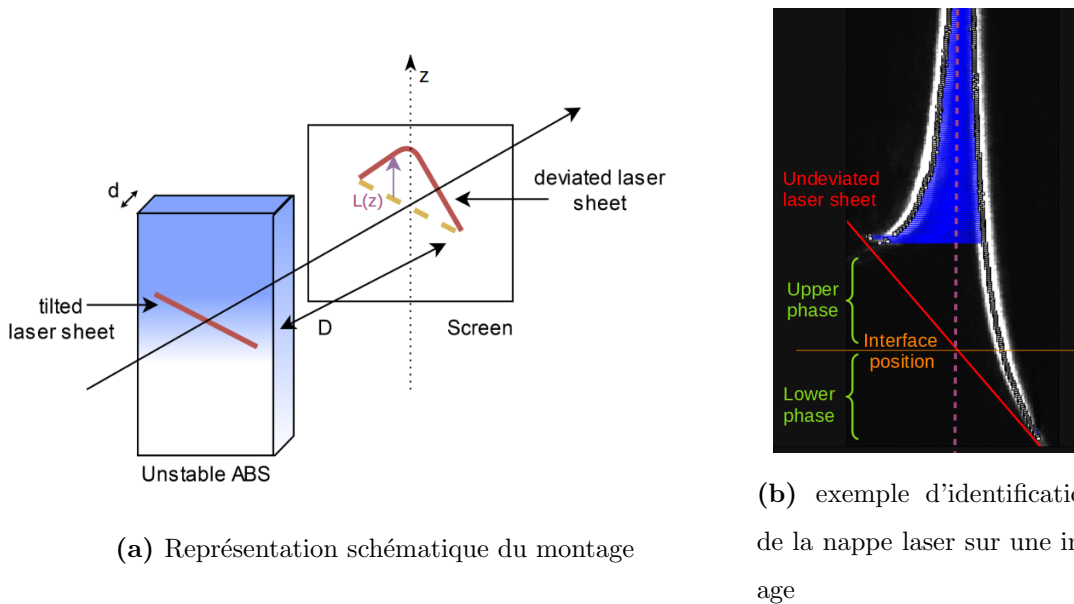
Pour ce faire, la déviation d'une nappe laser est produite à l'aide d'un laser He-Ne d'une longueur d'onde de 632,8 nm. Cette nappe traverse un ABS préalablement chauffé pour obtenir une séparation de ses phases, puis refroidi à température am-

biante, température à laquelle l'échantillon évolue lentement vers son état d'équilibre monophasique. Cette nappe laser est un faisceau laser collimaté de forme ellipsoïdale, dont le petit axe est supposé suffisamment petit devant le grand axe pour être considéré comme étant uni-dimensionnel (une nappe).

Pour mesurer l'évolution temporelle des gradients de concentrations de la phase haute et basse de manière non-destructive (sans prélèvements), nous pouvons nous intéresser au gradient de l'indice de réfraction. En effet, les deux phases ont un indice de réfraction différent et l'approximation donnée par l'équation (2.3) permet, en étudiant l'indice de réfraction, d'étudier les gradients de concentration. Cette approximation revient simplement à considérer l'indice de réfraction totale comme la moyenne des indices de réfraction des deux phases pondérés par leurs concentrations.

$$n_{total}(z) = n_{phaseH} * c_{phaseH}(z) + n_{phaseB} * c_{phaseB}(z) \quad (2.3)$$

Avec  $n_{total}$  l'indice de réfraction de l'échantillon en  $z$ ,  $n_{phaseH}$  et  $n_{phaseB}$  les indices de réfraction de la phase haute pure et de la phase basse pure respectivement, et  $c_{phaseH}(z)$  et  $c_{phaseB}(z)$  où  $c_{phaseH}(z) + c_{phaseB}(z) = 1$  les concentrations normalisées en phase haute et en phase basse au point  $z$ .



**Figure 2.6:** Méthode de la nappe tiltée

L'équation Eikonale (2.4) lie la trajectoire de la lumière à l'indice de réfraction du milieu qu'elle traverse.

$$\frac{d}{ds}\left(n\frac{d\vec{r}}{ds}\right) = \vec{\nabla}n \quad (2.4)$$

Où  $s$  est l'abscisse curviligne,  $\vec{r}(s)$  est le point auquel est calculé le gradient d'indice de réfraction  $n$  du milieu.

En tenant compte des approximations que nous avons posées, à savoir l'absence d'inhomogénéité radiale,  $\vec{\nabla}n = \frac{dn}{dz}\vec{u}_z$ .

En développant l'équation Eikonale, nous obtenons l'équation 2.5 qui nous permet, en mesurant la déviation de la nappe laser en fonction de  $z$ , de mesurer le gradient d'indice de réfraction  $\frac{dn}{dz}$ .

$$\frac{dn}{dz} = \frac{1}{d\sqrt{1 + \left(\frac{D}{L(z)}\right)^2 - \frac{1}{n(z)}}} \quad (2.5)$$

Où  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon traversée par le laser, en pratique la longueur de la cuve dans laquelle la mesure est effectuée,  $D$  est la distance écran-échantillon, et  $L(z)$  la déviation de la nappe au point  $z$ . Ces paramètres sont annotés sur la figure 2.6a.

Les mesures sont réalisées à l'aide d'une caméra située à une distance  $D=1.00$  m dont les caractéristiques ont été données dans la section 2.2.5, prenant une photographie de l'écran toutes les heures. Ces images sont ensuite traitées à l'aide du logiciel ImageJ pour obtenir directement la déviation  $L$  en fonction de  $z$  à un instant donné à l'aide d'un plugin écrit en PythonJ. Un exemple d'une de ces mesures est donné sur la figure 2.6b.

On observe l'inter-diffusion au niveau de l'interface en étudiant les gradients de concentration respectifs des deux phases à proximité de cette dernière. En supposant l'absence d'inhomogénéités radiales dans notre échantillon, la diffusion n'agit que verticalement et il n'est pas nécessaire de l'étudier radialement. La composition de l'échantillon en un point donné n'est alors qu'une fonction de  $z$ , où  $z$  est la coordonnée le long d'un axe normal à l'interface, et l'on choisit de prendre pour origine  $z=0$  la position de l'interface.

---

### 2.2.7 Réflectométrie de neutrons (NR)

Des mesures de réflectométrie de neutrons ont été effectuées sur le réflectomètre à temps de vol FIGARO de l’Institut Laue-Langevin (ILL), Grenoble, France. Grâce aux courtes longueurs d’onde des neutrons, on peut ici sonder des inhomogénéités sur des distances variant de quelques Angstroms à quelques centaines d’Angstroms.

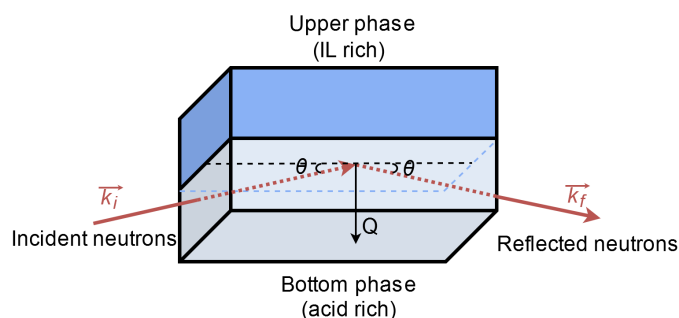
Un réflectomètre à temps de vol (ou TOF pour time of flight en anglais) permet d’obtenir le facteur de transmission et de réflexion d’une interface en fonction de la quantité de mouvement échangée par un neutron réfléchi par l’interface. La longueur d’onde d’un neutron, qui est une particule massique, peut être exprimée en fonction de sa vitesse à l’aide de la relation  $\lambda = \frac{h}{mv}$  où  $h$  est la constante de Planck,  $m$  la masse d’un neutron et  $v$  sa vitesse. En mesurant la durée de vol entre le passage d’un neutron à travers le chopper et sa réception au niveau du détecteur, on peut déduire la vitesse de ce neutron et donc sa longueur d’onde. Finalement, la distribution de longueur d’onde des neutrons constituant le faisceau polychromatique incident étant connue, il est possible d’obtenir le coefficient de réflexion de l’interface en fonction de la quantité de mouvement d’un neutron, quantité de mouvement calculée à l’aide de la longueur d’onde du neutron et l’angle formé par la direction de propagation du faisceau par rapport au plan de l’interface, correspondant à l’angle  $\theta$  sur la figure 2.7.

Ces mesures ont été faites pour une gamme de  $q$  allant de 0,01 Å<sup>-1</sup> à 0,2 Å<sup>-1</sup>, à l’aide d’un faisceau de neutrons dont la longueur d’onde est comprise entre 2 Å et 30 Å en conjonction de 4 “super miroirs” capables de dévier le faisceau de neutrons afin de faire varier son angle d’incidence sur l’interface. Un détecteur 2D placé à une distance d’environ 3 m de l’échantillon et de dimension 500 x 250 mm<sup>2</sup> composé d’une matrice de détecteurs individuels de taille 2 x 7 mm<sup>2</sup> mesure le faisceau réfléchi.

Afin de caractériser l’interface liquide-liquide dans nos échantillons biphasiques, la géométrie utilisée ici nécessite de faire propager le faisceau de neutrons dans une des phases de notre échantillon. Lorsque le faisceau arrive au niveau de l’interface, s’il y a un contraste de SLD (pour “Scattering Length Density”, dont l’expression et l’origine sont données par la suite) entre les deux phases, une fraction du faisceau

est transmise vers la phase haute et une autre partie est réfléchiée dans la direction spéculaire dont on mesure l'intensité.

De l'intensité réfléchiée en fonction du paramètre  $q$  il est possible de déterminer l'épaisseur de l'interface à l'aide de la mesure du gradient de SLD à l'approche de cette interface. Plus l'interface est diffuse et s'étale sur une grande distance, plus l'intensité réfléchiée est faible.



**Figure 2.7:** Mesure de la rugosité d'une interface enterrée par réflectométrie de neutrons

FIGARO présente l'avantage majeur de pouvoir choisir la phase que traverse le faisceau de neutrons. Ceci permet de faire passer ce dernier dans la phase du bas comme représenté sur la figure 2.7, pauvre en liquide ionique non deutérié et donc responsable d'une importante diffusion incohérente des neutrons provoquant un bruit de fond dans les mesures. La forte absorption des neutrons par les atomes Cl justifie également l'utilisation d'échantillons utilisant de l'acide  $\text{HNO}_3$ .

Une cellule en quartz spécialement développée pour cet appareil par Scopolla et ses collaborateurs [60] permet la mesure d'interface liquide-liquide.

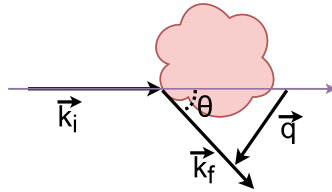
## 2.3 Diffusion aux petits angles

La mesure de la diffusion aux petits angles d'un rayonnement, de neutrons pour la méthode SANS ("Small-angle Neutron Scattering") ou de rayon X pour les mesures de SAXS, permet d'analyser l'organisation structurale de l'échantillon étudié à une échelle de l'ordre de 1 à 100 Å.

Lors des mesures de diffusion aux petits angles, un faisceau monochromatique de neutrons ou de rayons X, assimilé à une onde plane de vecteur d'onde  $\vec{k}$ , se propage

dans l'échantillon. Cette onde plane va alors être diffusée, par les noyaux des atomes constituant l'échantillon pour les neutrons ou par leurs nuages électroniques pour les X, sous forme d'onde sphérique. Lors d'une interaction élastique entre une particule du faisceau et une particule de l'échantillon, le transfert d'énergie est nul donc le module du vecteur d'onde incident  $\vec{k}_i$  est égal au module du vecteur d'onde du vecteur d'onde diffusé  $\vec{k}_f$ . On définit alors le vecteur de diffusion  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ . On obtient :  $|\vec{q}| = q = |\vec{k}_f - \vec{k}_i| = 2k \sin(\frac{\theta}{2})$ , où  $k = |\vec{k}| = |\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$ . Finalement, on exprime généralement cette relation en fonction de la longueur d'onde de l'onde monochromatique dans le vide  $\lambda_0$ , qui pour les neutrons comme pour les rayons X, est très proche de la longueur d'onde du rayonnement dans le milieu dans lequel ce dernier se propage, on obtient donc:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.6)$$



**Figure 2.8:** Représentation schématique de la diffusion du rayonnement par une particule.

Ce rayonnement est diffusé dans toutes les directions de l'espace, et  $\theta$  correspond ici à l'angle formé entre la direction du rayonnement incident et la direction d'observation du détecteur. L'équation de propagation des ondes sphériques divergentes issues de la diffusion du rayonnement par les particules est de la forme suivante:

$$\phi_D(\vec{x}, t) = \frac{\phi_{D,0}}{R} e^{i(kR - \omega t)} \quad (2.7)$$

$R$  est la distance entre la source de la diffusion et le point d'observation ( $R = |\vec{x}|$ ).

L'onde parvenant au détecteur est alors la somme des ondes issues de la diffusion par toutes les hétérogénéités ayant diffusé le rayonnement, interférant entre elles.

Si l'on suppose la densité de particules diffusant et la distance parcourue par le rayonnement dans l'échantillon comme étant suffisamment faibles, on peut appliquer l'approximation de Born, qui consiste à ne considérer que l'onde incidente et les ondes diffusées par une seule interaction. De plus, en considérant le point d'observation (la position du détecteur) comme étant situé à une "grande distance", c'est à dire à grand  $R$ , on peut alors utiliser l'expression suivante pour le rayonnement diffusé observé dans une direction notée  $\vec{u}$ :

$$\phi_D(R\vec{u}, t) = \frac{\phi_{D,0}}{R} e^{i(kR - \omega t)} \iiint_{V_{irr}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}} h(\vec{x}, t) d^3x \quad (2.8)$$

Où  $\vec{q}$  est le vecteur de diffusion décrit précédemment,  $V_{irr}$  correspond au volume de solution irradié par le faisceau et  $h(\vec{x}, t)$  est une fonction caractérisant la distribution des hétérogénéités dans le milieu.

L'expression de cette dernière dépend du type de rayonnement considéré, et par soucis de simplicité, nous nous contenterons du cas d'un rayonnement de neutrons par la suite.

$h(\vec{x}, t)$  est égale à la fonction de densité du système composé de  $n$  atomes pondérée par la longueur de diffusion de ces atomes. La longueur de diffusion  $b_i$  d'un atome  $i$  caractérise la probabilité qu'un neutron soit diffusé par cet atome. Finalement, on peut supposer une invariance dans le temps de la densité et l'exprimer comme étant :  $\rho(\vec{x}) = \sum_{i=1}^n \rho_i(\vec{x}) = \sum_{i=1}^n \delta(\vec{x} - \vec{x}_i)$  où  $\delta$  est la fonction de Dirac et  $\vec{x}_i$  est la position de l'atome  $i$  de longueur de diffusion  $b_i$ . On obtient alors :

$$h(\vec{x}, t) = \sum_{i=1}^n b_i \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) \quad (2.9)$$

La fonction  $A(\vec{q}) = \iiint_{V_{irr}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}} \sum_{i=1}^n b_i \delta(\vec{x} - \vec{x}_i) d^3x$ , qui est la transformée de Fourier de  $h(\vec{x})$ , est appelée amplitude de diffusion du système. Le détecteur de neutrons ne mesure pas directement l'onde mais le carré de la moyenne temporelle de son amplitude. L'intensité diffusée est définie comme étant le nombre de neutrons diffusés par unité de temps, par rapport au flux incident de neutrons, par unité d'angle solide par unité de volume de l'échantillon et son expression en fonction de  $q$  est donc :



$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = I(q) = \langle A(\vec{q})A(-\vec{q}) \rangle = \sum_{i,j}^{n,n} b_i b_j e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{x}_i - \vec{x}_j)} \quad (2.10)$$

Le terme  $\langle \rho(\vec{q})\rho(-\vec{q}) \rangle$  peut être réécrit, afin de le substituer au terme  $\langle A(\vec{q})A(-\vec{q}) \rangle$  dans l'équation précédente, sous la forme:

$\langle \rho(\vec{q})\rho(-\vec{q}) \rangle = \iiint_{V_{irr}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}} p(\vec{x}) d^3x$ , où  $p(\vec{x})$  est la fonction de corrélation de paires donnant la probabilité que deux atomes soient à une distance  $|\vec{x}|$ .

Cette expression explicite les informations accessibles en mesurant  $I(\vec{q})$  sur la distribution des distances entre atomes et donc sur l'organisation de la solution.

Il est également possible de décomposer l'intensité diffusée en deux termes :

$$I(q) = nb_{inc}^2 + b_{coh}^2 \langle \rho(\vec{q})\rho(-\vec{q}) \rangle \quad (2.11)$$

Le premier terme est indépendant de  $q$  et est donc un bruit de fond pour les mesures structurales, le terme  $b_{inc}$  est qualifié de section efficace de diffusion incohérente. Le deuxième terme, qualifié de diffusion cohérente, constitue la fraction de l'intensité porteuse de l'information sur la structure de l'échantillon. Pour expliquer l'origine de ces termes, on peut considérer l'interaction entre un faisceau de neutrons et  $n$  atomes dont les longueurs de diffusion fluctuent de manière aléatoire autour d'une valeur moyenne  $\bar{b}$ , la longueur de diffusion de l'atome  $i$  s'écrit alors  $b_i = \bar{b} + \delta b_i$ , avec  $\sum_{i=1}^n \delta b_i = 0$ . On peut alors considérer, pour simplifier le problème, qu'à la position de chaque atome se trouvent deux diffuseurs spatialement confondus :

- Un diffuseur ayant une longueur de diffusion  $\bar{b}$ , qui va émettre des ondes en phase avec les autres diffuseurs associés aux atomes voisins, qui vont interférer ensemble. On définit alors  $b_{coh} = \bar{b}$ .
- Un diffuseur ayant une longueur de diffusion  $\delta b_i$  qui varie de manière aléatoire entre chaque atome, sans aucune corrélation avec les autres diffuseurs. Les phases des ondes émises sont donc aussi aléatoires et ne donnent donc lieu à aucune forme d'interférence, l'intensité résultante de l'ensemble de ces diffuseurs est la somme de leur contribution individuelle. L'intensité totale est donc isotrope et proportionnelle à  $\sum_{i=1}^n \delta b_i^2$ , les intensités individuelles étant

proportionnelles à  $\delta b_i^2$ . On définit alors la longueur de diffusion incohérente comme étant  $b_{inc} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n \delta b_i^2}}{n} = \sqrt{[\bar{b}_i^2 - \bar{b}^2]}$

L'origine de ces fluctuations autour d'une valeur moyenne de la longueur de diffusion peut être due à un désordre isotopique, les isotopes d'un même élément n'ayant pas la même longueur de diffusion, ou encore à l'état de spin du noyau si ce dernier est non nul.

En effet, le spin d'un neutron (de valeur 1/2) est assimilable à un moment magnétique et l'interaction globale d'un neutron avec un noyau a une composante due à l'interaction du neutron avec le moment magnétique atomique de l'atome de spin I. La somme de ces spins dépend de leurs alignements et peut donc prendre deux valeurs,  $I + 1/2$  (spins parallèles) et  $I - 1/2$  (spins antiparallèles) auxquels sont associés deux longueurs de diffusions  $b_+$  et  $b_-$ . Le faisceau incident et les atomes de l'échantillon n'étant pas polarisés, la distribution des coefficients de diffusion  $b_+$  et  $b_-$  est proportionnelle au nombre d'états correspondant pour la somme des spins. Il est alors possible d'obtenir des expressions de  $b_{coh}$  et de  $b_{inc}$  à l'aide de l'expression de la valeur moyenne de  $b_+$  et  $b_-$  pondérée par les probabilités d'obtenir ce spin total en utilisant les expressions précédemment explicitées.

Isotope	Neutrons		Rayons X
	$b_{coh}$ (fm)	$b_{inc}$ (fm)	$b_{coh}$ (fm)
H	-3.74	25.3	2.82
D	6.67	4.04	2.82
<sup>12</sup> C	6.65	0.05	16.9
P	5.13	0.2	42.2
<sup>35</sup> Cl	11.65	6.1	47.4
<sup>37</sup> Cl	3.08	0.1	47.4

**Tableau 2.1:** Longueurs de diffusion par les rayons-X et les neutrons des principaux éléments présents dans les solutions étudiées. La section efficace (cohérente ou incohérente selon le  $b$  employé) est alors égale à  $4\pi b^2$ .

Ce sont les différences entre les longueurs de diffusion des espèces multipliées par leur volume individuel qui sont à l'origine du contraste (dont le calcul est donné par la suite) et qui justifient généralement l'usage de neutrons ou de rayons X selon les espèces et le solvant utilisés. Enfin, on peut remarquer un changement de la longueur de diffusion pour deux isotopes ayant le même numéro atomique, uniquement pour les neutrons.

Ceci permet, en particulier dans le cas des isotopes H et D, d'effectuer une substitution isotopique consistant à remplacer certains atomes de l'échantillon par leurs isotopes pour modifier leurs longueurs de diffusion. Il est par exemple possible d'ajuster la longueur de diffusion d'un solvant protoné d'un échantillon, de l'eau par exemple, en remplaçant une fraction de ce dernier par son équivalent deutérié. Si l'échantillon contient deux espèces (hors solvant) susceptibles de diffuser les neutrons, il est alors possible d'ajuster la longueur de diffusion du solvant pour annuler le contraste entre ce dernier et l'une des deux espèces pour isoler l'intensité diffusée par l'autre espèce.

L'équation 2.11 peut être généralisée pour un ensemble de différents types d'éléments diffusant, où l'ensemble d'éléments  $\alpha$  comporte  $n_\alpha$  atomes.

$$I(q) = \sum_{\alpha} n_{\alpha} b_{inc,\alpha}^2 + \sum_{\alpha,\beta} b_{coh,\alpha} b_{coh,\beta} \sum_{i,j}^{n_{\alpha},n_{\beta}} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{x}_i-\vec{x}_j)} \quad (2.12)$$

Il est possible, en considérant un solvant simple, d'utiliser les résultats de [61] pour montrer que les fluctuations de densité de la solution sont proportionnelles à sa compressibilité  $\chi_T$ . Ceci permet alors d'exprimer la partie cohérente de la diffusion de l'expression précédente, en isolant l'espèce  $\alpha = 1$  (le solvant) telle que :  $I(q) = \sum_{\alpha,\beta=2} k_{\alpha} k_{\beta} \sum_{i,j}^{n_{\alpha},n_{\beta}} + R$ , où  $R$  est une fonction de la compressibilité du système, indépendante de  $q$  et est généralement négligée. Les détails des calculs et des expressions peuvent être trouvés dans l'article [62]. La quantité  $k_{\alpha} = b_{\alpha} - b_1 \frac{v_{\alpha}}{v_1}$ , avec  $v_{\alpha}$  le volume individuel du diffuseur de l'espèce  $\alpha$  est qualifiée de longueur de contraste entre l'espèce  $\alpha$  et le solvant (espèce 1). On peut introduire la quantité  $\rho_{\alpha} = \frac{b_{\alpha}}{v_{\alpha}}$ , appelée densité de longueur de diffusion ou SLD pour "scattering length density", et l'on obtient alors :

$$k_{\alpha} = v_{\alpha}(\rho_{\alpha} - \rho_1) \quad (2.13)$$


---

Finalement, si l'on considère l'intensité diffusée par  $n$  objets identiques, chacun étant composé de  $N$  diffuseurs élémentaires ayant une longueur de contraste  $k$  par rapport au solvant, on peut décomposer les interactions entre les  $n \cdot N$  diffuseurs présents dans la solution en deux sommes : une somme représentant les interférences dues aux interactions entre les diffuseurs et les  $N$  diffuseurs présents sur le même objet, et les interactions entre les diffuseurs et les  $n \cdot N - N$  diffuseurs appartenant aux autres objets.

L'expression devient alors:

$$I(q) = k^2 \left[ n \sum_{i,j}^N e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{x}_{\alpha,i} - \vec{x}_{\alpha,j})} + n^2 \sum_{i,j,\alpha \neq \beta}^N e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{x}_{\alpha,i} - \vec{x}_{\beta,j})} \right]$$

$$I(q) = k^2 * (nN^2 P(q) + n^2 N^2 Q(q)) = k^2 nN^2 P(q) S(q) \quad (2.14)$$

en introduisant le facteur de forme  $P(q)$  et le facteur de structure  $S(q)$ , qui représentent respectivement le terme décrivant la forme individuelle d'un objet et le terme issu des corrélations entre les objets. Finalement, en introduisant  $V = v * N$  le volume total d'un objets composé de  $N$  diffuseurs et l'expression de  $k$  donnée dans l'équation 2.13, on peut exprimer l'intensité de la manière suivante:

$$I(q) = nV^2 \Delta\rho^2 P(q) S(q) \quad (2.15)$$

où  $\Delta\rho^2$  est la différence des carrés des longueurs de diffusion du diffuseur et du solvant, qualifiée de contraste. L'expression de l'équation 2.15 est l'expression utilisée pour modéliser les données que l'on obtient par mesures SANS, en ajoutant un terme correspondant au bruit de fond indépendant de  $q$  correspondant principalement à la diffusion incohérente du faisceau par l'échantillon.

Composant	$H_2O$	$D_2O$	$[P_{4,4,4,14}]$	Cl
SLD ( $10^{-6} \text{Å}^{-2}$ )	-0.561	5.759	-0.475	2.538

**Tableau 2.2:** SLD de différentes espèces présentes dans les solutions étudiées par SANS.

Il est intéressant de remarquer la dépendance en  $\Delta\rho^2$  (où  $\rho$  est la SLD)) de

l'intensité diffusée. La formule précédente n'est valable que pour un système monodisperse, mais l'observation est valable en général : l'intensité diffusée par une espèce dépend du contraste entre cette espèce et son environnement direct.

Ceci justifie par exemple le fait que la diffusion du Cl est négligeable devant la diffusion du  $[P_{4,4,4,14}]^+$  dans une solution de  $D_2O$ , ce contraste étant plus faible d'un facteur  $\approx 4$ .

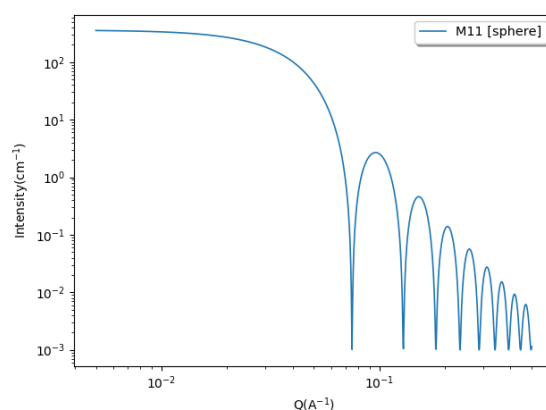
### 2.3.1 Facteurs de forme

#### Sphère

Il s'agit du facteur utilisé pour décrire des objets sphériques en première approximation, telles les micelles de  $P_{4,4,4,14}$  rencontrées dans les solutions étudiées dans ce travail. L'intensité diffusée par des objets sphériques en utilisant le facteur de structure dit de sphère dure est alors donnée par [63]:

$$I(q) = \frac{s}{V} \cdot [3V(\Delta\rho) \cdot \frac{\sin(qR) - qR\cos(qR)}{(qR)^3}]^2 \quad (2.16)$$

où  $R$  correspond au rayon du facteur de forme sphérique,  $V$  au volume de la sphère et les autres paramètres correspondent aux paramètres décrits précédemment.



**Figure 2.9:** Exemple d'intensité diffusée calculée en utilisant un facteur de forme sphérique pour  $R=50 \text{ \AA}$

Aux petites valeurs de  $q$ , le plateau suivi du début de la décroissance de l'intensité suivent le régime de Guinier avec une décroissance en  $\left(1 - \frac{(R_g q)^2}{3}\right)$  où  $R_g$  est le rayon

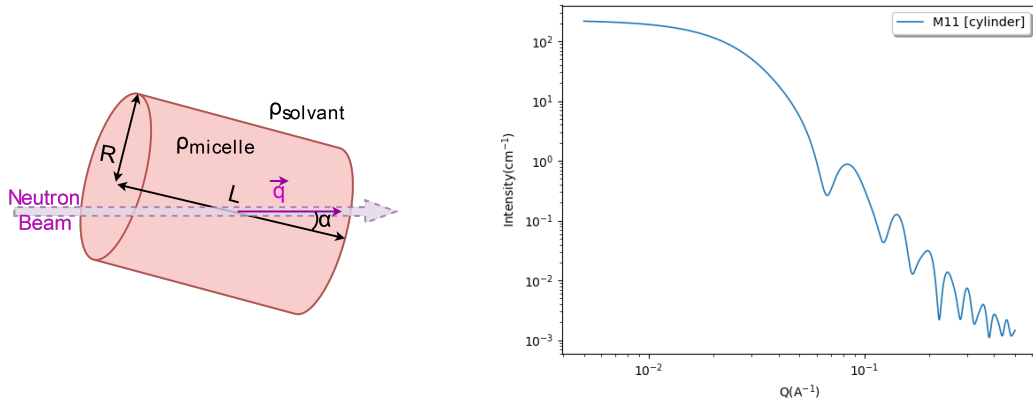
de Guinier, proportionnel au rayon de la sphère. Aux grands  $q$ , l'amplitude des franges suit une loi en  $q^{-4}$  connue sous le nom de loi de Porod et caractéristique d'une interface plane à l'échelle sondée.

## Cylindre

Ce facteur de forme est utilisé pour décrire des micelles cylindriques. L'intensité diffusée par des objets cylindriques orientés de manière aléatoire (milieu isotrope) en utilisant un facteur de structure de type sphère dure est donnée par :

$$I(q) = \frac{scale}{V} \int_0^{\frac{\pi}{2}} [2(\Delta\rho)V \frac{\sin(\frac{1}{2}qL\cos(\alpha))}{\frac{1}{2}qL\cos(\alpha)} \frac{J_1(qR\sin(\alpha))}{qR\sin(\alpha)}]^2 \sin(\alpha) d\alpha \quad (2.17)$$

où  $L$  et  $R$  sont la longueur et le rayon des cylindres respectivement;  $\alpha$  est l'angle entre l'axe du cylindre et le vecteur  $\vec{q}$  et  $J_1$  est la fonction de Bessel de premier ordre.



**Figure 2.10:** Exemple d'intensité diffusée calculée en utilisant un facteur de forme cylindrique pour  $R=20 \text{ \AA}$  et  $L=400 \text{ \AA}$ .

En dépit de la dépendance de l'intensité à l'angle  $\alpha$ , cette expression n'est valable que dans un milieu isotrope où l'on considère l'orientation des cylindres comme étant aléatoire et homogène, ce qui permet l'intégration de  $\alpha$  sur l'intervalle  $[0; \frac{\pi}{2}]$  sans avoir à considérer une fonction de distribution complexe, celle-ci étant supposée constante.

Lorsque la taille des cylindres devient très grande devant leurs rayons, une variante de ce modèle a dû être utilisée, prenant en compte la flexibilité des cylindres caractérisée par une longueur  $k$  appelée longueur de Kuhn [64]. La micelle étant alors modélisée par une chaîne constituée de cylindres rigides et de longueur  $k/2$ , reliés

entre eux par une jonction flexible. Ainsi, plus la longueur de Khun est grande, plus le nombre de cylindres composant la chaîne est faible et donc plus la chaîne (la micelle cylindrique) est rigide.

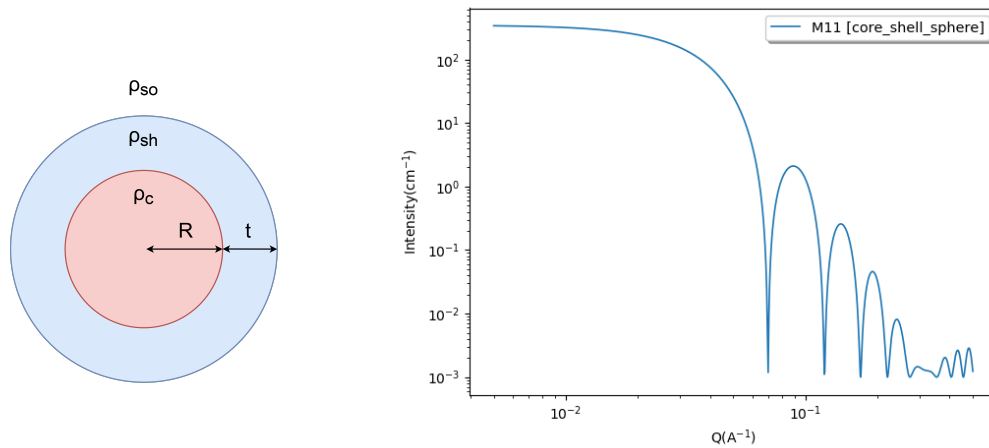
### Core-shell sphere

Finalement, le dernier type de facteur de forme utilisé nous permet de modéliser les micelles comme étant des sphères composées d'un coeur sphérique enveloppé dans une couronne. L'équation donnant l'intensité diffusée est donnée par:

$$I(q) = \frac{S}{V} \cdot F^2(q) \quad (2.18)$$

$$F(q) = \frac{3}{V_s} \left[ V_c (\rho_c - \rho_{sh}) \cdot \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} + V_s (\rho_{sh} - \rho_{so}) \cdot \frac{\sin(qr_s) - qr_s \cos(qr_s)}{(qr_s)^3} \right] \quad (2.19)$$

où  $V_c$ ,  $R$  et  $\rho_c$  sont respectivement le volume, le rayon et la SLD du noyau,  $V_s$  est le volume de la particule entière,  $r_s$  le rayon de la particule ( $r_s = R + t$  sur la figure 2.11),  $\rho_{sh}$  est la SLD de l'enveloppe et  $\rho_{so}$  est la SLD du solvant.



**Figure 2.11:** Exemple d'intensité diffusée calculée en utilisant un facteur de forme de type core-shell pour  $R=60 \text{ \AA}$  et  $t=10 \text{ \AA}$ .

### 2.3.2 Facteurs de structure

#### Hardsphere

Ce facteur de structure modélise des interactions purement répulsives entre des objets sphériques, classiquement des collisions (chocs élastiques).

Le potentiel de cette force répulsive entre une sphère à une distance  $r$  du centre d'une autre sphère est décrit de la manière suivante :

$$u_0(r) = \begin{cases} \infty & r < 2R \text{ (répulsion stérique)} \\ 0 & r \geq 2R \end{cases}$$

La longueur  $R$  est le rayon effectif du volume exclu par micelle  $V_{exclu} = \frac{4}{3}\pi R^3$ . Dans le cas de simples chocs élastiques entre des sphères dures,  $R$  est égal au rayon du facteur de forme des sphères. Cependant, il est possible de décrire d'autres formes d'interactions strictement répulsives à l'aide de ce potentiel. Ainsi, dans le cas d'objets chargés électriquement et portant des charges de même signe, il est possible d'utiliser une valeur de  $R$  supérieure au rayon des sphères et correspondant à la portée effective de la répulsion électrostatique entre les sphères. C'est une simplification importante du potentiel qui décrit très correctement les interactions des micelles sphériques dans une solution de  $H_2O/LI$  en absence d'acide. Cette approximation consiste à considérer une barrière de potentiel infini d'origine électrostatique empêchant une micelle de s'approcher d'une autre micelle avant même qu'elles entrent en collision.

#### Sticky hardsphere

La structure type "sphère dure" (hardsphere) utilisée pour décrire les interactions entre particules sphériques n'interagissant entre elles qu'à travers des chocs élastiques peut suffire à modéliser les interactions répulsives de type stérique (collisions) ainsi que les interactions électrostatiques comme mentionné précédemment. Cependant, cette structure exclut toute forme d'interactions attractives entre micelles, là où cette attraction issue des forces de van der Waals (VdW) est nécessaire à l'élaboration d'un modèle, par exemple pour expliquer la floculation et séparation de phase comme mentionné dans la section 1.3.2.



Il a donc été nécessaire d'utiliser un facteur de structure allant au delà des interactions de type sphère dure pour caractériser les ABS en présence d'acide, l'ajout d'acide et donc l'écrantage des forces répulsives ne permettant plus de considérer les forces attractives comme étant négligeables devant les forces répulsives. Le facteur de structure adapté à ce type d'interaction est qualifié de "sticky hardsphere" et est basé sur le modèle de Baxter [65].

Ce modèle inclut deux paramètres supplémentaires modélisant la portée et l'intensité d'une force attractive entre les micelles, en plus de la répulsion stérique de ces dernières.

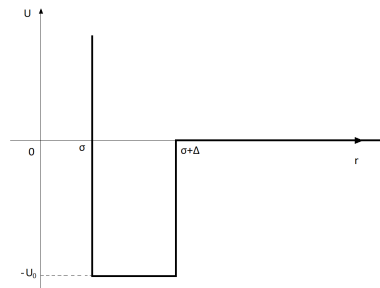
$$\tau = \frac{1}{12\epsilon} \exp(u_0/k_B T) \quad (2.20)$$

où  $\tau$  est le "stickyness parameter",  $\epsilon$  le "perturbation parameter" défini dans la formule suivante et  $u_0$  est le potentiel d'interaction.

$$\epsilon = \Delta/(\sigma + \Delta) \quad (2.21)$$

où  $\Delta$  est la largeur du puits de potentiel attractif et  $\sigma$  le diamètre de la micelle.

$$u_0(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \text{ (répulsion stérique/électrostatique)} \\ -U_0 & \sigma \leq r \leq \sigma + \Delta \text{ (attraction entre les micelles)} \\ 0 & r > \sigma + \Delta \end{cases}$$



**Figure 2.12:** Potentiel d'interaction du modèle sticky hardsphere

La prise en compte de l'attraction entre les micelles dans l'interprétation de nos mesures peut nous permettre d'accéder expérimentalement à des paramètres que nous pourrions par la suite comparer à ceux obtenus à l'aide d'un modèle thermodynamique. Cependant, l'utilisation de ce facteur présente un risque plus important de surparamétrage, comme décrit précédemment, dû à l'introduction de deux nouveaux paramètres (portée et intensité de l'attraction) et à la suppression d'un seul paramètre libre (le rayon effectif est fixé).

### 2.3.3 Modélisation des données

Il est alors possible, à l'aide d'un programme de modélisation (dans notre cas SasView 5.0.4), d'extraire les valeurs de ces paramètres pour une forme et une structure données. Les valeurs de certains de ces paramètres peuvent être obtenues dans la littérature ou mesurées expérimentalement et sont donc imposées dans l'ajustement, tandis que d'autres paramètres sont laissés libres. Un intervalle de variation peut être associé à ces paramètres libres pour assurer l'obtention de résultats cohérents d'un point de vue physique.

Les modèles utilisés par SaSView sont souvent complexes et il est donc important de limiter le nombre de paramètres libres et de donner des bornes raisonnables à ces derniers dans le but d'éviter un "surparamétrage", qui peut conduire à des résultats dénués de sens.

L'optimisation des paramètres et le choix entre les différents modèles se font à travers la minimisation de  $\chi_R^2$  ("Chi2 réduit" ou "GoF" pour goodness of fit), calculé ainsi:

$$\chi_R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{(I_{mod}(q_i) - I_{exp}(q_i))^2}{weight_i^2}}{N - n_{par}}$$

Où  $N$  est le nombre de valeurs de points de mesures expérimentales ( $q_1, \dots, q_N$ ),  $I_{mod}(q_i)$  et  $I_{exp}(q_i)$  sont respectivement l'intensité du modèle et l'intensité obtenues expérimentalement pour  $q_i$ ,  $weight_i$  est le poids utilisé pour la mesure  $i$  (dans nos mesures on utilise généralement  $weight_i = I_{exp}(q_i)$ ) et  $n_{par}$  est le nombre de paramètres dits libres du modèle. Le terme réduit de  $\chi_R^2$  vient de la division par le

nombre de degrés de liberté (DOF)  $N - n_{par}$ .

Finalement, la dernière considération importante lors de la modélisation des données est la polydispersité. En effet, le rayon de chaque micelle sphérique ne sera par exemple pas exactement le même pour toutes les micelles de la solution. Les paramètres du modèle vont plutôt être distribués autour d'une valeur moyenne. Cette distribution peut être elle aussi modélisée, et en particulier dans le cadre de cette thèse la distribution gaussienne (la plus classique) a été retenue. La prise en compte de cette polydispersité résulte en un calcul de l'intensité qui est une moyenne des intensités calculées pour chaque valeur accessible aux paramètres, pondérées par la proportion (qui dépend de la distribution choisie) de particules pour lesquelles ce paramètre a cette valeur.

L'ensemble des valeurs accessibles aux paramètres doit être discrétisé, et la précision du résultat dépend du pas et donc du nombre de valeurs accessibles au paramètre, sachant qu'il s'agit d'une optimisation très gourmande en temps de calcul.

Dans le cas d'une distribution gaussienne, la fonction de distribution de la polydispersité du paramètre  $x$  devient:

$$f(x) = \frac{1}{Norm} \exp\left(-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.22)$$

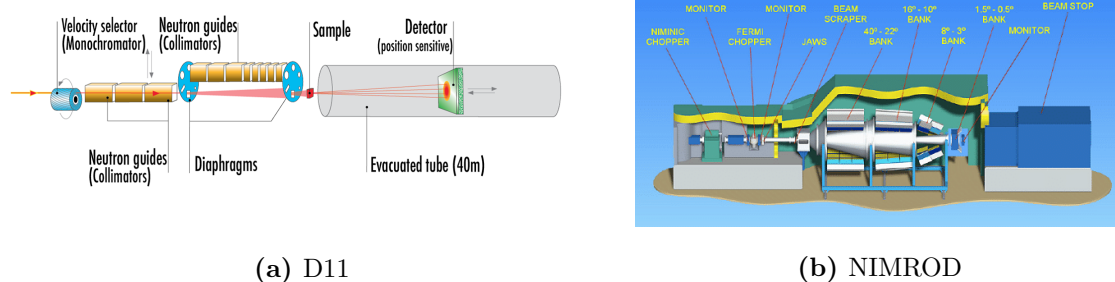
où le paramètre Norm est calculé de telle manière à assurer  $\int_x f(x)dx = 1$ ,  $\bar{x}$  est la valeur moyenne de  $x$  et  $\sigma$  est l'écart type. Finalement, la prise en compte de la polydispersité n'ajoute que  $\sigma$  comme paramètre à optimiser, la valeur moyenne correspondant à la valeur du paramètre sans polydispersité.

### 2.3.4 Mesures expérimentales de SANS

Des mesures SANS sur des solutions binaires LI/eau et ternaires LI/eau/acide ont été effectuées sur le diffractomètre NIMROD à la source de neutrons ISIS (Oxford, UK) et sur l'instrument de diffusion de neutrons aux petits angles D11 à l'Institut Laue-Langevin (ILL, Grenoble, France)

L'intensité des neutrons diffusés est mesurée en fonction du transfert de moment ou vecteur d'onde  $q = \frac{4\pi \sin(\frac{\theta}{2})}{\lambda}$ . La gamme de  $q$  couverte respectivement sur NIMROD

et D11 est de  $0,05 \text{ \AA} - 5 \text{ \AA}$  et  $0,0074 \text{ \AA} - 0,45 \text{ \AA}$ . Une gamme de  $q$  aussi étendue permet de déterminer les informations structurales moléculaires à l'échelle la plus courte ( $q$  élevé), tandis qu'à l'inverse, l'organisation supramoléculaire est sondée à une échelle plus grande à petit  $q$ .



**Figure 2.13:** Présentation schématique des deux instruments SANS utilisés

Sur D11, les neutrons ont été mesurés à l'aide d'un détecteur MWPC  $3\text{He}$  (CERCA) avec  $256 \times 256$  pixels de  $3,75 \text{ mm} \times 3,75 \text{ mm}$ . Trois configurations d'instrument ont été utilisées, toutes avec une longueur d'onde neutronique de  $6 \text{ \AA}$  (FWHM 9%), et des distances de détection de l'échantillon de 34 m, 8 m et 1,4 m (avec des distances de collimation de 34 m, 8 m et 20,5 m respectivement). Une quatrième configuration a été utilisée pour les expériences résolues en temps, avec une distance de détection de l'échantillon de 4 m et une distance de collimation de 20,5 m. L'empreinte neutronique sur l'échantillon avait un diamètre de 16 mm, tandis que pour les expériences cinétiques un masque en cadmium rectangulaire plus petit orienté horizontalement, de 15 mm de largeur et 5 mm de hauteur, a été utilisé.

Des mesures de courtes durées, afin de suivre la cinétique de séparation au cours du temps ont été effectuées sur un échantillon monophasique immédiatement chauffé à une température supérieure à sa température de séparation de phase. Les mesures SANS sont faites en alternant entre deux points, l'un situé dans sa phase basse et l'autre dans sa phase haute. Le temps de comptage était alors de 72 secondes par mesure, soit une mesure toutes les 144 secondes pour un point donné. Les données obtenues dans ce mode résolu en temps permettent alors de suivre les changements structuraux de chaque phase de l'échantillon en fonction du temps, et donc d'étudier le déplacement du LI (principal contraste de SLD avec le solvant) de la phase basse

vers la phase haute.

Les cuvettes ont une dimension interne de 45mm x 45mm et ont été fabriquées par Thuet. Toutes les données ont été traitées sur le programme de réduction de données LAMP [66] et mises à l'échelle absolue après une soustraction des cellules vides en utilisant une mesure de H<sub>2</sub>O de 1 mm.

Sur NIMROD, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un réseau de détecteurs à scintillation neutronique à base de ZnS à haute efficacité d'une surface totale de 200 x 20 mm, avec des distances d'échantillons de 20m pour les données aux petits angles et 1-7 m pour les données aux grands angles. Le faisceau de neutrons utilisé avait un diamètre de 30 mm et une longueur d'onde comprise entre 0.05Å et 10Å. Un traitement des données similaire à celui effectué pour les mesures sur D11 a été réalisé à l'aide du programme Gudrun [67].

### 2.3.5 Mesures expérimentales de SAXS

Des mesures SAXS sur ont été effectuées sur la ligne BM02-D2AM de l'ESRF, avec un faisceau de photons à 8 keV et en utilisant le détecteur D5 placé à 100 cm de l'échantillon pour des mesures de SAXS dans une gamme de  $q$  entre  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{Å}^{-1}$  et  $0,3 \text{Å}^{-1}$ .

Nous avons également utilisé un détecteur WOS placé à 8 cm des échantillons pour des mesures WAXS (Wide Angle X-rays Scattering) avec  $q > 6 \cdot 10^{-4} \text{Å}^{-1}$ .

Les 7 échantillons, contenus dans des capillaires en quartz de diamètre externe 1,0 mm, sont placés sur un porte-échantillon permettant de modifier la température de ces derniers. La série d'échantillons est alors mesurée, à raison d'un échantillon par minute, pour une température variant par pas de 2°C, en commençant par une température de 25°C pour finir par une température de 53°C. Le porte-échantillon comporte également 3 capillaires nécessaires au traitement des données : un échantillon de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour calibrer les mesures WAXS, un échantillon AgBH pour calibrer les mesures SAXS et un capillaire vide pour soustraire le signal de ce dernier des autres mesures.

# Chapitre 3

## Caractérisations physico-chimiques des mélanges aqueux

### [P<sub>4,4,4,14</sub>]Cl/acide.

#### 3.1 Titration des phases

La détermination des compositions de chaque phase d'un ABS nécessite la mesure de la concentration de chacune des composantes des deux phases. Comme discuté précédemment, nous nous sommes principalement intéressés aux systèmes ABS composés de LI/HCl/H<sub>2</sub>O, car l'acide HCl partage l'anion du LI. Ceci permet une caractérisation complète des compositions des deux phases à l'aide des mesures de la concentration du cation du LI, et du cation H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, car le pKa du HCl est de -6,3 [68] et peut être considéré comme étant complètement dissocié dans la solution.

La neutralité électrique impose alors une concentration en Cl<sup>-</sup> égale à la somme des concentrations des deux espèces cationiques (monovalentes) dans chaque phase.

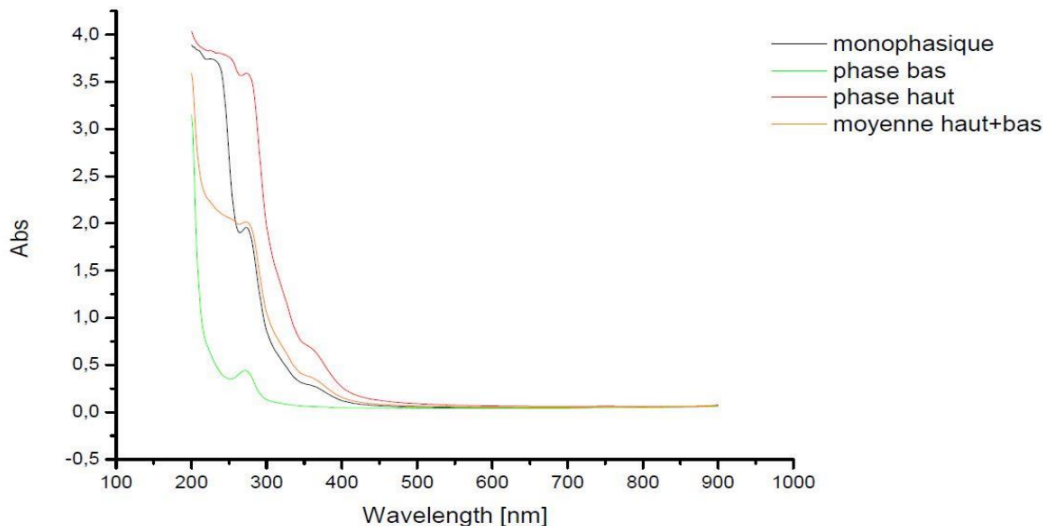
Les phases haute et basse des échantillons biphasiques suivants ont donc été titrées en HCl et en LI:

Sample name	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
HCl (wt%)	18,96	21,62	24,06	21,77	20,95	18,89	24,92
IL(wt%)	19,19	21,63	23,96	18,88	23,81	25,25	19,12
H <sub>2</sub> O(wt%)	61,85	56,75	51,98	59,35	55,24	55,86	55,96

**Tableau 3.1:** Composition en wt% des ABS de LI/HCl/H<sub>2</sub>O utilisés pour les mesures de densité et les mesures de droites conodales, tous biphasiques à 25°C.

### 3.1.1 Titrage du LI

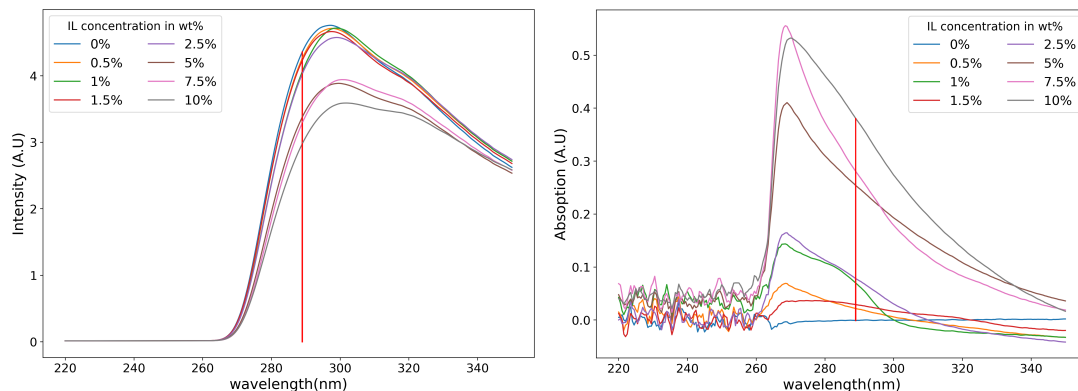
**Titrage par mesure d'absorption UV-Vis.** La solution LI/acide/eau étant transparente, la spectroscopie d'absorption UV/vis ne semble pas à priori la technique la plus adaptée. Cependant, autour de 300 nm, un pied de bande d'absorption du LI apparaît, avant la coupure du signal due à l'absorption de l'eau et du LI vers 200 nm comme illustré par la figure 3.1.



**Figure 3.1:** Spectre UV-visible d'une solution de  $[P_{4,4,4,14}]Cl/acide/eau$  dans l'état monophasique ainsi que dans chaque phase de l'état biphasique.

Nous avons donc tenté de mesurer la concentration du LI dans les solutions en calibrant l'absorption à 290 nm. Les mesures sont reportées pour documentation mais n'ont finalement pas été exploitées, faute de reproductibilité dans une région

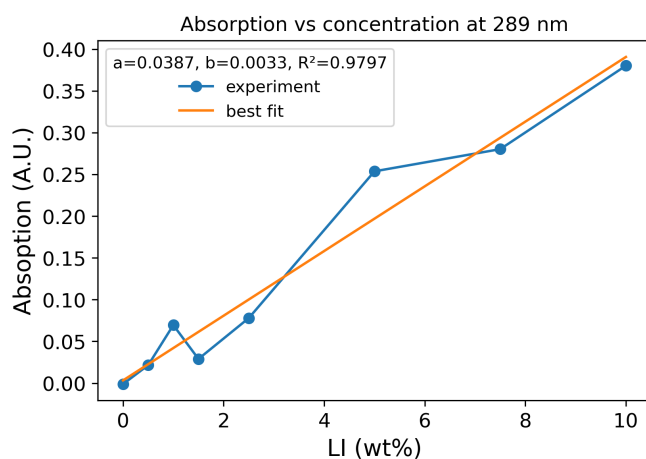
où l'absorption est extrêmement sensible à la concentration et semble aussi dépendre de la quantité d'acide. Un travail long et précis de calibration serait donc nécessaire pour aller au delà.



**Figure 3.2:** Spectre UV-visible des solutions eau/LI à différentes concentrations : (gauche) intensité brute mesurée, (droite) absorption par rapport à la référence (cuve d'eau). La ligne rouge verticale correspond à la longueur d'onde utilisée pour la calibration. La chute d'intensité est due à la forte montée de l'absorption de la cellule vide.

Le *pic* observé sur la figure 3.2 ne représente donc pas un maximum de la bande d'absorption mais une chute de l'intensité due à la combinaison de l'absorption de la cellule vide et du LI. Le choix de la longueur d'onde à laquelle établir une calibration a été fait en observant la longueur d'onde permettant d'obtenir le meilleur coefficient de détermination linéaire  $R^2$  de la courbe d'absorption en fonction de la concentration en LI. La longueur d'onde optimale pour la mesure a été estimée à 289 nm, obtenue en calculant le meilleur coefficient  $R^2$ .

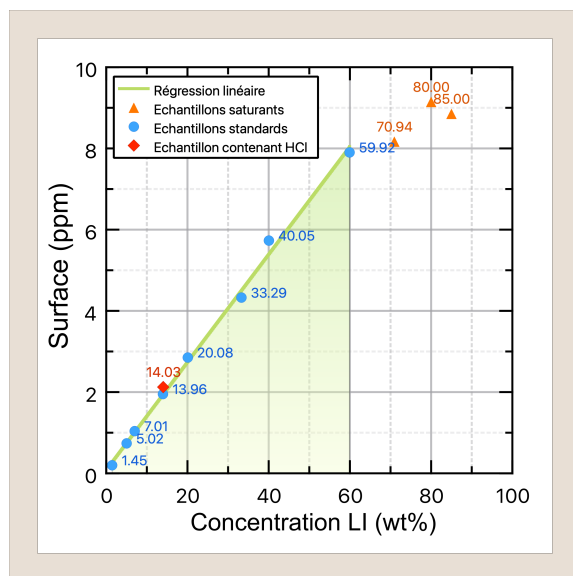




**Figure 3.3:** Absorption à la longueur d'onde de travail (289 nm) en fonction de la concentration en LI

La figure 3.3 montre la calibration obtenue. Cependant, il n'a pas été possible d'obtenir la droite sur une gamme plus large de LI tel qu'il est nécessaire pour la caractérisation des phases hautes des solutions, ou pour des faibles concentrations telles que l'on trouve dans les phases basses. Nous avons donc opté pour un titrage par RMN.

Titration par RMN.



**Figure 3.4:** Intégrale du pic caractéristique du LI mesuré par RMN en fonction de la concentration en LI pour des solutions LI/eau et LI/eau/HCl

Le dosage par RMN a été effectué par comparaison des surfaces de pics avec une quantité connue de DMSO. Les pics retenus sont : DMSO : 2.75 ppm ; PEG : 3.73 ppm. En pratique, 150  $\mu$ L de l'échantillon à doser ont été ajoutés à 600  $\mu$ L d'une solution de DMSO dans D<sub>2</sub>O de concentration connue (223  $\mu$ L de DMSO ajustés à 10  $\mu$ L par D<sub>2</sub>O en fiole jaugée) puis introduits dans le tube RMN. La figure 3.4 présente les résultats de la calibration par mesure de RMN en fonction de la quantité de LI. La droite de calibration obtenue semble tout à fait satisfaisante pour la mesure de la concentration du LI dans un intervalle de 1,45 à 60 wt%, avec une interpolation linéaire de type  $y = ax + b$  avec  $a=13.27$ ,  $b=0,09$ , donnant un coefficient  $R^2 = 0,9966$  tout à fait acceptable. La présence de HCl/DCl a pour effet de décaler l'ensemble des pics observés, ce qui a conduit à décaler de même les limites de la zone d'intégration des surfaces. Une mesure sur un échantillon contenant du HCl se trouve sur la même droite que celles sans acide, attestant que la surface du pic ne dépend pas de la quantité d'acide. Les mesures de RMN indiquent une quantité de LI pour toutes les phases basses inférieure à la quantité minimale détectée par la technique (1,45 wt%), ce qui est en bon accord avec les mesures de concentrations

en LI dans les phases basses d'ABS composés du même acide et LI [38]. Les phases hautes ont été diluées par un facteur 2 afin de s'assurer que la concentration en LI ne dépasse pas les 50 wt% et soit donc dans l'intervalle de linéaire de la calibration. Le résultat des mesures de concentration en LI pour les phases hautes est donné dans le tableau 3.2.

Sample name	S1 <sub>h</sub>	S2 <sub>h</sub>	S3 <sub>h</sub>	S4 <sub>h</sub>	S5 <sub>h</sub>	S6 <sub>h</sub>	S7 <sub>h</sub>
LI(wt%)	59,46	63,75	69,07	60,89	66,18	58,81	65,69

**Tableau 3.2:** Concentrations en wt% de LI dans les phases hautes des échantillons de la table 3.1 (Si<sub>h</sub> correspond à la phase haute de l'échantillon Si), mesurées à 25°C.

### 3.1.2 Titrage de l'acide

Les mesures de concentration en acide dans chaque phase ont été faites à l'aide d'un pH-mètre calibré pour mesurer un pH compris entre 2 et 3, intervalle dans lequel se trouve le pH des phases (hautes et basses) des ABS une fois diluées par un facteur  $\approx 1000$ . En effet, une solution de HCl à 37% (majorant la concentration en acide dans nos solutions) diluée par un facteur 1000 a un pH de 2, de même, une solution diluée par un facteur 1000 ayant un pH de 3 aurait une concentration avant dilution de 3,7 wt%, ce qui est en dessous de la concentration minimale requise pour obtenir une séparation de phase ( $\approx 10$  wt %). Les résultats de la mesure sont donnés dans la table 3.3.

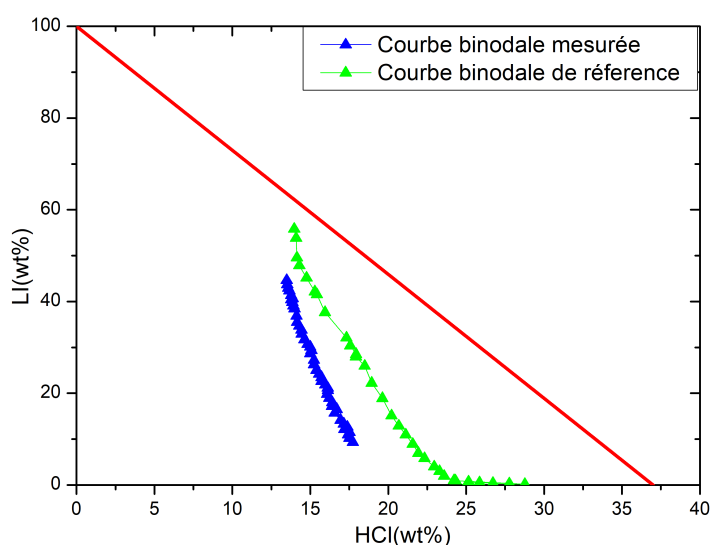
Nom	S1		S2		S3		S4		S5		S6		S7	
Phase	S1 <sub>h</sub>	S1 <sub>b</sub>	S2 <sub>h</sub>	S2 <sub>b</sub>	S3 <sub>h</sub>	S3 <sub>b</sub>	S4 <sub>h</sub>	S4 <sub>b</sub>	S5 <sub>h</sub>	S5 <sub>b</sub>	S6 <sub>h</sub>	S6 <sub>b</sub>	S7 <sub>h</sub>	S7 <sub>b</sub>
HCl(wt%)	11,25	21,25	12,63	25,87	11,18	30,95	13,03	26,78	10,8	23,79	11,27	21,33	11,69	21,99

**Tableau 3.3:** Concentrations en wt% de HCl dans les phases haute et basse des solutions S1-S7 (voir table 3.1, Si<sub>h</sub>/Si<sub>b</sub> correspondent aux phases haute/basse de l'échantillon Si), mesurées à 25°C.

## 3.2 Diagramme de phase d'un ABS

### 3.2.1 Courbe binodale

La courbe binodale d'un ABS composé de LI/HCl/H<sub>2</sub>O a été mesurée à 25°C, à l'aide de la technique dite du "cloud point" décrite dans la section 2.2.2. L'échantillon est placé dans un bécher thermostaté à double couches entre lesquelles circule de l'eau provenant d'un bain thermostaté.



**Figure 3.5:** Courbe binodale obtenue par la méthode cloud point à 25°C pour une composition LI/HCl/H<sub>2</sub>O. La courbe bleue correspond à ma mesure, et la courbe verte correspond à la mesure obtenue pour le même système à la même température dans la littérature [38].

Les différences entre la courbe binodale que j'ai mesurée personnellement et celle mesurée par Mogilireddy et al. [38] utilisant le même LI ( $[P_{4,4,4,14}Cl]$ ) et le même acide, présentées sur la figure 3.5, peuvent être dues à différents facteurs. Les résultats de la méthode du cloud point diffèrent selon l'expérimentateur, le passage de l'état turbide à non turbide (et vice versa) de l'échantillon étant relativement subjective. J'ai constaté expérimentalement que l'état d'un échantillon très proche de la courbe binodale devient évident après l'ajout de moins de 4 gouttes ( $\approx 0,2$ mL) dans un échantillon de 20mL, soit une variation au maximum de 1 wt%. Il semble

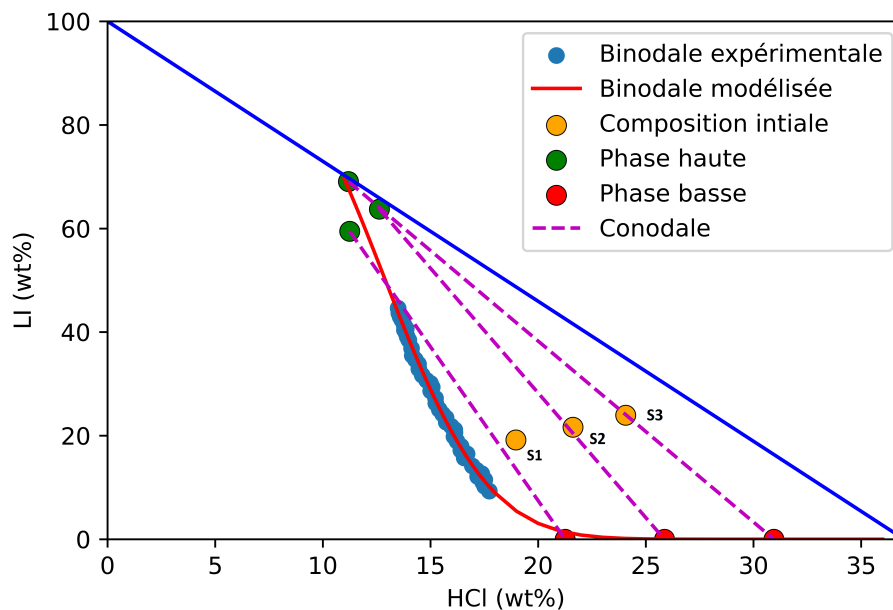
cependant que cette incertitude ne peut expliquer les écarts sur les compositions d'un ordre de 5 wt% observés ici.

L'article [31] propose une explication à ces différences : la mesure dépend grandement du fournisseur de LI, la quantité et la nature des impuretés ayant un impact important sur l'état biphasique ou non de l'échantillon. Aux vues de l'importance de la provenance du LI employé dans un ABS sur les propriétés de ce dernier, les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse ne pourront être directement comparés à ceux obtenus avec un système identique en composition mais utilisant un LI d'un fournisseur différent du nôtre.

### 3.2.2 Détermination des lignes conodales

La détermination des conodales se fait par titration de chaque phase d'une solution initialement biphasique. Une titration complète fournit aussi la binodale. Si cette dernière est déjà connue, une titration partielle ajoutée au fait que le point se situe forcément sur la binodale permet une détermination complète de la ligne.

À partir des concentrations en LI et en HCl



**Figure 3.6:** Représentation des droites conodales pour les échantillons S1, S2 et S3 du tableau 3.1 en utilisant les mesures de concentration en HCl et en LI à 25°C.

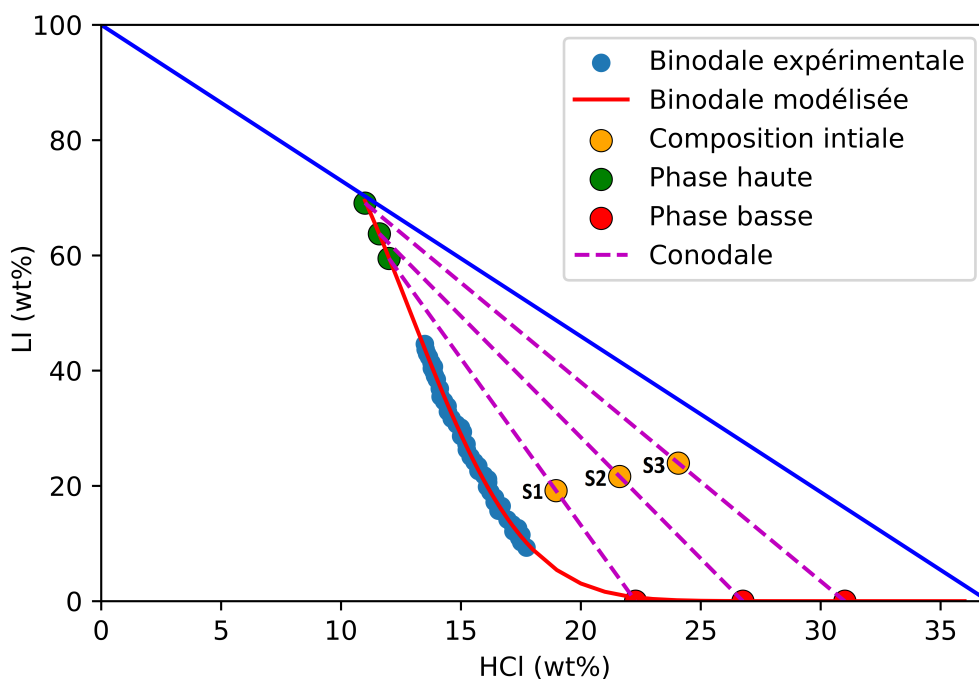
La titration des deux solutés dans chaque phase donnent en principe la caractérisation complète des conodales. Du fait de la très forte acidité des solutions et de la gamme de fonctionnement du pHmètre, de fortes dilutions sont nécessaires et induisent de grandes barres d'erreur. La figure 3.6 montre en effet que les conodales obtenues de cette manière ne rejoignent pas exactement la binodale, même si elles n'en sont pas très éloignées.

**A partir des titrations de LI par RMN et de la binodale**

Les compositions des phases hautes et basses sont donc données en utilisant la courbe binodale que j'ai mesurée à 25 °C. La courbe de binodale étant difficile à obtenir pour des concentrations très importantes en l'un des deux solutés, la courbe binodale a été modélisée pour les hautes concentrations en HCl et en LI à l'aide de l'équation de Merchuk (mentionnée dans le chapitre 1) de la forme :

$$[LI] = A \exp(B[HCl]^3 + C[HCl]^{1/2}) \quad (3.1)$$

où  $[LI]$  et  $[HCl]$  sont les concentrations en wt% de LI et de HCl respectivement, et A, B et C sont des paramètres ajustables du modèle. La modélisation a été effectuée en utilisant la fonction `curve_fit` du module `scipy.optimize` de python et donne  $A=20.159$ ,  $B=-0.0005$  et  $C=0.8752$ . Les résultats du modèle sont présentés sur la figure 3.7, les points bleus représentant les mesures expérimentales appartenant à la courbe binodale et la courbe rouge représentant le résultat de la modélisation de Merchuk.



**Figure 3.7:** Représentations des droites conodales pour les échantillons S1, S2 et S3 du tableau 3.1 à 25°C.

Comme discuté dans le chapitre 2, les compositions des deux phases d'un échantillon biphasique se trouvent sur la courbe binodale. La composition de la phase haute (points verts sur la figure 3.7) est alors donnée par l'intersection de la courbe binodale et de la droite horizontale d'équation  $y=[LI]$ , où  $[LI]$  est la concentration en LI de la phase haute mesurée par RMN.

Enfin, l'intersection de la droite passant par la composition de la phase haute et de l'échantillon initial (points oranges), la droite conodale (lignes pointillées violettes), avec la courbe binodale nous donne la composition de la phase basse (points rouges).

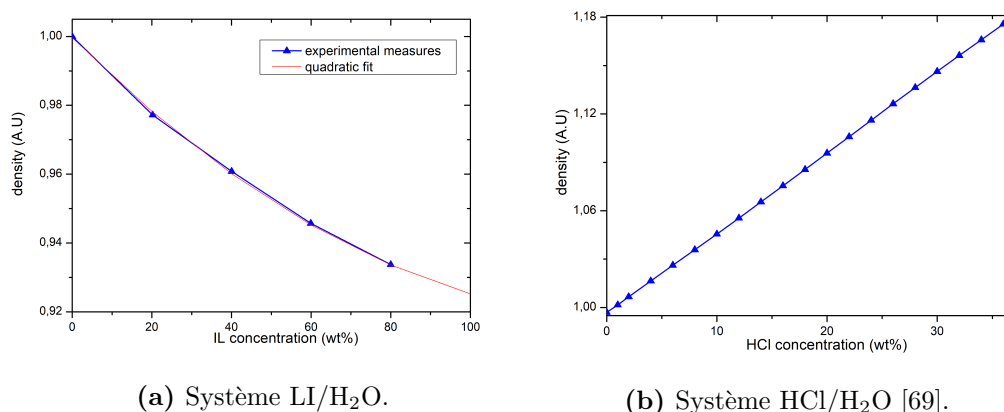
Il est intéressant de noter que l'extrapolation de la courbe binodale pour des quantités d'acide supérieures à 25 wt% nous donne une concentration en LI très faible, en accord avec les mesures de RMN effectuées dans la phase basse.

### 3.3 Densité

Les mesures de densité, au delà de leur intérêt propre, nous fournissent aussi les valeurs de paramètres nécessaires pour d'autres mesures, telle que la contribution de la poussée d'Archimède dans la mesure de la goutte pendante et dans la séparation spinodale.

#### Mélanges binaires

La figure 3.8a montre les mesures de la densité à 25°C d'une solution binaire LI/H<sub>2</sub>O en fonction de la concentration en LI. Les données de la figure 3.8b pour une solution HCl/H<sub>2</sub>O proviennent de la référence [69].



**Figure 3.8:** Mesure de la densité des systèmes binaires LI/H<sub>2</sub>O et HCl/H<sub>2</sub>O à 25 °C en fonction de la fraction massique de soluté.

LI (wt%)	0	20	40	60	80
Densité	0,997	0,977	0,961	0,946	0,934

**Tableau 3.4:** Densité de solutions LI/H<sub>2</sub>O en fonction de la concentration massique en LI, à la température de 25°C.



La non linéarité de la densité du mélange LI/H<sub>2</sub>O en fonction de la fraction massique de LI indique une contraction des volumes du mélange, non observée pour le système HCl/H<sub>2</sub>O qui suit un comportement de solution idéale.

### Mélanges ternaires

La table 3.5 donne les densités de chaque phase de systèmes biphasiques à 25°C, composés de LI/HCl/H<sub>2</sub>O dont les compositions peuvent être trouvées dans la table 3.1.

Nom	S2		S4		S5		S6		S7	
Phase	S2U	S2L	S4U	S4L	S5U	S5L	S6U	S6L	S7U	S7L
Densité	0,986	1,097	X	1,116	0,990	1,183	0,988	1,104	0,990	1,099

**Tableau 3.5:** Densité des deux phases de différents ABS composés de LI/HCl/H<sub>2</sub>O à 25°C

Si l'additivité des volumes n'est pas observée pour les système binaires LI/H<sub>2</sub>O et n'est donc pas attendue pour le système ternaire que sont les ABS, les densités des phases sont tout de même cohérentes car inférieures à 1 pour les phases hautes riches en LI et pauvres en acide, et supérieures à 1 pour les phases basses riches en acide et pauvres en LI. La densité de la phase basse S5L semble cependant surestimée, car supérieure à celle d'une solution HCl à 37 wt%.

## 3.4 Tension de surface

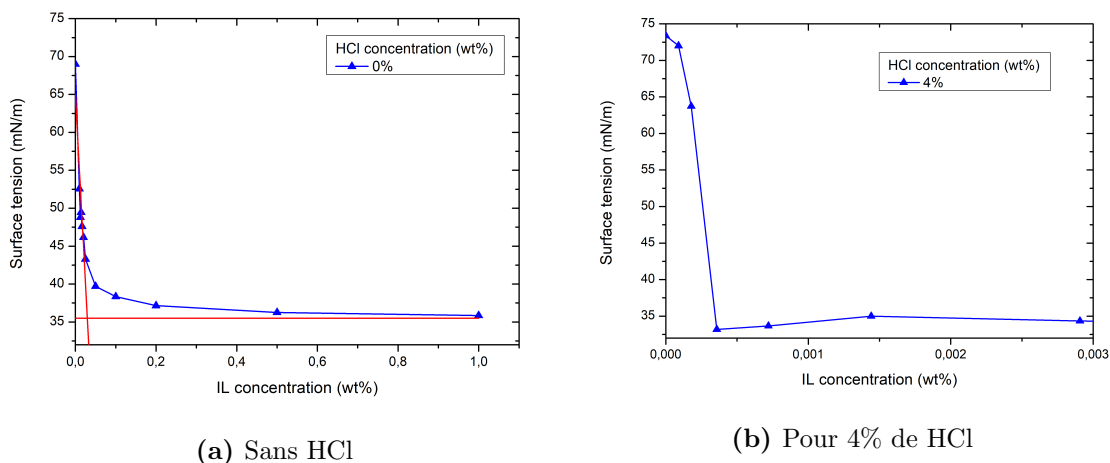
### 3.4.1 CMC

Des deux méthodes les plus classiques pour mesurer la CMC d'un surfactant ionique, à savoir la mesure de la conductivité ou la mesure de la tension de surface, c'est la seconde qui a été retenue. En effet, la valeur de la CMC d'un surfactant dans une solution dépend entre autres de la concentration en acide présent dans cette solution. Dans notre cas, la concentration en porteurs de charges plus mobiles que le volumineux cation du LI, dont la masse molaire de  $\approx 399$  g/mol est plus de 10 fois supérieure à celle de l'ion Cl<sup>-</sup> par exemple, est trop importante pour pouvoir

mesurer une variation significative de la conductivité associée à une micellisation du LI pour les faibles concentrations.

Le protocole expérimental pour mesurer la CMC du LI dans une solution de concentration en acide donnée,  $c_a$ , est le suivant : une solution S0 d'eau et d'acide à une concentration  $c_a$  est préparée et est utilisée pour diluer une solution S1 contenant de l'eau, de l'acide à une concentration  $c_a$  et une concentration  $c_{LI}$  en LI supposée supérieure à sa CMC, hypothèse vérifiée a posteriori à l'aide des résultats obtenus. La concentration en LI des solutions issues de la dilution de S1 par S0 a donc une concentration en acide  $c_a$  et une concentration en LI que l'on peut faire varier sur l'intervalle  $[0, c_{LI}]$ .

La valeur de la tension de surface mesurée entre l'air et une solution d'eau et de liquide ionique diminue lorsque la concentration de ce dernier augmente, jusqu'à atteindre un plateau lorsque la CMC est atteinte. Cette dernière peut donc être calculée en déterminant la concentration en LI à partir de laquelle la tension de surface n'évolue plus, tension de surface mesurée à l'aide de la technique de la goutte pendante.



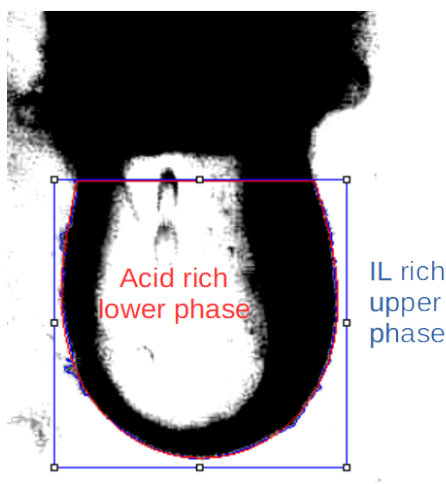
**Figure 3.9:** Mesure de la CMC du LI à 25°C en solution aqueuse par la méthode de la goutte pendante

Les mesures de la tension de surface en fonction de la concentration en LI pour une concentration en HCl de 0% et 4% en wt% sont présentées sur la figure 3.9, et les valeurs de la CMC mesurées pour ces deux concentrations en HCl sont respectivement

$2,95 \cdot 10^{-2} wt\%$  et  $3,5 \cdot 10^{-4} wt\%$ . On peut remarquer une chute importante de la CMC avec la concentration de l'acide, qui favorise la formation de micelles. Ceci rend difficile la mesure de la CMC pour des échantillons avec une concentration en acide supérieure à 4%

### 3.4.2 Tension de surface entre deux phases

Le même montage a également été utilisé pour mesurer la tension de surface entre deux phases d'un ABS composé de LI/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O à 25 °C. La sensibilité des équipements impose une faible concentration en acide, et nos tentatives de calorifuger le montage, qui nous aurait permis de chauffer l'échantillon et obtenir une séparation de phase pour une concentration plus faible en acide, ont été infructueuses. Le choix de l'acide HNO<sub>3</sub> s'est donc imposé. En effet, la concentration de HNO<sub>3</sub> induisant une séparation de phase à température ambiante est bien plus faible que celle de HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figure 3.10:** Image d'une goutte de phase basse dans la phase haute d'une solution composée de LI/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (29,4/4,8/65,8 en wt %) à 25°C. La courbe bleue correspond aux contours de la goutte identifiés par le plugin et la courbe rouge aux contours obtenus par le modèle

La tension de surface entre les deux phases du mélange LI/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (29,4/4,8/65,8 en wt %) à 25°C est de  $0,69 \pm 0,24$  mN/m, ce qui est une valeur très basse. En com-

paraison, la tension de surface entre l'air et l'eau est de 72.8 mN/m et celle entre l'eau et l'huile de silicone que nous avons utilisée pour valider la calibration du montage est autour de 19 mN/m à température ambiante.

### 3.5 Caractérisation de l'interface par méthode optique (nappe tiltée)

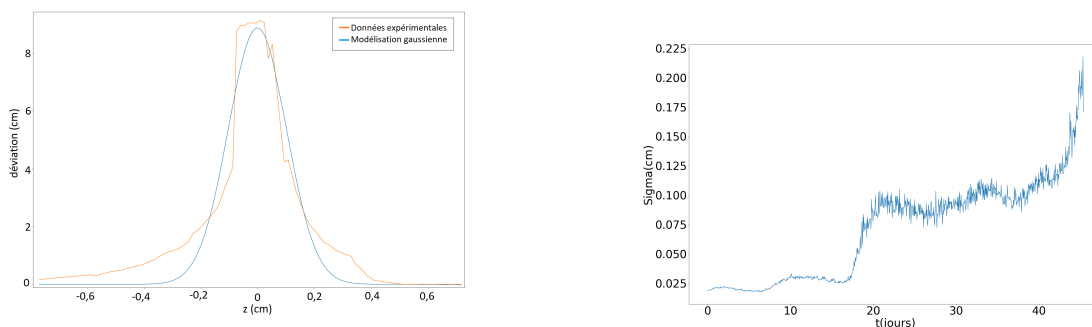
La technique de la déviation d'une nappe de lumière, décrite dans la section 2.2.6, a été utilisée pour caractériser l'interface d'un ABS composé de LI/HCl/H<sub>2</sub>O à 30,4/15,3/54,3 wt%, monophasique à température ambiante (25°C). Cependant, la présence du ménisque, déviant très fortement le faisceau dans la région d'intérêt, empêche une mesure des gradients de concentration autour de l'interface à l'équilibre. Nous avons donc examiné une situation hors équilibre, aux "premiers" temps de la remixion des deux phases d'un échantillon préalablement séparé. L'idée est d'en déduire les processus gouvernant la remixion, particulièrement lente sans sollicitation mécanique. L'extrapolation à  $t=0$  nous donne des informations sur l'épaisseur caractéristique de l'interface à l'équilibre.

L'échantillon a donc d'abord été chauffé à une température de 50°C à laquelle la séparation de phase est observée, puis thermalisé à une température de 25°C constante tout au long de l'expérience. Les deux phases pures ("suffisamment" loin de l'interface) sont initialement homogènes. Il convient alors de définir une concentration  $c$  normalisée de l'une des deux phases choisie arbitrairement, valant 1 dans la phase choisie pure et -1 dans sa phase complémentaire pure.

Au terme d'une décomposition spinodale, comme décrit plus loin dans le chapitre 5, en choisissant cette norme pour l'expression de la concentration et en prenant arbitrairement  $c(z)=1$  pour  $z$  dans la phase haute pure, la concentration de l'ABS à l'équilibre est de la forme  $c(z) = \tanh(\frac{z}{2\epsilon})$ , où  $\tanh$  est la fonction tangente hyperbolique et  $\epsilon$  est une constante caractéristique de la taille de l'interface. Le gradient de concentration le long de l'axe  $z$  est alors donné par:

$$\frac{1}{2\epsilon} \frac{\partial \tanh\left(\frac{z}{2\epsilon}\right)}{\partial z} = \frac{1}{2\epsilon} \sinh^2\left(\frac{z}{2\epsilon}\right) \quad (3.2)$$

L'amplitude de la déviation du faisceau,  $L$ , est finalement modélisée par une distribution gaussienne en fonction de  $z$ , "proche" de la distribution de la forme  $\sinh^2(z)$  attendue à l'instant  $t=0$ . En effet, si le seul mécanisme responsable du retour à l'état monophasique du système est la diffusion entre ces deux phases, les gradients de concentration devraient suivre une loi gaussienne centrée sur l'interface, et dont l'écart type noté  $\sigma$  varie linéairement avec le temps. De plus, si la position de l'interface ne bouge pas au cours du temps (comme il a été observé expérimentalement), la gaussienne est symétrique même en cas de viscosité différente des deux phases. Un exemple de cette modélisation est donné sur la figure 3.11a pour  $t= 40$  jours.



(a) Mesure (ligne bleue) et modélisation par une distribution gaussienne (ligne orange) de la déviation de la nappe laser en fonction de  $z$  après 40 jours de diffusion.

(b) Évolution de la largeur de l'interface ( $\sigma$ ) d'un échantillon biphasique évoluant vers son état monophasique en fonction du temps.

**Figure 3.11:** Résultat de la mesure de la nappe tiltée sur l'interface d'un ABS à 25°C composé de LI/HCl/H<sub>2</sub>O à 30,4/15,3/54,3 wt% sur une période de 50 jours.

Comme on peut l'observer sur la figure 3.11b qui représente l'évolution de  $\sigma$  sur un mois, le tracé ne suit pas une loi linéaire simple. Plus étonnant encore, l'interface semble ne pas évoluer pendant plusieurs jours avant de croître sur une courte période.

Plusieurs facteurs ont été avancés pour expliquer l'apparition de perturbations qui provoquent la croissance de la taille de l'interface par paliers, comme des vibrations dues à l'ouverture de la porte donnant sur l'expérience. Cependant, aucun de ces

paramètres ne pourrait expliquer l'absence d'évolution de l'interface, pendant des périodes parfois d'une dizaine de jours. Il est donc plus probable que l'échantillon atteint un équilibre instable, qui suite à une perturbation va évoluer vers un état où son interface est plus diffuse, avant de se stabiliser dans cet état jusqu'à la prochaine perturbation.

Ces paliers empêchent l'extrapolation à  $t=0$ . La première mesure exploitable donne une largeur caractéristique de 250 microns, montrant que le système a déjà évolué. En effet, puisqu'une interface réfléchissante pour la lumière est présente à l'équilibre, des gradients de concentration forts sur des épaisseurs de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde visible, et non sur 250 microns, devraient être présents.

# Chapitre 4

## Etudes structurales

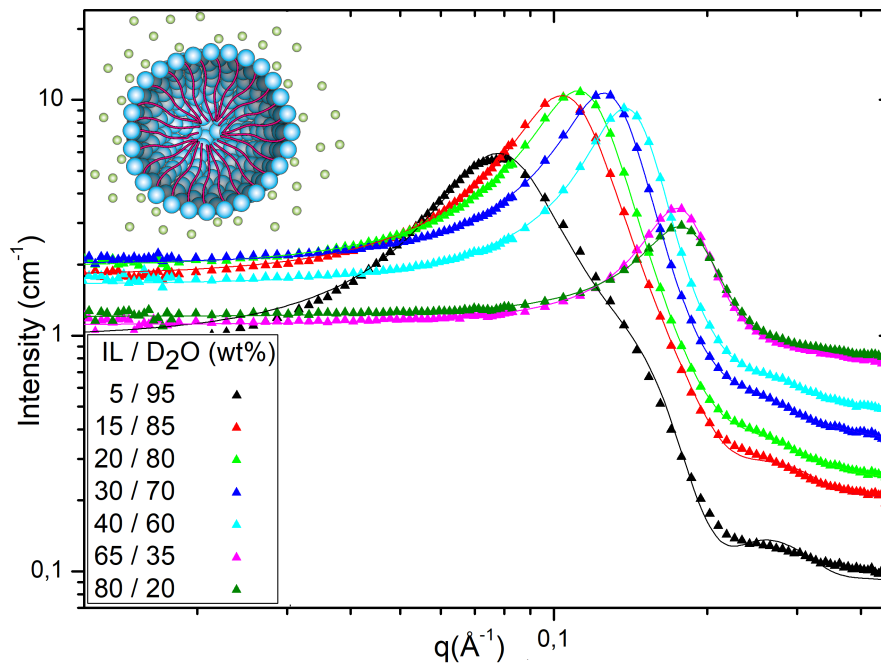
Le cation du LI, l'ion  $[P_{4,4,4,14}]^+$ , est un tensioactif ionique. On peut donc s'attendre à ce qu'il présente des propriétés d'auto-assemblage menant à la formation de micelles en milieux aqueux lorsqu'une concentration seuil, la concentration micellaire critique (CMC) est atteinte. Il est alors thermodynamiquement favorable pour les cations de s'agréger et de former des micelles. Toute addition ultérieure de tensioactifs après avoir atteint la CMC ne fera qu'augmenter le nombre de micelles et/ou leur taille, tandis que la quantité de tensioactifs libres (ou monomères) restera constante.

La caractérisation de la structure que l'ensemble des micelles adopte en fonction de paramètres telles que la concentration en acide ou la température permet une étude des interactions entre les micelles ainsi qu'avec les autres espèces (ions) présentes dans la solution. Ces variations structurales, mesurées expérimentalement par technique de diffusion, sont responsables de la transition de l'état monophasique vers l'état biphasique de la solution. Nous avons donc entrepris de caractériser l'évolution structurale des micelles, en fonction de la concentration en LI, en acide, de la nature de l'acide et de la température, puisque ces quatre paramètres sont les principaux facteurs déterminant l'état, biphasique ou non, de la solution. Une fois établi le lien entre l'organisation structurale des micelles et l'état macroscopique de la solution, il est également important de comprendre et modéliser les mécanismes responsables de l'évolution de la structure avec les paramètres mentionnés précédemment.

Ce chapitre rassemble les études structurales, principalement articulées autour de mesures de diffusion de neutrons (SANS) mais aussi de SAXS, ainsi que l'élaboration d'un modèle théorique justifié expérimentalement par un titrage de la concentration en ion  $\text{Cl}^-$  libres dans la solution.

## 4.1 Organisation du LI dans l'eau

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à des mélanges binaires LI/eau afin d'identifier par la suite l'effet de l'addition d'acide sur la structure des ABS.



**Figure 4.1:** Mesure expérimentale (points) et résultat de l'ajustement numérique du modèle utilisé (lignes) de l'intensité diffusée par des micelles de LI pour diverses compositions LI/D<sub>2</sub>O en fonction de q. Le schéma représente une micelle de LI, queues hydrophobes vers l'intérieur et ions chlorure à proximité de la surface formée par les têtes chargées. Mesures : D11, ILL.

Les données expérimentales sont représentées sur la figure 4.1. Nous pouvons observer un profil de l'intensité semblable pour tous les échantillons LI/eau. Un pic de corrélation, caractéristique d'une force répulsive entre les objets étudiés, est



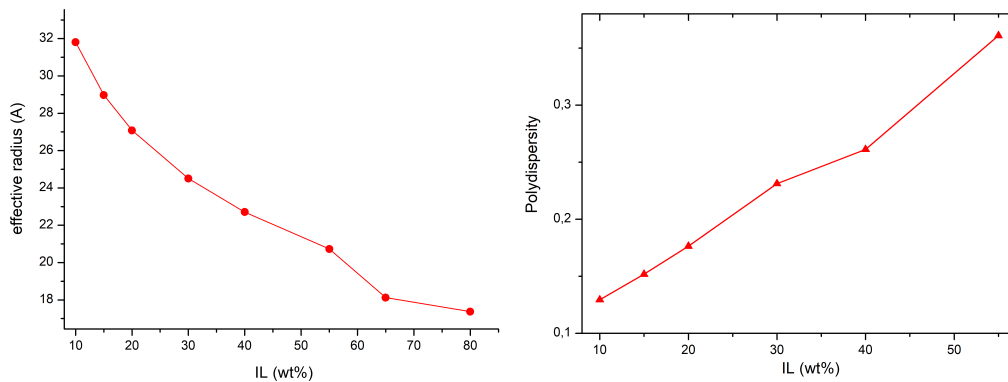
observé dans la solution, aux alentours de  $q^* = 0.1\text{\AA}$ . Ce pic est associé à la distance moyenne entre les micelles dans la solution que l'on peut obtenir par la relation  $d^* = \frac{2\pi}{q^*}$ . On observe une diminution de la distance moyenne (déplacement du pic vers les grandes valeurs de  $q$ ) entre les micelles lorsque la fraction de LI augmente.

Sur la figure 4.1 est aussi représentée une micelle de LI (sans le solvant). Les longues chaînes  $C_{14}$  (représentées en rouge sur le schéma) aliphatiques et donc hydrophobes du LI se regroupent au centre de la micelle tandis que les têtes hydrophiles (sphères bleues) constituent la surface de cette micelle en contact avec le solvant et "protègent" de ce dernier les chaînes hydrophobes. Les têtes étant chargées positivement, les ions  $\text{Cl}^-$  (sphères vertes) présents dans la solution sont attirés par les micelles et forment avec le solvant (eau et monomères de LI) la couche dite Electrical Double Layer (EDL) sur laquelle nous reviendrons par la suite.

Une modélisation à l'aide du logiciel de modélisation SasView, tel que décrit au chapitre 2, mène pour la majorité des compositions à la combinaison d'un facteur de forme de sphère avec un facteur de structure de sphère dure.

LI/D <sub>2</sub> O (wt%)	forme	structure	dimension (Å)	rayon effectif (Å)
5/95	cylindre	hardsphere	R=17.3 L=37.9	38.2
10/90	sphère	hardsphere	R=19.7	31.8
15/85	sphère	hardsphere	R=19.2	28.9
20/80	sphère	hardsphere	R=18.6	27.1
30/70	sphère	hardsphere	R=17.3	24.6
40/60	sphère	hardsphere	R=15.3	22.7
55/45	sphère	hardsphere	R=12.4	20.7
65/35	sphère inversée	hardsphere	R=5.7	18.1
80/20	sphère inversée	hardsphere	R=5.6	17.3

**Tableau 4.1:** Paramètres ajustés aux courbes expérimentales de SANS pour les échantillons LI/eau: la dimension se réfère au rayon de la sphère du facteur de forme et le rayon effectif à celui du facteur de structure.



**Figure 4.2:** Gauche : Évolution du rayon de la sphère et de la distance entre les sphères (rayon effectif) en fonction de la fraction massique de LI en solution. Droite : évolution de la polydispersité du rayon du facteur de forme en fonction de la concentration en LI.

Le tableau 4.1 présente les résultats des modélisations des échantillons LI/eau. La présence de micelles est observée pour une concentration en LI de 5%, ce qui est cohérent avec les mesures de CMC de la section 3.4.1.

Dans le cas présent, le rayon effectif de la sphère dure du facteur de structure, supérieur à celui du facteur de forme, reflète des interactions électrostatiques entre les sphères, forcément répulsives, qui conduit à un rayon d'exclusion supérieur au rayon de giration de la micelle. Les interactions électrostatiques imposent ainsi une distance moyenne entre sphères qui se manifeste par le pic de corrélation.

Le facteur de forme obtenu pour la plus faible fraction de LI, 5 %wt, est celui d'une micelle cylindrique. Il est important de remarquer que le rayon du cylindre est très proche de la moitié de sa longueur, donnant ainsi à la micelle une forme légèrement prolate. Ceci signifie que le volume et la forme de ces micelles sont finalement très proches de ceux obtenus pour les micelles sphériques à une concentration supérieure. Pour les concentrations en LI supérieures, les micelles sont modélisées par des sphères, dont le rayon ne décroît que légèrement pour des concentrations en LI de 10-40 wt%. Nous avons donc une augmentation du nombre de micelles et non une augmentation de leur taille lorsque la fraction de LI augmente en solution. Cet agencement mène à une diminution de la distance entre micelles, comme indiqué sur la figure 4.2 par la diminution du rayon effectif avec l'augmentation de la concentration en LI. On

a donc une force électrostatique entre micelles supérieure, qui les comprime pour imposer une symétrie sphérique d'une part, réduire légèrement leur rayon d'autre part.

Dans la zone intermédiaire correspondant à une fraction massique de LI de 40-60, on pourrait s'attendre à une phase bicontinue. Cependant les données sont bien représentées par des sphères de rayon moindre, dans lesquelles les chaînes C14 doivent s'enchevêtrer.

Enfin, au-delà d'une fraction de 65 wt%, le rayon des micelles chute considérablement, phénomène attribué à l'inversion du rôle solvant/soluté entre le LI et l'eau. Ces sphères correspondent donc à des sphères d'eau dans du LI.

Ces mesures permettent également d'estimer le nombre d'aggrégation  $N$  d'une micelle correspondant au nombre de surfactants la composant. Dans le cadre du modèle de la goutte d'huile [70], on considère le noyau hydrophobe de la micelle comme étant une sphère dont le rayon est égal à la longueur  $l_c$  de la chaîne alkyle étirée composant un cation du LI de volume  $V = Nv$  où  $v$  est le volume d'une chaîne.

On obtient alors  $N = 4/3\pi \frac{l_c^3}{v}$ . Pour des alcanes à température ambiante, on peut utiliser les valeurs  $l_c = 0.15 + 0.1265.m$  nm et  $v = 0.0274 + 0.0269m$  nm<sup>3</sup> [71] où  $m$  est le nombre de carbones composant la chaîne.

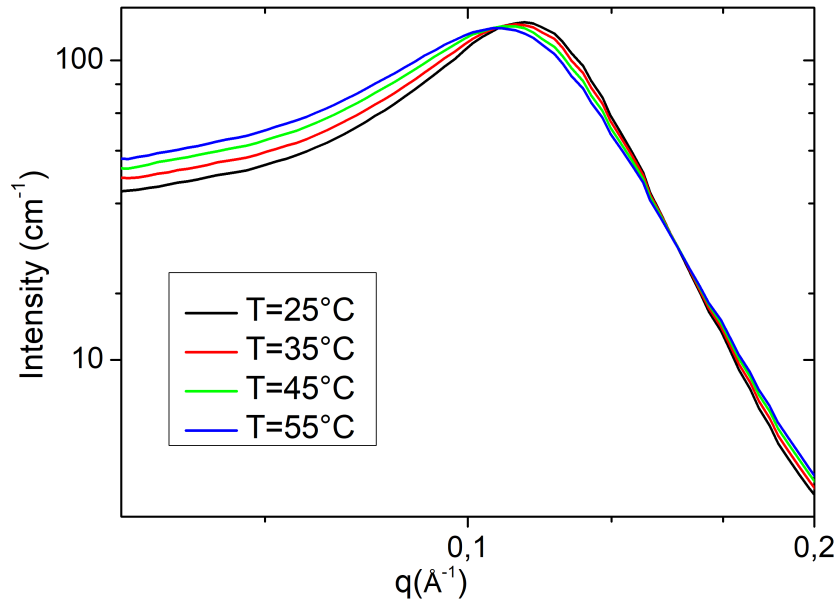
Dans le cas du cation  $[P_{4,4,4,14}]^+$ ,  $m = 14$  et on obtient une longueur de chaîne  $l_c \approx 19\text{\AA}$  et un nombre d'aggrégation  $N \approx 73$ . Deux points doivent cependant être notés, même si ces derniers pourraient se compenser pour donner un rayon en bon accord avec celui observé expérimentalement :

-ce modèle ne prend pas en compte la tête du cation de LI composée de trois chaînes de  $C_4H_9$  et d'un atome P central. Le rayon devrait en réalité dépendre des angles formés par ces trois chaînes carbonées avec la surface des micelles.

-l'absence d'un éventuel repliement ou désordre de la chaîne hydrophobe, qui pourrait expliquer les valeurs inférieures des rayons mesurés en SANS comparées au rayon de 19Å.

Enfin, nous avons contrôlé l'évolution de la structure en fonction de la température, dans la plage sur laquelle on observe la séparation de phase en présence d'acide. Les

données sont présentées sur la figure 4.3 : aucun changement structural significatif n'est observé dans les mesures, conformément à l'absence de séparation de phase.

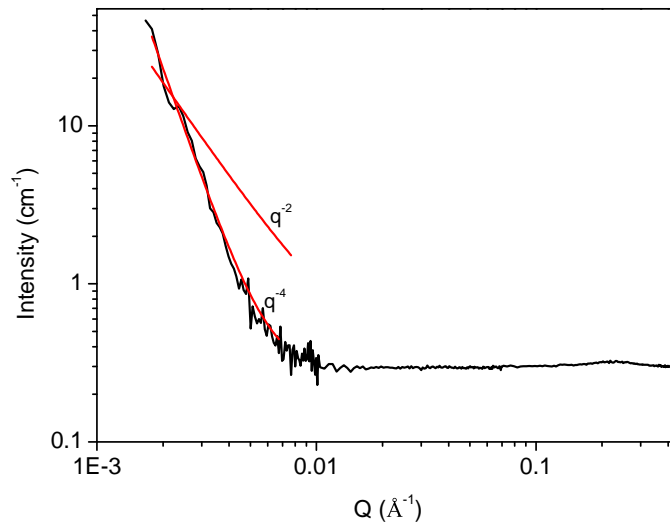


**Figure 4.3:** Dépendance en température de l'intensité diffusée par SANS pour une solution de LI/D<sub>2</sub>O à 20/80 wt.%. Mesures : NIMROD, ISIS-UK.

## 4.2 Organisation du LI dans un ABS

Un changement important de l'intensité diffusée par les micelles de LI en solution est observé suite à l'addition d'acide. Le signal diffusé dépend de trois paramètres que nous avons fait varier : la nature de l'acide, les concentrations initiales des échantillons et la température de ces derniers. Nous avons donc effectué des mesures SANS sur des solutions contenant de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique. Les mesures ont été effectuées dans la phase haute, riche en LI, pour les échantillons biphasiques. Nous avons également attendu 30 minutes après chaque changement de température, afin de s'assurer que les échantillons soient dans leurs états d'équilibre. Le choix de cette durée se base sur des mesures préliminaires sur un échantillon suite à une augmentation de la température, pour lequel la mesure SANS ne varie plus après une quinzaine de minutes.

## 4.2.1 ABS en acide nitrique



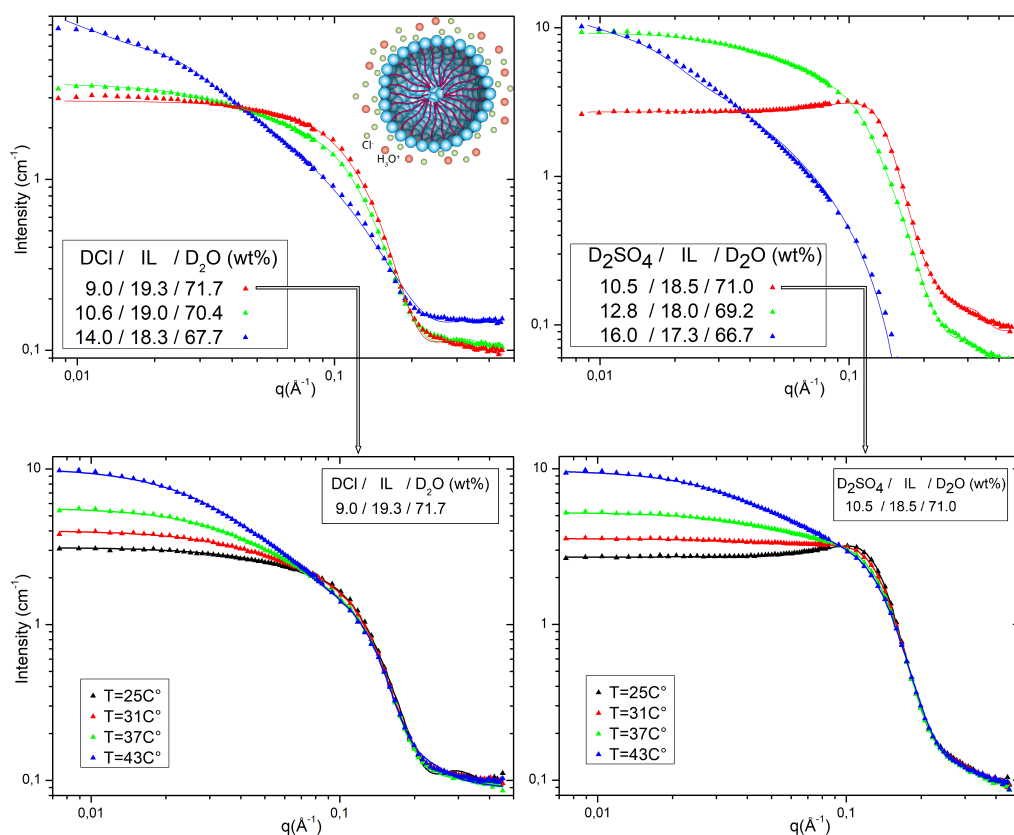
**Figure 4.4:** Intensité diffusée en SANS de la phase haute d'un échantillon composé de  $\text{DNO}_3/\text{LI}/\text{D}_2\text{O}$  (4,8/29,4/65,8 wt %) à 25°C. Les lignes rouges montrent l'ajustement sur cette gamme de  $q$  réduite d'une loi en  $q^{-4}$ , comparée à une pente en  $q^{-2}$ . Mesures : D11, ILL.

Comme mentionné dans la section 1.2.4, en présence de  $\text{HNO}_3$  une séparation de phase est observée pour des concentrations très faibles (au-delà d'un seuil de l'ordre de 1 wt%) à température ambiante. L'ABS avec  $\text{HNO}_3$  étant biphasique à température ambiante dès l'ajout d'une faible quantité d'acide, une seule mesure sur un échantillon utilisant de l'acide nitrique deutérié a été effectuée.

La figure 4.4 montre le résultat de cette mesure pour la phase du haut, la phase du bas ne diffusant pas suffisamment en raison de sa faible concentration en cation de LI (responsable du contraste) pour obtenir une mesure exploitable. Le résultat obtenu diffère totalement de ceux obtenus pour les autres mesures, présentées dans la section suivante. La pente à petits  $q$  suit une décroissance en  $q^{-4}$ , typique d'une loi de Porod, signifiant que le rayonnement est diffusé par une interface plane à cette échelle. Les objets fournissant le contraste sont donc a priori beaucoup plus gros, d'une taille de  $2\pi/0.002 \approx 300$  nm. Ceci n'empêche pas la coexistence avec des objets plus petits, dont le signal peut être enfoui sous le signal quasiment plat couvrant la gamme des grands  $q$  et dû en grande partie à la diffusion incohérente (non soustraite

ici). On devine en effet un pic autour de  $q=0.2 \text{ \AA}^{-1}$ , similaire à celui observé dans les solutions LI/eau aux plus grandes fractions de volume de LI. On note cependant que la présence de gros objets n'est pas en accord avec le fait que l'échantillon est transparent à la lumière visible. Par manque de temps et de mesures, l'analyse de la structure en acide nitrique n'a pas pu être poursuivie.

#### 4.2.2 ABS en acide chlorhydrique et sulfurique.



**Figure 4.5:** Mesure expérimentale (points) et modèle théorique (lignes) de l'intensité en fonction de  $q$  mesurée en SANS sur des ABS composés de deux types d'acides deutériés différents: DCl (à gauche) et D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (à droite). Les 2 figures du haut présentent les résultats pour diverses concentrations d'acides à 25°C. Les 2 figures du bas présentent les résultats pour les ABS les moins concentrés de chaque acide en fonction de la température. Mesures : D11, ILL.

La figure 4.5 présente l'intensité mesurée pour les deux types d'acides deutériés (DCl, gauche et D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, droite). Les figures du haut présentent les données et ajustements pour différentes concentrations d'acide en conservant un rapport  $\frac{n(LI)}{n(D_2O)}$  constant, à 25 °C. Les figures du bas montrent l'évolution du signal en fonction de la température pour deux échantillons composés de DCl et de D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dont les températures de séparation de phases sont respectivement 38 et 36 °C. On observe une augmentation de l'intensité diffusée au petit q lorsque la concentration en acide ou la température augmente, ce qui suggère une agrégation dans le système de façon similaire avec l'augmentation de la quantité d'acide et de la température.

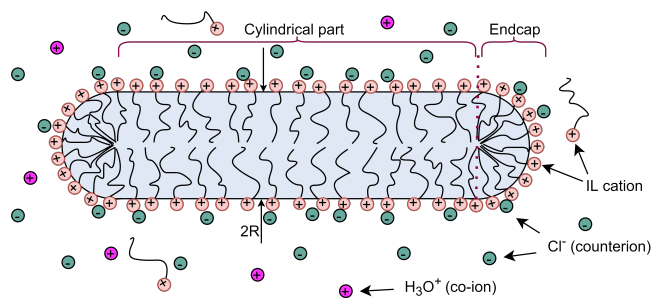
La modélisation de nos données révèle deux modèles plausibles pour expliquer cette évolution : (i) un changement de la forme des micelles, qui adopteraient alors une forme cylindrique dont le rayon serait toujours le même que celui des micelles sphériques en absence d'acide et dont le facteur de structure serait toujours de type hardsphere, ou (ii) un changement dans l'expression du facteur de structure prenant en compte une force attractive entre des micelles sphériques.

### 4.2.3 Modèle I: Micelles cylindriques

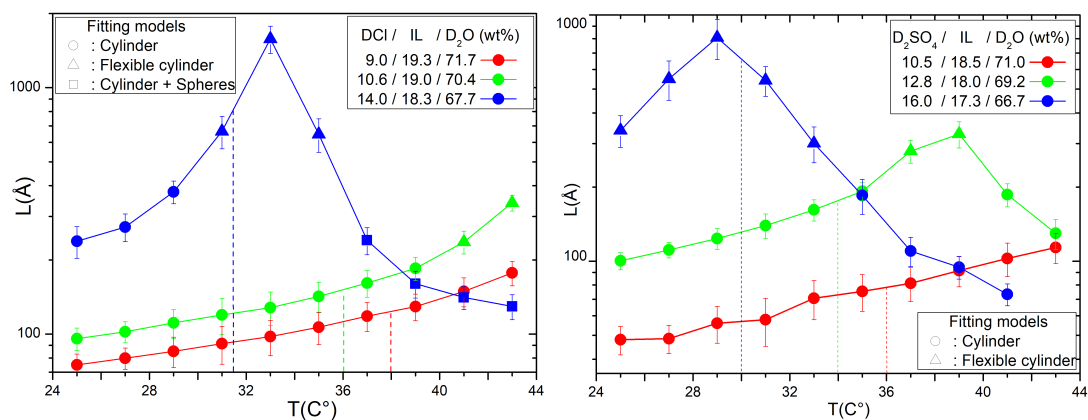
Le facteur de structure de type hardsphere n'est généralement valide que pour des interactions entre des micelles sphériques. Dans le cas de micelles cylindriques, il est tout de même possible d'utiliser ce facteur de structure en imposant un rayon effectif du volume sphérique exclu égal à la demi-diagonale du cylindre, choix justifié par l'origine stérique de cette répulsion causée par la rotation des cylindres autour de leur centre de masse.

La longueur des cylindres, représentée sur la figure 4.6, évolue en fonction de la nature et de la concentration en acide ainsi que de la température de la solution.

DCl/LI/D <sub>2</sub> O (wt%)	dimensions (Å)
(S1) 9/19.3/71.7	R=16.1, L=38.6
(S2) 10.6/19/70.4	R=14.5 L=98.3
(S3) 14/18.3/67.7	R=14.1, L=886.3
D <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /LI/D <sub>2</sub> O (wt%)	dimensions (Å)
(S4) 10.5/18.5/71	R=14.7, L=63.0
(S5) 12.8/18/69.2	R=15.321, L=104.9
(S6) 16/17.3/66.7	R=18.6, L=1611.3



**Tableau 4.2:** Paramètres issus des ajustements des modèles SANS des échantillons ABS à 25°C (monophasiques), où R et L sont respectivement les rayons et les longueurs des cylindres en Å



**Figure 4.6:** Longueur du cylindre ( $L$ ) obtenue par ajustement des données expérimentales (en Å) en fonction de la température (en °C) pour les deux types d'acides.

Au delà d'une certaine longueur de cylindre, un autre facteur de forme a dû être utilisé pour tenir compte de la flexibilité du cylindre. Finalement, le modèle de cylindres flexibles s'est avéré insuffisant pour modéliser les données de l'échantillon le plus concentré en acide DCl. Il a alors été nécessaire de prendre en compte la présence de micelles sphériques de LI de rayon  $R = 14\text{Å}$ , rayon proche de ceux obtenus pour des échantillons de LI/H<sub>2</sub>O à 40 % de LI. En effet, si la concentration de LI dans la solution monophasique est autour de 20 %, ceci permet de supposer une concentration de LI dans la phase du haut après séparation autour de 40 %, les volumes des deux phases étant proches et la majorité du LI se trouvant dans la



phase haute.

Si une croissance de la longueur des micelles est constatée pour la majorité des échantillons lorsque la température de la solution ou la concentration en acide augmentent, une inversion de cette tendance est cependant observée au-delà d'une température seuil. Cette dernière est atteinte plus rapidement pour les échantillons les plus concentrés en acide.

Enfin, les lignes pointillées sur la figure 4.6 représentent les températures de séparation de phase des échantillons. Nous n'observons pas de corrélation directe entre ces dernières et l'évolution de la taille des micelles dans un ABS comme initialement supposé.

L'origine de l'augmentation de la longueur des micelles de LI avec la température pourrait être de nature entropique, ayant ainsi une contribution à l'énergie libre proportionnelle à la température. En effet, les micelles en solution sont entourées par une couche de solvant, ici d'eau, qualifiée de couche d'hydratation. Une structure est imposée à ces molécules d'eau, entraînant un coût entropique dépendant du nombre de molécules d'eau "piégées" dans la couche d'hydratation des micelles, et le volume de cette couche dépend de la surface des micelles exposées au solvant. La réduction de la surface des micelles conduit donc à un gain entropique pour les molécules d'eau.

Afin d'estimer cet effet, on peut calculer la surface totale de ces micelles cylindriques en fonction de leur taille moyenne. La surface  $S_m(R, L)$  et le volume  $V_m(R, L)$  individuels d'une micelle cylindrique de rayon  $R$  et de longueur  $L$  sont égaux à :  $S_m(R, L) = 2\pi LR + 2\pi R^2$  et  $V_m(R, L) = \pi LR^2$ . La surface totale  $S_{tot}$  et le volume total  $V_{tot}$  des  $N$  micelles s'obtiennent alors en multipliant la surface et le volume individuel par  $N$ . Le volume total occupé par les micelles est une grandeur que l'on peut supposer ne varier que très peu avec la température, et qui ne dépend donc que de la quantité de LI présent dans la solution.

Lorsque la longueur des micelles augmente pour devenir égale à  $L' > L$ , le nombre de micelle  $N'$  est alors tel que  $N'V_m(R, L') = V'_{tot} = V_{tot} = NV_m(R, L)$ , le volume total des micelles étant invariant. On peut donc en déduire que la surface totale vaut

alors:

$$S'_{total} = N' S_m(R, L') = N \frac{V_m(R, L)}{V_m(R, L')} S_m(R, L')$$

En notant  $L' = \alpha L$ , avec  $\alpha > 1$ , on obtient donc:

$$\frac{S'_{total}}{S_{total}} = \frac{V_m(R, L) S_m(R, L')}{V_m(R, L') S_m(R, L)} = \frac{\alpha L + R}{\alpha L + \alpha R} < 1 \quad (4.1)$$

On en conclut bien que lorsque la longueur des agrégats augmente, leur surface totale et donc le nombre de molécules d'eau dans leur sphère d'hydratation diminuent, mais il est intéressant de noter que dans le cas où  $L \gg R$ , la fraction de l'équation 4.1 tend vers 1 indépendamment de  $\alpha$  et la diminution de surface devient alors négligeable.

Au contraire, l'entropie de mélange conduit le système à former des micelles plus petites afin d'atteindre une composition localement homogène, de même que l'agitation thermique des chaînes aliphatiques augmente et favorise l'éclatement des micelles.

Dans des systèmes contenant un LI similaire au notre [72] [73], les auteurs montrent que le nombre de molécules d'eau d'hydratation par micelle de LI diminue avec l'augmentation de la température et la croissance des micelles. La diminution de la surface des micelles est l'effet avancé pour cet effet, ce qui suggère donc une prévalence de l'entropie associée aux couches d'hydratation (et le gain d'entropie pour l'eau) sur l'entropie de mélange.

Des observations semblables sur l'effet de la concentration en acide sur la taille des agrégats ont été faites par le groupe de J. Coutinho sur le système  $[P_{4,4,4,14}]Cl/HCl/H_2O$  [14] ainsi que dans des systèmes utilisant un LI proche du notre [74].

De manière générale, l'ajout de particules chargées tels qu'un sel ou un acide dans une solution de LI et d'eau facilite le processus d'agrégation en raison de l'écrantage de la force électrostatique répulsive entre deux micelles due aux charges positive à leurs surfaces. En outre, les ions acides à densité de charge plus élevée que les cations de LI ont une interaction avec l'eau plus favorable, et sont donc en compétition avec ces derniers pour les molécules d'eau dans leurs sphères d'hydratation, compétition qui tend à diminuer la surface totale de la micelle de LI.

### Modèle thermodynamique numérique

Il est possible de déterminer les dimensions des micelles cylindriques à l'aide d'une approche thermodynamique simple [75]. Le modèle calcule l'énergie libre de scission d'une micelle de LI, qui correspond à l'excès d'énergie libre des cations de LI situés sur les sphères tronquées aux extrémités de la micelle (endcaps) par rapport à l'énergie libre des cations situés sur la partie cylindrique de la micelle, multipliée par le nombre de cations dans les endcaps. Une représentation d'une telle micelle, adaptée aux solutions que l'on étudie, est donnée figure 4.7.

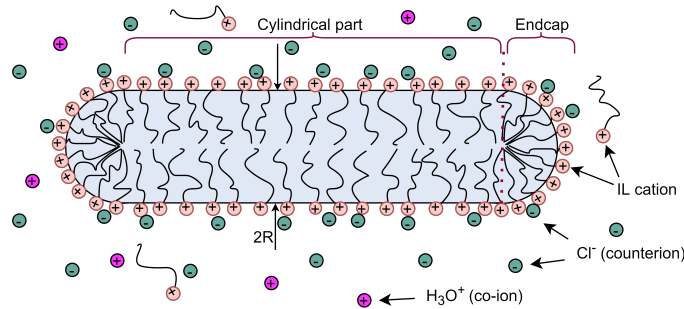
$$E_{sc} = \frac{n_s(f_s - f_c)}{k_B T} \quad (4.2)$$

où  $E_{sc}$  est l'énergie de scission,  $n_s$  le nombre de cations dans les endcaps,  $f_s$  et  $f_c$  les énergies libres par cation respectivement dans la partie sphérique (endcaps) et la partie cylindrique de la micelle.

$$n_M = 2[(X_S - X_S^0)exp(E_{sc})]^{1/2} \quad (4.3)$$

où  $n_M$  est le nombre d'agrégation de la micelle,  $X_S$  la concentration en LI dans la solution et  $X_S^0$  la CMC du LI dans la solution.

La CMC est la concentration en LI à partir de laquelle des agrégats commencent à se former. Tout surfactant ajouté une fois la CMC atteinte s'agrège avec les autres surfactants présents dans la solution, comme mentionné dans la partie 1.3.1. La quantité  $(X_S - X_S^0)$  représente donc la quantité totale de cations de LI sous forme de micelles, et  $X_S^0$  sous forme de monomères.



**Figure 4.7:** Représentation schématique de la micelle cylindrique et de son EDL

Le nombre d'agrégation des micelles découle alors de cette différence d'énergie selon l'équation (4.3), une interprétation simple de ce phénomène étant que plus le coût énergétique des extrémités est important plus les micelles vont former des agrégats moins nombreux et plus longs.

Cette énergie de scission est calculée à l'aide des contributions de 4 forces différentes :

- $f_\sigma = \sigma(a - a_0)$  force issue des tensions de surface
- $f_{conf} = k_B T \left[ \frac{3\pi^2 R^2}{16l_{seg}} c_{conf}(p) \right]$  force de conformation des queues des cations
- $f_{hs} = -k_B T \left[ \ln\left(1 - \frac{a_p}{a}\right) \right]$  force de répulsion stérique des têtes des cations
- $f_{el} = k_B T [\Psi_S + \ln(1 - \theta)] - \pi_{el} \tilde{a}$  forces électrostatiques

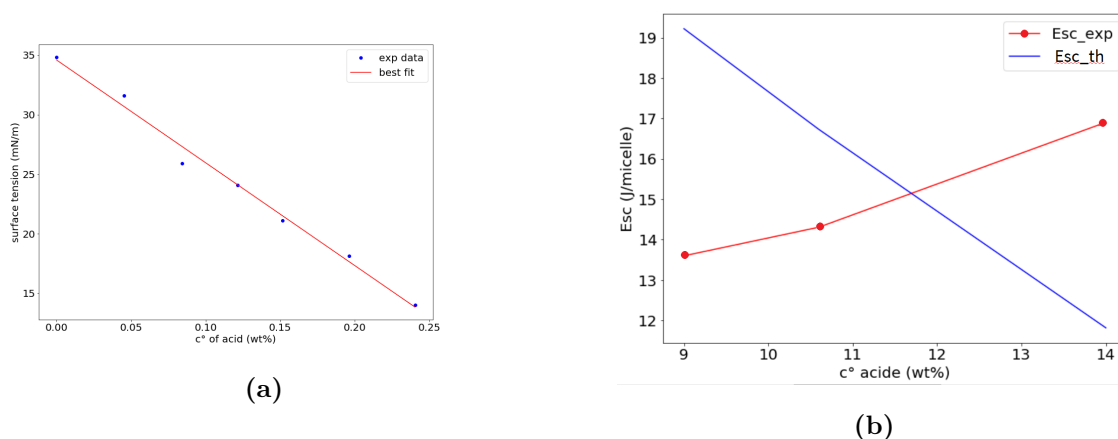
La confrontation entre nos résultats expérimentaux et un modèle thermodynamique reproduisant l'évolution de nos micelles en fonction de la température et de la composition des échantillons menant à la séparation de phase observée pourrait nous permettre non seulement de mettre en évidence les phénomènes responsables de ces évolutions dans nos solutions, mais aussi de quantifier leurs contributions individuelles. Un modèle numérique, inspiré par le papier [75], a été développé sur Python en utilisant l'expression des forces données ci-dessus.

Le modèle calcule l'énergie libre de scission d'une micelle de LI, qui correspond à l'excès d'énergie libre des cations de LI situés sur les sphères tronquées aux extrémités de la micelle (*endcaps*) par rapport à l'énergie libre des cations situés sur la partie cylindrique de la micelle, multipliée par le nombre de cations dans les extrémités. Les expressions de l'énergie de scission  $E_{sc}$  et du nombre d'agrégation  $n_M$  des micelles sont donnés dans les équations 4.2 et 4.3 respectivement.

Les résultats obtenus par le modèle ont ensuite été comparés aux résultats obtenus expérimentalement. L'énergie de scission expérimentale est calculée à l'aide de la mesure du volume d'une micelle grâce à la longueur et au rayon de cette dernière, qui nous donne accès au nombre d'agrégation (nombre de cations par micelle) en divisant le volume de la micelle par le volume unitaire d'un cation. Nous pouvons estimer ce volume grâce aux volumes des alcanes disponibles dans la littérature [76],

en assimilant le phosphore à un carbone par souci de simplification. En effet, le volume occupé par ses liaisons représente dans tous les cas une partie négligeable du volume à côté des 26 atomes de carbone.

La contribution principale dans le calcul de l'énergie de scission est l'énergie due à la tension de surface associée à la surface du cœur de la micelle, composée des chaînes hydrophobes des cations, exposée à l'eau qui l'entoure. L'expression de cette dernière est  $f_\sigma = \sigma(a - a_0)$ . La mesure de la tension de surface entre le coeur hydrophobe des micelles et le solvant,  $\sigma$ , a été effectuée à l'aide de la méthode de la goutte pendante appliquée sur une goutte du solvant dans du tétradécane pur ( $C_{14}H_{30}$ ) à 25°C. Elle est présentée sur la figure 4.8a. Cette tension de surface a été mesurée en fonction de la quantité d'acide dans le solvant.



**Figure 4.8:** (a) Tension de surface entre le tétradécane et une solution de HCl, en fonction de la concentration en acide, mesurée à 25 °C. (b) Mesures expérimentales (rouge) vs calcul théorique (bleu) de l'énergie de scission pour des échantillons ABS à trois concentrations d'acide chlorhydrique différentes à 25°C.

La figure 4.8b présente donc la comparaison entre l'énergie de scission calculée et celle extraite des mesures expérimentales. Ces résultats semblent à première vue complètement faux, donnant une tendance de l'énergie de scission inverse à celle observée. Cependant, il est remarquable de noter que l'ordre de grandeur est bon. Il est facile d'identifier pourquoi l'évolution de l'énergie de scission théorique diminue en dépit de sa croissance observée dans les mesures expérimentales : la contribution

principale à cette énergie est la tension de surface, qui décroît avec la température dans nos mesures. Ceci suppose une diminution de l'énergie de scission et donc de la longueur des micelles, en opposition aux mesures expérimentales effectuées.

Au contraire, l'effet de l'écrantage des interactions électrostatiques avec l'ajout d'acide dans la solution dans le calcul de la partie électromagnétique de l'énergie s'est avéré négligeable devant la décroissance de la tension de surface. Il s'agit pourtant de la seule contribution à l'énergie de scission dont l'amplitude diminue avec une augmentation de la température et/ou de la concentration en acide et donc faciliterait la séparation de phase observée. Cela va être montré plus tard en mesurant la concentration de chlorures libres en solution en fonction de la température.

Pour revenir aux mesures expérimentales, une des difficultés que peut présenter la modélisation de systèmes utilisant un facteur de forme représentant des objets de "grandes tailles" (dans notre cas des cylindres d'une longueur de l'ordre de  $1000\text{\AA}$ ), est que la modélisation découle de l'interprétation du signal à petit  $q$ , restreinte expérimentalement. En effet, cette évolution peut être effectivement due au facteur de forme d'objets de grandes tailles, mais peut être également due à un changement dans le facteur de structure des micelles.

Cette modélisation a finalement été retenue comme la plus pertinente, car valable sur une plus large gamme de concentration en acides et en température et permettant de proposer l'origine physique du mécanisme menant à la séparation en fonction de la température.

#### 4.2.4 Modèle II: Micelles sphériques

##### Facteur de structure de type "Sticky-hardsphere"

Le modèle a été utilisé pour explorer la deuxième possibilité expliquant les variations d'intensité diffusée à petit  $q$  lorsque la température de la solution augmente. Nous avons donc combiné un facteur de forme sphérique, comme pour les échantillons de LI/eau en absence d'acide, avec un facteur de structure de type "Sticky-hardsphere", dont la description est donnée dans la section 2.3.2.

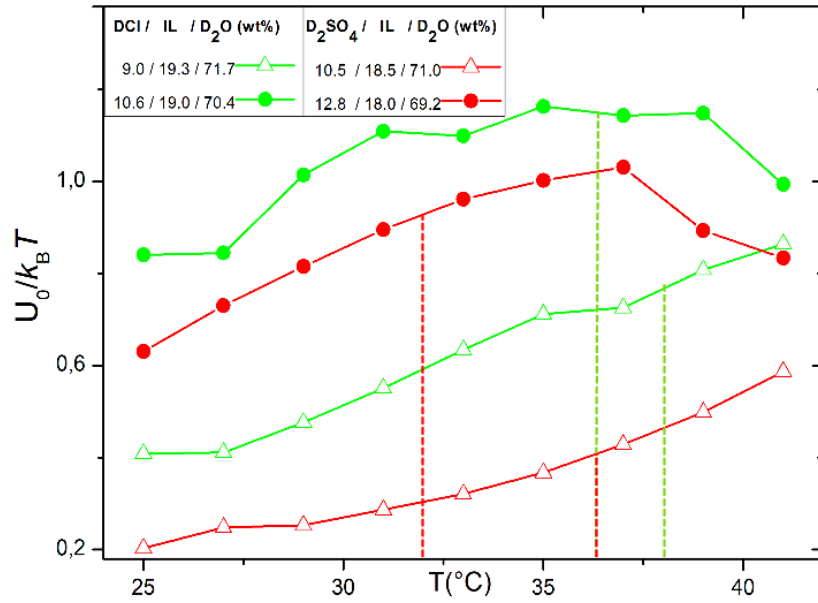
Il s'agit du modèle finalement retenu pour les micelles de LI en présence d'acide,

car il présente plusieurs avantages par rapport au modèle de cylindres :

- La modélisation prend en compte un nombre inférieur de paramètres et est plus simple/cohérente, le facteur de structure de type hardsphere pour un cylindre aussi long étant mal défini (difficultés à définir le rayon du volume exclu sphérique).
- Les résultats couvrent une plage de température plus large, sans avoir à changer de modèle pour tenir compte de la flexibilité des cylindres ou de l'apparition de sphères.
- L'approche théorique associée au modèle, explicitée par la suite, permet une interprétation en bon accord avec les observations expérimentales, en particulier la température de séparation de phase.

Ce facteur de structure permet la modélisation d'une force attractive entre les micelles sur une certaine distance, au delà du potentiel infini empêchant le recouvrement des sphères. La portée et l'amplitude de cette force attractive inter-micelle sont modélisées travers les paramètres  $\tau$  et  $\epsilon$ . La formule donnant la profondeur du puits de potentiel attractif inter-micelle peut être déduite de l'équation 2.20 pour obtenir l'expression suivante :

$$\frac{U_0}{k_B T} = \ln(12\tau\epsilon)$$



**Figure 4.9:** Amplitude du potentiel attractif issu du facteur de structure, pour des ABS à deux concentrations d’acide nitrique et d’acide chlorhydrique, en fonction de la température. Les lignes pointillées verticales indiquent les températures de séparation de phase.

Les paramètres ajustables sont donc le rayon de la sphère du facteur de forme et les deux paramètres  $\tau$  et  $\epsilon$  du potentiel. Même sans être contraint, le rayon des sphères reste constant, indiquant que les micelles gardent un nombre d’agrégation constant avec la quantité d’acide ou la température, seules les interactions entre elles changent. On observe ensuite une augmentation du potentiel attractif entre les micelles lorsque la température et/ou la concentration en acide augmente, dont l’amplitude  $U_0/k_B T$  est représentée sur la figure 4.9. Cette augmentation de l’attraction entre micelles explique le phénomène de floculation observé au-delà d’un seuil de température qui conduit à la séparation de phase.

### Relation entre la structure sticky-hardsphere et potentiel DLVO

Ce facteur de structure de type “sticky-hardsphere” modélise le potentiel DLVO tel que décrit dans la section 1.3.2. Le potentiel DLVO dérive de l’addition de deux forces : la force électrostatique, répulsive entre les micelles et les forces de VdW



globalement attractives. Cette augmentation de l'attraction entre deux micelles peut donc résulter de forces de VdW plus importantes ou au contraire de forces répulsives plus faibles.

En utilisant l'expression des forces de VdW donnée au chapitre 1.3.2, on peut en déduire qu'un changement de température non accompagné d'un changement de forme de la micelle (et donc du rayon  $R$  de cette dernière) ne devrait pas affecter ces forces, et l'on en déduit donc que l'attraction plus importante observée entre les micelles est la conséquence d'une diminution de la composante répulsive (d'origine électrostatique) du potentiel et non pas une augmentation de sa composante attractive.

L'origine du phénomène de floculation alors attribué à l'écrantage des forces électrostatiques. En effet, le potentiel de ces forces, représenté dans le modèle DLVO par le potentiel de Yukawa (ou potentiel de Coulomb écranté), nous indique une forte dépendance de la concentration en contre-ions et co-ions dans la décroissance de ces interactions (voir équation (1.4)). La floculation est alors observée lorsque l'énergie cinétique des micelles,  $k_B T$ , est du même ordre de grandeur que la barrière de potentiel électrostatique, ce qui augmente la probabilité qu'ont deux micelles de se trouver à une distance suffisamment faible l'une de l'autre pour que les forces de VdW dominent leurs interactions. Ceci peut être dû à une augmentation de cette énergie cinétique et/ou à un écrantage des forces électrostatique : par exemple, une augmentation de température ou l'ajout de sel ou d'acide.

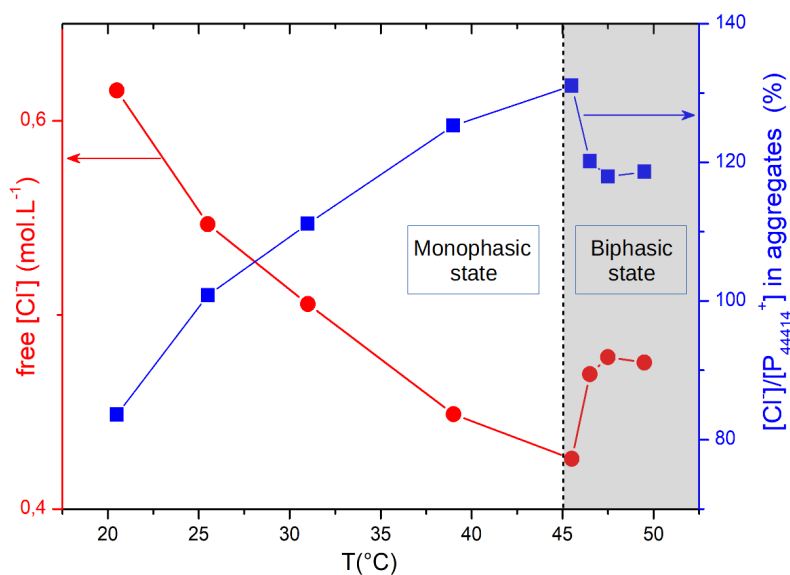
De plus, la forme des micelles étant la même, le nombre de cations la composant ne varie pas et donc la charge positive de ces dernières est constante. La diminution de la répulsion observée dans la micelle est donc le résultat d'une modification de son EDL.

### **Titration des ions chlorure en solution et dans l'EDL**

L'augmentation de la température cause une augmentation de l'énergie cinétique mais la plage de température considérée étant très restreinte, l'énergie cinétique ne semble pas être la seule cause de la séparation de phase avec la température. Nous

nous sommes donc intéressés à la concentration en  $\text{Cl}^-$  libres et liés dans un ABS, en caractérisant un ABS ne contenant comme seul anion que des ions chlorure. La seule titration des ions  $\text{Cl}^-$  permet alors de localiser toutes les espèces ioniques. Nous avons donc procédé à cette mesure en fonction de la température, en utilisant la technique décrite dans la section 2.2.4. Les électrodes spécifiques  $\text{Cl}^-$  ne sont pas adaptées aux concentrations de chlorure dépassant les 1M, ce qui est bien en dessous de la concentration molaire en HCl nécessaire à la préparation d'un échantillon ABS dont la température de séparation de phase ne dépasse pas les 50 °C. Nous avons donc décidé de remplacer le HCl par du sel NaCl, ce dernier induisant une séparation de phase à des concentrations plus faibles.

Les électrodes spécifiques mesurent l'activité d'espèces libres (en particulier non complexées et non adsorbées à la surface de micelles). Comme indiqué à la section 2.2.4, l'étalonnage a été fait en concentration d'ions chlorure et non pas en activité de ces ions. Ceci nous permet donc, connaissant la concentration totale en ions  $\text{Cl}^-$ , de déduire la concentration des ions chlorure adsorbés à la surface des micelles à l'aide de la relation  $[Cl^-_{adsorbés}] = [Cl^-_{totale}] - [Cl^-_{libres}]$ . En effet, la concentration totale en ions chlorure dans la solution est connue en supposant la dissolution/dissociation complète des solutés, qui sont pesés avant d'être introduits dans la solution.



**Figure 4.10:** Mesure de la concentration en ions chlorure libres (courbe rouge) et fraction de chlorures liés par nombre de cations au sein d’une micelle (courbe bleue) dans le mélange  $[P_{4,4,4,14}]Cl/NaCl/H_2O$  (14,2/2,6/83,2 wt%) en fonction de la température

La figure 4.10 donne la concentration en ions chlorure libres, obtenue à l’aide de mesures étalons effectuées aux températures de mesures. La concentration en chlorures libres diminue avec l’augmentation de la température, impliquant de fait une augmentation des ions piégés dans l’EDL. Ceci augmente donc l’écrantage par l’EDL de la répulsion inter-micellaire, et provoque la floculation.

En supposant un comportement de Van’t Hoff pour ce processus d’adsorption, nous obtenons une enthalpie d’adsorption des ions chlorure sur les micelles de  $\sim 12$  kJ/mol. Cette enthalpie d’adsorption est liée au potentiel d’interaction entre les anions et la tête des cations de LI à la surface des micelles. Cette énergie potentielle étant moyennée sur l’ensemble des configurations accessibles au système, il s’agit d’une énergie libre.

### 4.3 Caractérisation de l'EDL d'une micelle par diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS)

Le critère principal lors du choix entre neutrons et rayons-X en diffusion aux petits angles est le contraste entre les espèces que l'on souhaite étudier et le solvant, contraste qui diffère pour ces deux types de rayonnement pour chaque atome. Les neutrons sont particulièrement adaptés à l'analyse des micelles de LI en raison du très fort contraste entre l'atome H très présent dans le cation du LI et le solvant  $D_2O$ . En revanche, dans le cas des rayons-X, ce contraste est le plus important entre les ions chlorure et les autres espèces, le solvant et le cation du liquide ionique ont tous deux une SLD très proche.

Nous avons utilisé un modèle différent avec les rayons-X pour interpréter les données : les sphères sont maintenant considérées comme étant de type bicouche ("core-shell"), le noyau est formé par le cation du LI et la couche extérieure représente l'EDL riche en  $Cl^-$  de la micelle, alors approximée par une couche homogène composée de chlorure et de solvant, simplification importante mais nécessaire dans la modélisation des données.

Afin d'améliorer la modélisation de l'épaisseur de la couche et de sa frontière avec le solvant, une valeur importante de l'écart type de la polydispersité de l'épaisseur a été utilisée. Une valeur élevée de l'écart type ( $\sigma \approx \bar{x}$ ) nous permet de simuler une couche dont la taille n'est pas définie de manière absolue pour chaque particule, contrairement à sa valeur moyenne  $\bar{x}$ .

On peut alors, en utilisant comme paramètres l'épaisseur et la SLD de l'enveloppe, obtenir l'évolution de la quantité totale d'ions chlorure par micelle.

En effet, la SLD de l'enveloppe peut s'exprimer en fonction de la fraction volumique  $\chi$  des ions chlorure dans l'enveloppe, ainsi que des SLD des ions chlorure et du solvant:

$$SLD_{shell} = \chi * SLD_{Cl} + (1 - \chi)SLD_{solvant}$$

donc  $\chi = \frac{SLD_{shell} - SLD_{solvant}}{SLD_{Cl} - SLD_{solvant}}$

Il devient alors possible de calculer le volume total des ions chlorure par micelle

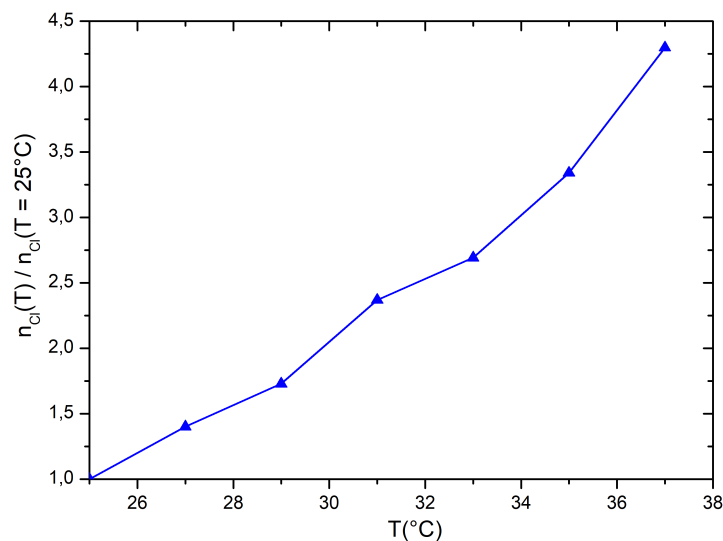
en multipliant cette fraction volumique par le volume de l'enveloppe, calculée à l'aide du paramètre  $t$  comme indiqué sur la figure 2.11.

$$V_{tot}(Cl) = \chi * 4/3\pi((R + t)^3 - R^3)$$

Finalement, on peut comparer l'évolution de ce volume entre deux mesures faites à différentes températures pour le même échantillon :

$$\frac{V_{tot}(T1)}{V_{tot}(T2)} = \frac{(SLD_{shell}(T1) - SLD_{solvant}) * (R(T1) + t(T1))^3 - R(T1)^3}{(SLD_{shell}(T2) - SLD_{solvant}) * (R(T2) + t(T2))^3 - R(T2)^3} \quad (4.4)$$

En considérant la variation du volume individuel des ions chlorure en fonction de la température sur l'intervalle des mesures comme étant négligeable, on peut finalement utiliser la relation  $V_{tot}(T) = n_{Cl}(T) * V_{Cl}$  pour obtenir l'évolution de la quantité de chlorure dans l'enveloppe.



**Figure 4.11:** Fraction molaire d'ions chlorure par micelle dans un échantillon composé de HCl/LI/H<sub>2</sub>O (11,1/20,5/68,4 wt%) en fonction de la température par rapport à la fraction à T=25°C. La température de séparation du mélange est de 36 °C.

La figure 4.11 présente l'évolution de la quantité de Cl<sup>-</sup> dans l'EDL des micelles.

Les résultats sont similaires à ceux présentés dans la section précédente, à savoir une augmentation de la fraction de chlorure dans l'EDL. Cependant, plusieurs raisons

ne nous permettent pas de comparer ces résultats directement à ceux obtenus par mesure de la concentration en ions chlorure libres :

- approximations sur l'homogénéité de l'EDL, frontières absolues entre l'EDL et le solvant,...
- mesures faites ici en solution de HCl, alors que la titration avec l'électrode spécifique était faite sur une solution en NaCl.

On mesure ici une augmentation d'un facteur 4 de la fraction de chlorures dans l'EDL en présence de HCl, alors qu'on n'atteint que 30% d'augmentation avant la séparation de phase en présence de NaCl. Cette observation est à mettre en relation avec le fait que le régime biphasique est atteint en NaCl bien plus tôt qu'en HCl, typiquement un facteur 3 à 4 sur les fractions molaires.

## 4.4 Pression osmotique des micelles de LI

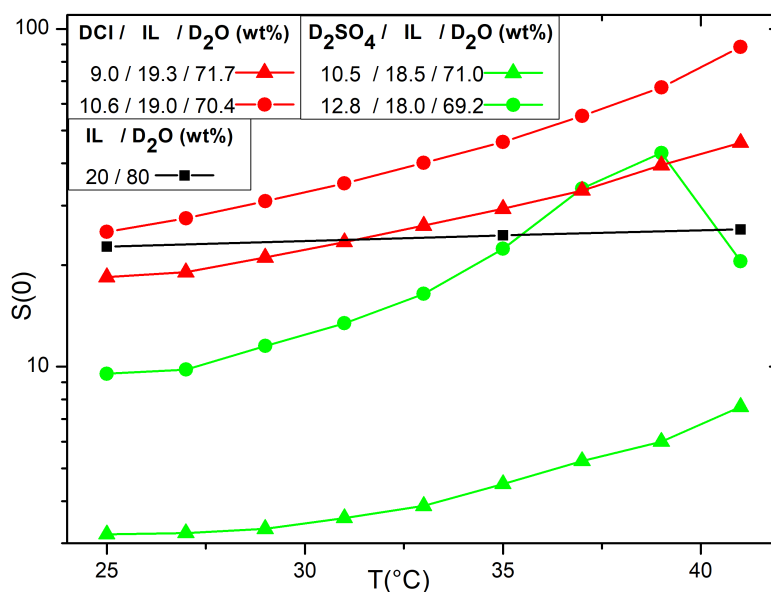
Dans le cas d'un système binaire, la pression osmotique  $\Pi$  exercée par les micelles de LI en contact avec le solvant peut être exprimée sous la forme  $\Pi = \phi \frac{\partial f}{\partial \phi} - f$ , où  $f$  est la densité volumique d'énergie libre du système. On peut alors obtenir l'expression et l'évaluation de l'évolution de la compressibilité osmotique à partir des résultats de nos modèles et plus particulièrement du facteur de structure  $S(q)$  à l'aide de l'équation suivante:

$$I(q \rightarrow 0) = V \Delta \rho^2 k_B T \phi \left( \frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right)^{-1}$$

$$S(q \rightarrow 0) = k_B T \phi \left( \frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right)^{-1} \quad (4.5)$$

Où  $\phi$  est la fraction volumique des micelles et  $\phi \left( \frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right)^{-1}$  la compressibilité osmotique [77]. L'interprétation de cette formule est la tendance de la compressibilité osmotique à agir en opposition à l'agitation thermique  $k_B T$  induisant des fluctuations de concentration pour assurer une homogénéité locale.

On peut alors obtenir la valeur de  $S(q \rightarrow 0)$  à l'aide de nos mesures SANS pour lesquelles un plateau de l'intensité est atteint à petit  $q$ .



**Figure 4.12:**  $S(0)$  pour différentes solutions avec et sans acide en fonction de la température

Pour des particules n'interagissant pas entre elles, la compressibilité osmotique est égale à 1, en cas de répulsion, elle est inférieure à 1 et finalement si une attraction inter particulaire est observée, la compressibilité est supérieure à 1.

L'augmentation de la pression osmotique observée sur la figure 4.12 indique une augmentation de l'attraction entre les micelles lorsque la température augmente, et la valeur de  $S(0) > 1$  indique une interaction attractive entre particules. On observe une faible augmentation de cette compressibilité pour l'échantillon binaire IL/D<sub>2</sub>O, tandis que la compressibilité augmente de plusieurs ordres de grandeur pour les ABS lorsque la température augmente, en accord avec la floculation observée macroscopiquement.

# Chapitre 5

## Diffusion et cinétique de séparation de phase

Dans ce chapitre sont rassemblés plusieurs aspects qui sont liés entre eux : la caractérisation de l'interface à l'équilibre puis sa formation lors de la séparation de phase, enfin la diffusion d'ions métalliques à travers l'interface. Une première section présente les aspects de thermodynamique utilisés par la suite.

### 5.1 Thermodynamique et séparation de phase

Dans le diagramme de phase d'un mélange tel que celui représenté sur la figure 5.1, la ligne binodale sépare la région de miscibilité de la région biphasique. Au delà de la binodale, la ligne dite spinodale définit formellement, d'un point de vue thermodynamique, la frontière entre une région métastable et une région instable vis-à-vis de la séparation de phase. Dans chacune de ces deux régions, la séparation de phase s'effectue selon deux mécanismes différents : la nucléation et la décomposition spinodale. L'évolution de l'énergie libre de Gibbs en fonction de l'avancement de la séparation de phase monophasique en deux phases permet la distinction de ces deux phénomènes.

L'identification du type de séparation mise en cause permet de mettre en équation certains paramètres, principalement liés à la cinétique, comme par exemple une ex-



pression de la concentration locale de l'échantillon en fonction du temps. Elle permet également d'établir des relations entre certains paramètres obtenus à l'équilibre, comme par exemple l'épaisseur de l'interface et la tension de surface. Cette identification contribue donc non seulement à une meilleure compréhension du système, mais également à l'extraction de certains paramètres difficiles à mesurer expérimentalement.

Dans le cas de la nucléation, la solution se trouve dans un état métastable. Ceci s'interprète par une convexité de l'énergie libre en fonction de l'avancement de la séparation. Il s'agit d'un phénomène activé par une barrière d'énergie libre qui doit être franchie pour permettre la séparation de phase. Cette barrière résulte de la compétition entre le coût énergétique de la formation d'une interface entre les deux phases et la formation de domaines de phases stables (hors de la région biphasique), ce qui est énergétiquement favorable. En revanche, dans le cas de la décomposition spinodale, l'énergie libre du système monophasique est concave et ce dernier est donc thermodynamiquement instable, la séparation se produit alors de manière spontanée et homogène dans tout l'échantillon. Ces différentes régions et le profil de l'énergie libre associée en fonction de la concentration locale sont représentés sur la figure 5.1.

Le phénomène de nucléation est donc généralement observé dans une région réduite et qualifiée de "métastable" du diagramme de phase, où la composition de l'échantillon est à la frontière du domaine biphasique et de la région de stabilité. Dans le cadre de la séparation de phase de systèmes dont les cinétiques de séparation sont lentes, la nucléation n'est pas observée lorsque la composition du système est "rapidement" (à comparer aux cinétiques de séparation) modifiée pour passer de l'état monophasique à celui biphasique par ajout d'un soluté où par augmentation de température, comme il a été fait pour les mélanges étudiés ici [78]. De plus, les mesures de tension de surface entre les 2 liquides coexistants (cf. chapitre 3) indiquent des valeurs très faibles, causées par la présence de surfactants (le cation du LI) dans la solution et d'eau dans les deux phases. La barrière d'énergie libre caractéristique de la nucléation, qui dépend de la tension de surface, est donc très rapidement plus faible que le gain d'énergie libre associé à la formation des deux phases, réduisant encore la région métastable. Pour ces raisons, les solutions étudiées

ici soit dans l'état stable ou soit dans celui instable et seule la décomposition spinodale sera considérée par la suite.

L'équation de Cahn-Hilliard permet de décrire la séparation spontanée d'une solution binaire en deux phases, et prend la forme suivante :

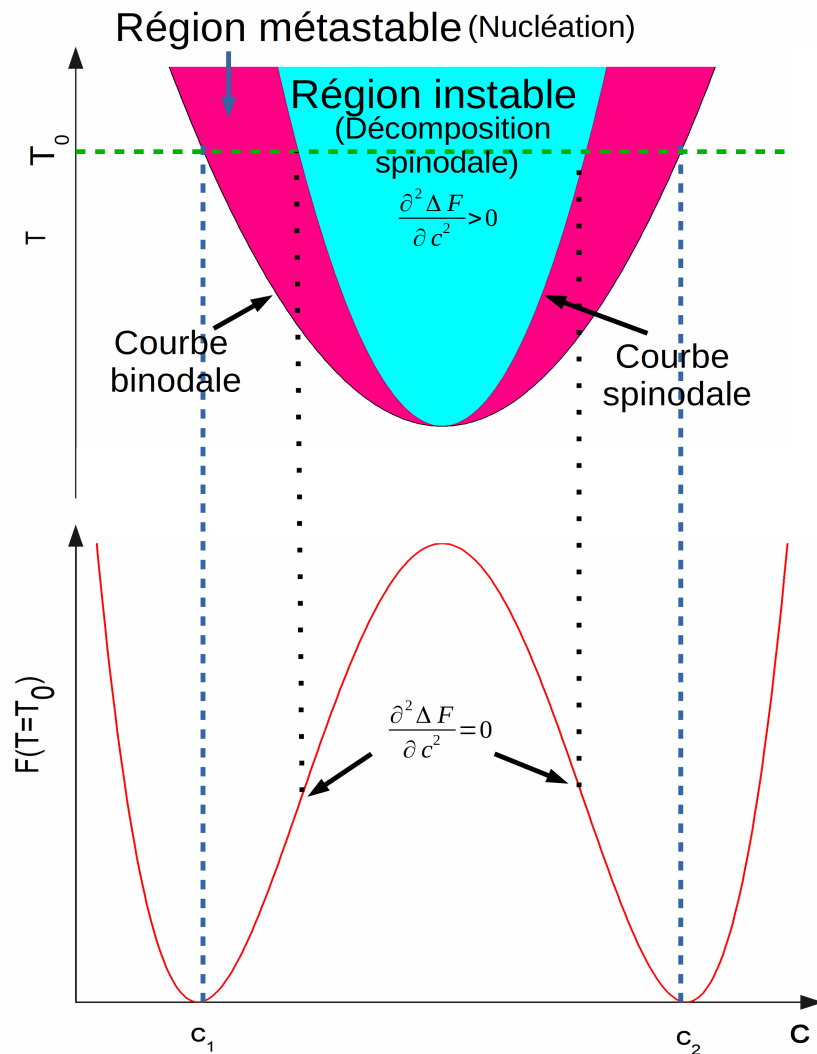
$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = M \nabla^2 \left( c^3 - c - \frac{\epsilon^2}{2} \nabla^2 c \right)} \quad (5.1)$$

Où  $c$  représente la concentration locale en une des deux phases du système binaire, avec  $c=1$  pour une composition égale à l'une des deux phases pures et  $-1$  pour l'autre phase.

Ces conventions sont choisies arbitrairement, car  $\frac{\partial c}{\partial t}$  est une fonction paire dans l'expression précédente. On peut donc poser  $c=1$  dans la phase haute pure et  $c=-1$  dans la phase basse pure. On a alors  $c=0$  si les concentrations phase basse et en phase haute sont égales, ce qui n'est observé que pour une valeur  $z_i$  une fois la séparation terminée, où  $z_i$  est l'abscisse d'un axe  $\vec{e}_z$  parallèle à la gravité. Le plan orthogonal à  $\vec{e}_z$  et intersectant cet axe en  $z_i$  définit l'interface de l'échantillon biphasique.

$M$  est la mobilité et  $\epsilon$  est un paramètre lié à la tension de surface entre les deux phases.

Cette expression découle d'une expression de l'énergie libre du système sous la forme  $F(c) = \int_V \left[ f(c) + \frac{\epsilon^2}{2} \nabla^2 c^2 \right] dV$  (énergie de Landau), où  $\frac{\epsilon^2}{2} \nabla^2 c^2$  représente l'énergie associée à l'interface entre les deux phases (et est donc logiquement nulle dans une phase pure) et  $f(c)$  est l'énergie libre associée à la phase dans son volume, et ne dépend donc que de la concentration locale. Cette énergie ne dépend pas du gradient de concentration et est donc constante et non nulle au sein d'une phase pure.



**Figure 5.1:** Haut : diagramme de phase (composition, température) d'une solution binaire présentant une *Low Critical Solution Temperature*. En bas, l'énergie libre en fonction de la composition pour  $T=T_0$  est représentée en utilisant une expression simplifiée.

La figure 5.1 décrit l'évolution générale des domaines métastable et instable en fonction d'une concentration  $c$  définie telle que précédemment en fonction de la température (ordonnée) pour une solution binaire de type LCST, l'évolution de la taille de la région instable en fonction de la température étant inversée pour un système de type UCST. L'énergie libre en fonction de  $c$  est également représentée pour une température  $T_0$  quelconque. L'énergie libre a été simplifiée en omettant le terme dépendant de  $\epsilon$  et en prenant  $F(c) = 1/4(c^2 - 1)^2$ , c'est-à-dire un double

puits dont les minima correspondent aux concentrations des deux phases une fois la séparation terminée ( $c=\pm 1$ ) et ne prenant pas en compte l'énergie de l'interface.

Une fois la température critique atteinte, la solution monophasique se sépare *localement* en deux domaines, dont les concentrations correspondent à celles obtenues dans la phase haute et la phase basse du système une fois la séparation complétée. Il est alors possible de considérer l'évolution de la taille de ces domaines au cours du temps, assimilables à des gouttes dont la taille varie au cours du temps, en considérant les forces qui s'appliquent sur elles.

Les gouttes vont dans un premier temps coalescer uniquement sous l'effet de la diffusion des gouttes soumises à un mouvement Brownien auquel s'oppose une force visqueuse. La croissance est alors due aux collisions de deux gouttes d'une même phase [79] et la croissance du rayon moyen des gouttes suit une loi du type  $R \sim t^{1/3}$ . La probabilité de collision entre deux gouttes est alors proportionnelle au nombre total de gouttes, qui décroît car ce dernier est lui même inversement proportionnel au volume des gouttes et donc à  $R^3$ , et à la section efficace de ces dernières, proportionnelle à leurs rayons au carré, ce qui donne finalement une probabilité de collision  $p \propto 1/R$ .

La croissance est ensuite gouvernée par la force issue de la tension de surface  $\gamma$  (exprimée en  $N.m^{-1}$ ) entre les deux phases, à laquelle s'opposent les forces visqueuses, régime atteint pour un rayon de gouttes  $R^2\gamma \sim k_B T$ . Le rayon croît alors linéairement avec le temps,  $R \sim t$  [80].

Finalement, lorsque la taille des gouttes devient plus importante, le mouvement de ces dernières est alors gouverné par la gravité, la poussée d'Archimède étant proportionnelle au volume des gouttes et donc à  $R^3$  là où les forces de tension de surface sont proportionnelles à la surface et donc à  $R^2$ . Tout comme pour le régime gouverné par les tensions de surface, l'évolution de la taille des domaines est linéaire en fonction du temps. Ce dernier régime est atteint pour  $R^2 \sim \gamma/g\Delta\rho$ , qui correspond à la longueur capillaire. Cette expression du seuil du régime gouverné par la gravité sera exploitée par la suite dans la section 5.3.3.

Les évolutions des tailles des domaines des deux phases lors de la décomposition

spinodale sont donc caractérisées par trois régimes:

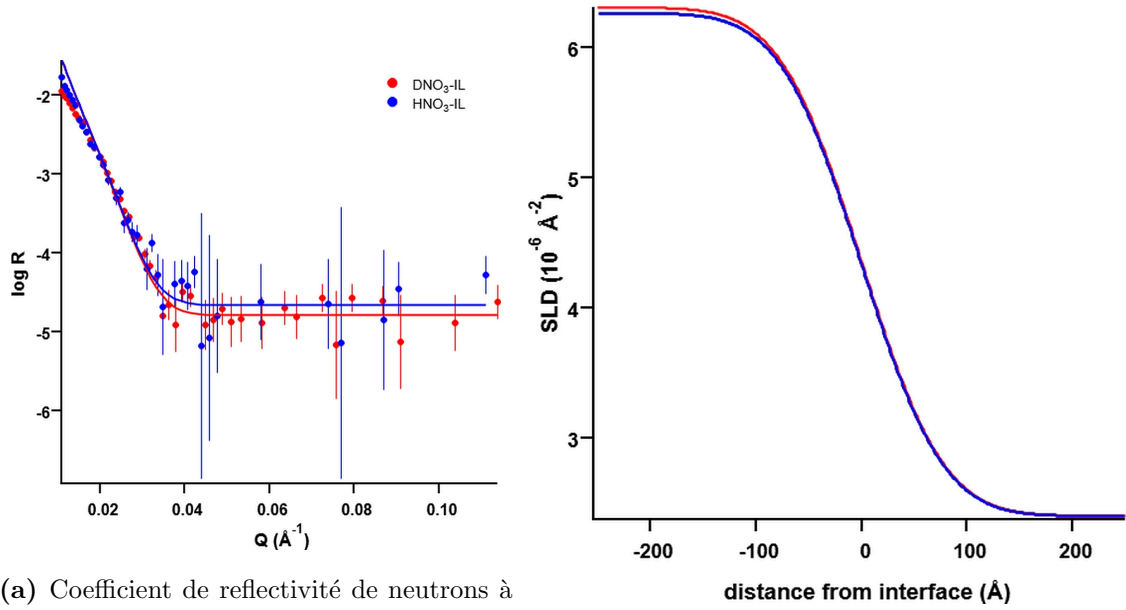
- Premier régime gouverné par le mouvement brownien des gouttes,  $R \sim t^{1/3}$
- Deuxième régime gouverné par les forces de tension,  $R \sim t$
- Troisième régime gouverné par la gravité,  $R \sim t$ .

Bien que dans les deux derniers régimes la croissance des domaines soit linéaire en fonction du temps, les coefficients de proportionnalité ne sont pas identiques.

Si ce modèle est généralement appliqué pour des systèmes binaires, il est tout à fait possible de l'adapter à des systèmes ternaires [81]. On considère alors les deux espèces des équations précédentes comme étant les composants des deux phases finales pures. Nous reviendrons sur ces régimes dans la section 5.3.

## 5.2 Épaisseur de l'interface

La technique de réflectométrie de neutrons présentée dans la section 2.2.7 a été utilisée caractériser la structure de l'interface dans une solution biphasique. Comme pour les précédentes mesures de diffusion et tel que mentionné dans la section 2, le contraste entre les deux phases provient de la concentration élevée en LI (hydrogéné) dans la phase haute, qui a une SLD (Scattering Length Density) de  $-0,427 \cdot 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ , tandis que l'acide (deutérié) est autour de  $3,78 \cdot 10^{-6} \text{Å}^{-2}$  et l'eau lourde autour de  $6,33 \cdot 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ . Nous avons ici choisi d'étudier une solution en acide nitrique, de façon à réduire autant que possible la quantité d'ions chlorure qui absorbent les neutrons du faisceau traversant la phase basse sur une grande longueur (plusieurs cm).



(a) Coefficient de réflectivité de neutrons à l'interface en fonction de  $q$ .

(b) Profil de SLD en fonction de la distance à l'interface.

**Figure 5.2:** Résultats de la mesure de réflectivité de neutrons à l'interface liquide-liquide d'une solution biphasique de LI/DNO<sub>3</sub>/D<sub>2</sub>O à 29,4/4,8/65,8 (wt %).

La figure 5.2 donne les résultats de la mesure sur la partie gauche et représente l'intensité réfléchiée en fonction de  $q$ . La partie droite montre le calcul de la SLD en fonction de la position à l'interface déduite de la mesure. Les résultats obtenus pour la solution utilisant de l'acide non deutérié et celle deutériée sont similaires. Ceci valide l'utilisation d'échantillons deutériés pour les mesures d'interface, ces mesures étant plus rapides grâce à leurs meilleurs rapports signal/bruit dus à la limitation de la diffusion incohérente des atomes d'hydrogène.

Le calcul du profil de SLD se fait en supposant une distribution gaussienne des gradients de concentration de chaque phase, centrée sur l'interface. L'expression de la SLD est alors la suivante:

$$SLD(z) = SLD_b * c_b(z) + SLD_h * c_h(z) = SLD_b * c_b(z) + SLD_h * (1 - c_b(z)) \quad (5.2)$$

Où  $SLD_b$  et  $SLD_h$  sont les SLD des phases basse/haute respectivement, et  $c_b(z)$  et  $c_h(z)$  sont les concentrations relatives en phases basse/haute à une distance  $z$  de l'interface, avec  $c_b(z) + c_h(z) = 1$ . La concentration  $c_b(z)$  peut être exprimée en

intégrant ce gradient :

$$c_b(z) = c_b(-\infty) + \int_{-\infty}^z \frac{dc_b}{dz} dz \quad (5.3)$$

La concentration en phase basse à  $z \rightarrow -\infty$ ,  $c_b(-\infty)$ , est égale à 1. En utilisant ces concentrations normalisées et en prenant  $z=0$  comme étant la position de l'interface, le gradient est alors de la forme

$$\frac{dc_b}{dz} = -\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}} \quad (5.4)$$

Où  $\sigma$ , la variance de la fonction gaussienne, est une longueur caractéristique de la distance sur laquelle des variations de concentration sont observées et est donc caractéristique de l'inter-diffusion entre les deux phases.

Cette longueur est qualifiée de rugosité de l'interface. Ce terme est généralement utilisé pour décrire une interface solide/fluide, mais représente finalement la même chose que la taille de l'interface liquide/liquide: une longueur caractéristique de la couche transitoire entre les deux phases pures. La mesure pour l'échantillon ABS décrit ci-dessus donne une rugosité autour de 65 Å (6,5 nm), ce qui est très élevé pour un système biphasique stable, que l'on peut comparer par exemple à la rugosité de l'interface d'un échantillon  $D_2O/C_{12}H_{26}$  mesurée sur le même instrument, qui est de 6,8 Å [82], valeur typique d'une interface huile/eau. Une forte inter-diffusion entre les deux phases de l'ABS à l'interface est donc observée.

Il est intéressant de comparer le profil de concentration obtenu à l'aide de l'équation (5.3) qui est alors de la forme  $c_b(z) = 1 - \text{erf}(\frac{z}{\sqrt{2}\sigma})/2$ , où erf est la fonction d'erreur (intégrale d'une distribution gaussienne) au profil de concentration obtenu à l'aide de l'équation de Cahn-Hilliard (5.1) :  $c_b(z) = 1 - \tanh(\frac{z}{\sqrt{2}\epsilon})$ , où tanh est la fonction tangente hyperbolique. Si la modélisation des variations de SLD se fait à l'aide d'une distribution gaussienne en réflectométrie de neutrons car c'est le profil classique pour une interface solide/fluide, les fonctions erf(x)/2 et tanh(x) ont un profil finalement très similaire et il est possible d'assimiler le terme  $\epsilon$  à la rugosité de l'interface.

D'autre part, il est possible d'exprimer la rugosité  $\epsilon$  de l'interface en fonction de la tension de surface entre les deux phases en considérant cette dernière comme étant l'amplitude de la fluctuation de la position de l'interface [83]:

$$\epsilon^2 = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln\left(\frac{\Lambda}{\xi}\right) \quad (5.5)$$

Où  $\Lambda = \sqrt{\gamma/g\Delta\rho}$  est la longueur capillaire et  $\xi$  est une longueur caractéristique de l'échantillon, choisie arbitrairement de l'ordre de la dimension de la molécule mais dont l'impact n'est que peu important sur la valeur de  $\epsilon$  calculée comme justifié par la suite.

Des mesures complémentaires de la tension de surface pour l'échantillon utilisé lors de la mesure de réflectivité à l'aide de la méthode de la goutte pendante nous donnent une valeur de la tension de surface  $\gamma = 6,9 \cdot 10^{-4} N/m$ , ce qui est une valeur très faible pour une tension de surface entre deux liquides. Cette faible valeur de la tension de surface est à l'origine de l'interface très diffuse.

En utilisant cette valeur pour le calcul dans 5.5, on obtient  $\Lambda = 5,9 \cdot 10^{-4} m$ . En posant  $\xi = 1 \text{ \AA}$ , on obtient  $\epsilon = 39 \text{ \AA}$ , en bon accord avec la mesure de réflectivité de neutrons donnant  $\epsilon = 65 \text{ \AA}$ .

Dans le cas d'une solution  $D_2O/C_{12}H_{26}$ , la tension de surface vaut [82]:  $\gamma = 5,1 \cdot 10^{-2} N/m$  et l'on obtient en utilisant l'équation (5.5)  $\epsilon = 4,8 \text{ \AA}$ , en bon accord avec la valeur mesuré de  $6,8 \text{ \AA}$ .

Si le choix de  $\xi$  semble arbitraire, il n'y a finalement qu'un faible impact de ce facteur sur le résultat final, par exemple  $\xi = 1 \text{ nm}$  donne  $\epsilon = 36 \text{ \AA}$ . Ceci est du au fait que la longueur capillaire  $\Lambda$  est plus grande (de l'ordre de grandeur du mm) que l'interface (de l'ordre du nm), et il en résulte donc que  $\ln(\frac{\Lambda}{\xi}) = \ln(\Lambda) - \ln(\xi) \approx \ln(\Lambda)$ .

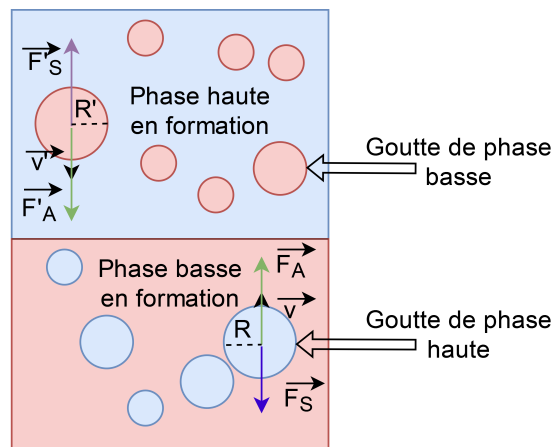
Enfin, il est important de remarquer que par définition  $c_h + c_b = 1$  donc  $\frac{dc_b}{dz} = -\frac{dc_h}{dz}$ , ce qui impose des gradient de concentrations opposés entre les deux phases. À l'équilibre, la position de l'interface ne change pas au cours du temps et donc la diffusion d'une phase à travers l'interface doit être compensée par le même volume de phase complémentaire diffusant dans la direction opposée. En d'autre termes, avec le choix de modélisation du gradient par une fonction paire (gaussienne dans notre cas), on obtient  $\frac{dc_b}{dz}(z) = -\frac{dc_b}{dz}(-z) = \frac{dc_h}{dz}(-z)$  et donc une diffusion symétrique par rapport à l'interface des deux phases, ce qui justifie l'utilisation d'une rugosité unique pour définir la taille de l'interface.



## 5.3 Cinétique de la séparation de phase

### 5.3.1 Description qualitative

Une fois le processus de coalescence des gouttes entre elles devenu négligeable, le procédé de diffusion des gouttes dans les phases en formation, observées au microscope, met en avant la compétition entre deux forces : la poussée d'Archimède poussant les gouttes d'une phase se formant dans l'échantillon à migrer et coalescer avec les gouttes de la même phase du fait de la différence de densité entre les deux phases, et de la force de viscosité s'opposant au déplacement de ces gouttes. Après quelques secondes, une interface devient visible entre les deux phases, mais le procédé de séparation de phase n'est pas terminé et la turbidité dans l'échantillon est observée pendant quelques minutes, voire quelques heures selon les paramètres expérimentaux.



**Figure 5.3:** Représentation de la formation des deux phases

Un bilan des forces s'exerçant sur les gouttes en migration permet d'expliquer de manière qualitative la cinétique de la turbidité. Les suppositions suivantes sont faites pour cette modélisation qualitative et simpliste de notre système : on étudie le bilan des forces s'appliquant sur une goutte de phase  $i$  sphérique se déplaçant dans la phase complémentaire  $j$ . Le nombre de Reynolds de la phase  $j$  est suffisamment faible pour pouvoir appliquer la loi de Stokes. Enfin, on suppose un état avancé de la diffusion dans lequel les phases sont globalement formées et leurs compositions (et donc leurs viscosités) ne changent plus, comme représenté sur figure 5.3 schématisant

cette interprétation du système, vue comme étant deux “phases en formation” dans lesquelles des gouttes de phase complémentaire migrent vers leurs phases pures.

Cette approche est justifiée par les résultats présentés sur la figure 5.5 où l’on observe un état stable atteint rapidement par la composition des phases alors que la turbidité de l’échantillon témoigne de la présence de gouttes qui n’ont pas encore rejoint leur phase.

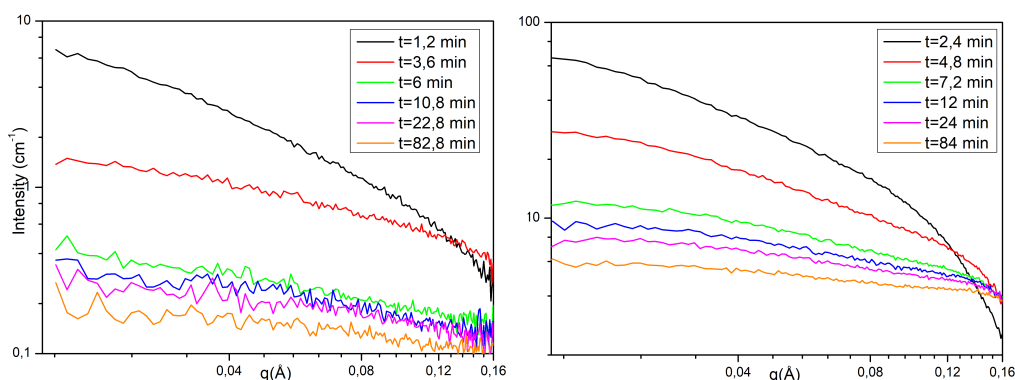
On peut expliciter l’expression de la force de traînée de Stokes  $\vec{F}_S = 6\pi\mu_i R\vec{v}$ , où  $\mu_i$  est la viscosité de la phase  $i$  dans laquelle se déplace à la vitesse  $\vec{v}$  la goutte de phase  $j$  de rayon  $R$ . De la même manière, la poussée d’Archimède qui s’exerce sur cette goutte peut s’écrire :  $\vec{F}_A = -\frac{4}{3}\pi R^3(\rho_i - \rho_j)\vec{g}$ , où  $\rho_i$  et  $\rho_j$  sont les masses volumiques de la phase  $i$  et de la phase  $j$  respectivement.

Une fois l’équilibre atteint, ces deux forces se compensent et l’on obtient alors l’expression de la vitesse terminale de la goutte :  $\vec{v} = \frac{2R^2\Delta(\rho_i - \rho_j)\vec{g}}{9\mu_i}$ . Il est possible d’échanger les lettres  $i$  et  $j$  dans cette expression pour obtenir une expression de la vitesse d’une goutte de phase  $i$  dans la phase  $j$ , et ainsi obtenir le résultat suivant : la vitesse d’une goutte dépend de sa taille et de la viscosité de la phase dans laquelle cette dernière diffuse, et l’on constate en effet expérimentalement que la phase basse, la moins visqueuse des deux, devient transparente avant la phase haute. La distribution du rayon des gouttes et la viscosité des deux phases sont responsables de la durée de la turbidité observée macroscopiquement. Les plus grosses gouttes vont rapidement former les deux phases, tandis que les gouttes de plus petites tailles vont migrer plus lentement vers leur phase, ce qui explique les deux cinétiques observées dans un échantillon se séparant en deux phases : une interface devient rapidement visible et les compositions des phases se stabilisent rapidement, mais sa position évolue et la turbidité persiste tant que les gouttes de plus petites tailles sont présentes dans leur phase complémentaire.

Enfin, une augmentation de la température et donc une diminution de la viscosité entraîne une cinétique plus rapide de la séparation de phase, aussi constatée expérimentalement.

### 5.3.2 Mesures de cinétique

Lors de la série de mesures sur la structure des micelles de LI par SANS sur D11, nous avons dédié une partie du temps à la mesure de la structure microscopique d'un ABS au cours de sa séparation de phase. Pour ce faire, nous avons mesuré successivement la phase haute et basse d'un échantillon de  $D_2SO_4/IL/D_2O$  à une concentration de 10.5/18.5/71 (wt%) pendant 84 minutes, avec une résolution temporelle de 144 secondes pour chaque phase.

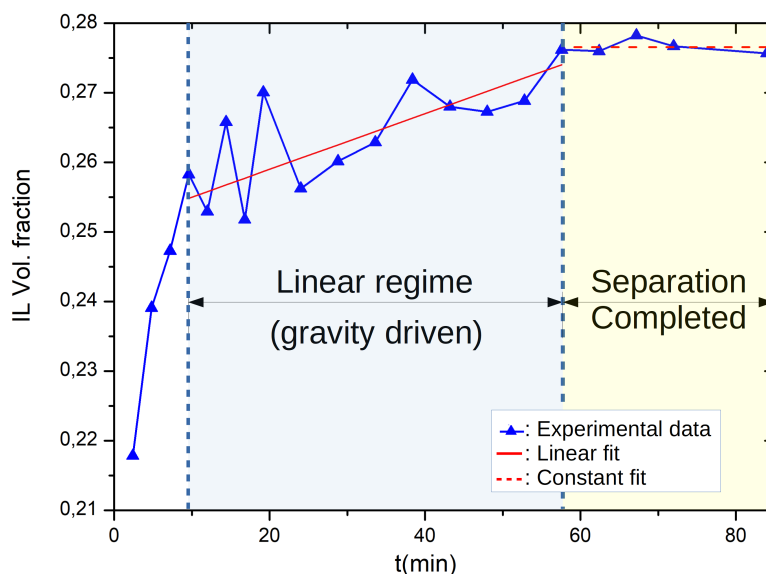


**Figure 5.4:** Intensités en fonction de  $q$  obtenues pour les mesures SANS durant la séparation de phase dans la phase basse (figure de gauche) et haute (figure de droite) à différents temps suivant un saut de température.

Un échantillon, initialement dans son état monophasique à la température de  $25^\circ C$  et dont la température de séparation de phase est de  $36^\circ C$ , est plongé dans un bain à une température de  $53^\circ C$  à  $t=0$ . Les données expérimentales ont été modélisées à l'aide d'un facteur de forme sphérique et d'un facteur de structure de type sticky hardsphere comme pour les autres mesures effectuées sur les ABS (voir chapitre 4).

Les mesures cinétiques sont typiquement bien plus courtes que les mesures effectuées sur les échantillons à l'équilibre, ce qui explique l'usage d'acide sulfurique dans le but d'éviter l'absorption des neutrons par les ions  $Cl^-$  et donc de maximiser l'intensité diffusée et mesurée. De plus, pour éviter de déplacer le détecteur au cours de la mesure afin de gagner du temps, les données ont été traitées pour  $q \in [0.02, 0.15] \text{Å}^{-1}$ . Combiné au faible temps de mesure, ceci ne permet pas d'établir

un ajustement suffisamment fiable du signal pour l'étude de paramètres tels que ceux régissant l'attraction entre micelles. Cependant, il est possible d'observer l'évolution de la fraction volumique d'éléments diffusant les neutrons (les cations du LI dans ce cas) au cours du temps avec une précision satisfaisante. On note que tant qu'il n'y a pas de séparation sur une échelle non négligeable devant la taille du faisceau (quelques mm), la fraction volumique mesurée ne varie pas : cela signifie en principe que l'on n'est pas sensible à la formation de domaines, i.e. au régime en  $t^{1/3}$ .



**Figure 5.5:** Évolution de la fraction volumique de micelles en phase haute pour un échantillon composé de  $D_2SO_4/IL/D_2O$  à une concentration de 10.5/18.5/71 (wt%) issue d'une mesure de SANS résolue en temps au cours de la séparation.

La figure 5.5 présente l'évolution de la fraction volumique de LI dans la phase haute. Trois régions peuvent être distinguées. Une première d'environ 10 minutes, lors de laquelle la fraction volumique varie fortement mais où seulement trois points ne suffisent pas à déterminer la loi de variation. Une seconde région dans laquelle la fraction est linéaire, suivie d'une troisième initiée après 60 minutes, où elle est désormais constante. L'équilibre est donc atteint après 60 minutes. Il est raisonnable d'attribuer la région de variation linéaire à celle durant laquelle la séparation est régie par la gravité, l'échelle de temps correspondant bien aux observations visuelles. Le premier régime pourrait donc être celui durant lequel la séparation des gouttes est

gouverné par les forces de tensions.

### 5.3.3 Régime linéaire de la décomposition spinodale

Dans l'intervalle de temps au cours duquel la fraction de volume varie linéairement avec le temps (cf fig. 5.5), on peut utiliser l'expression de l'ordre de grandeur de la taille des gouttes lorsque leur mouvement devient principalement dicté par la force gravitationnelle donnée dans la section 5.1,  $R \sim \sqrt{\gamma/g\Delta\rho}$ . On peut alors obtenir un temps caractéristique de la cinétique de phase correspondant au temps nécessaire à une goutte de ce rayon  $R$  pour parcourir toute sa phase complémentaire à sa vitesse terminale et rejoindre sa phase. Si l'on note  $L$  la taille totale (verticale) de l'échantillon, et en supposant les deux phases comme étant globalement de la même taille ( $L/2$ ), on obtient une expression d'un temps caractéristique de durée de la séparation de phase  $\tau = \frac{L}{2v} = \frac{9L\mu}{4\gamma}$ .

On utilise comme valeur de  $\mu$  la viscosité de la plus visqueuse des deux phases, dans notre cas la phase haute, car c'est dans cette dernière que la diffusion des gouttes est la plus lente. Nous n'avons pas pu mesurer expérimentalement la valeur de cette viscosité, ne disposant pas d'appareil capable à la fois de tolérer l'acidité de la solution et de mesurer une viscosité aussi importante. Nous l'estimons donc à partir de la relation précédente qui devient :

$$\mu = \frac{4 * \tau \gamma}{9 * L} \approx \frac{4 * 60 * 60 * 24 * 0.00069}{9 * 0.05} \approx 5,3.10^2 Pa.s$$

On note que la valeur obtenue est en bon accord avec les observations de cette solution bien plus visqueuse que du glycérol, dont la viscosité est de 1.4 Pa.s à température ambiante.

La vitesse de sédimentation des particules utilisées ici dérive de l'expression de la vitesse terminale de sédimentation, mais dans le cas de particules se déplaçant collectivement dans la même direction, une correction, qualifiée de "backflow effect", doit être prise en compte. Cet effet a pour origine l'apparition d'un courant de particules de la phase dans laquelle les particules sédimentent qui s'oppose au courant de sédimentation. L'expression de cette atténuation de vitesse pour des particules

modélisées par des sphères dures est [84] [85]:

$$v_s = v_s^0(1 - 6,55\phi) \quad (5.6)$$

Où  $\phi$  est la fraction volumique des particules en sédimentation et  $v_s^0$  est la vitesse de sédimentation d'une unique particule, correspondant à la vitesse donnée précédemment. Cette expression résulte du développement au premier ordre de la vitesse en fonction de  $\phi$  et est donc valable seulement pour de faibles fractions volumiques.

La seule information sur la fraction volumique provient de la mesure cinétique de SANS effectuée sur un échantillon utilisant du  $D_2SO_4$ , dont les résultats sont présentés sur la figure 5.5.

En considérant le système comme étant deux "phases en formation", comme représenté sur la figure 5.3, dans lesquelles des gouttes de phase complémentaire migrent vers l'interface, il est possible d'exprimer la fraction volumique du LI que rencontre le faisceau de neutrons située à une distance  $z$  de l'interface (situé à  $z=0$ ) à un instant  $t$ :

$$\phi_h(z, t) * \phi_{LI,h} + \phi_b(z, t) * \phi_{LI,b} = \phi_{LI}(z, t)$$

Où  $\phi_h(z, t)$  et  $\phi_b(z, t)$  sont les fractions volumiques de phase haute/basse respectivement en  $z$  avec  $\phi_h(z, t) + \phi_b(z, t) = 1$ .  $\phi_{LI,h}$  et  $\phi_{LI,b}$  sont les fractions volumiques en LI dans les phases haute/basse pures.

Cette formule suppose une homogénéité radiale, supposition justifiée, car la seule force directionnelle est la force gravitationnelle.

Ensuite, en supposant une homogénéité au sein des phases en formation à l'instant  $t_0$  où la gravité devient la force motrice de la séparation de phases, il en découle :

$$\phi_{LI}(z, t = t_0) = \begin{cases} \phi_{b,z<0}(t = t_0) * \phi_{LI,b} + \phi_{h,z<0}(t = t_0) * \phi_{LI,h} & \text{si } z < 0 \\ \phi_{b,z>0}(t = t_0) * \phi_{LI,b} + \phi_{h,z>0}(t = t_0) * \phi_{LI,h} & \text{si } z > 0 \end{cases} \quad (5.7)$$

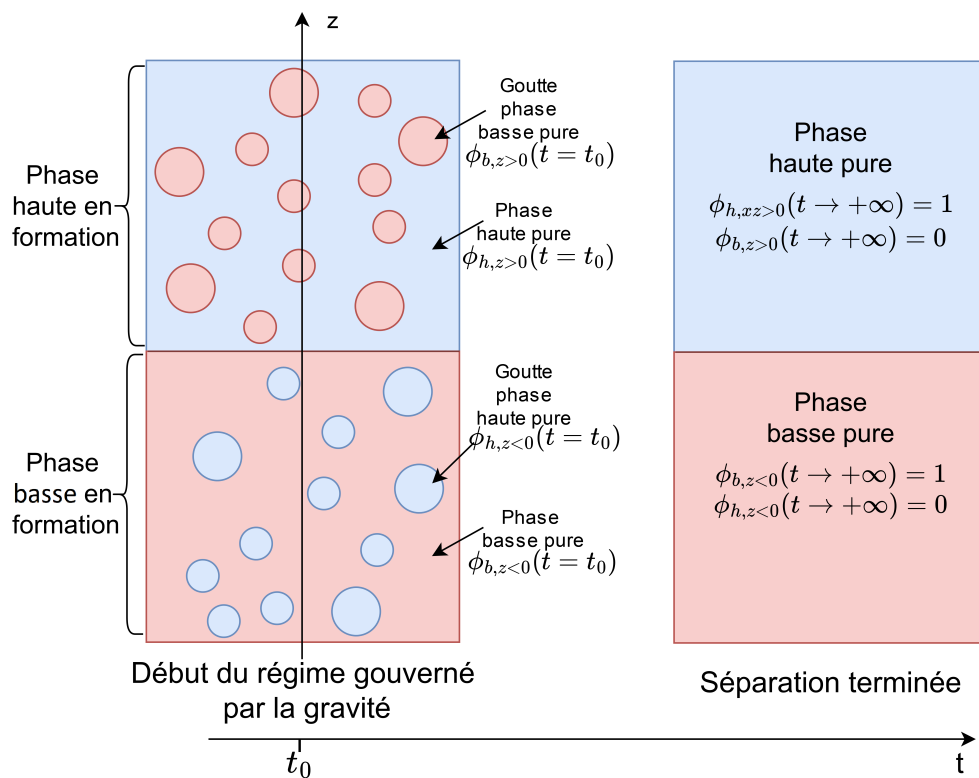
Où  $\phi_{i,z<0}(t = t_0)$  et  $\phi_{i,z>0}(t = t_0)$  sont les fractions de la phase  $i$  ( $i=b,h$ ) dans la phase basse et haute en formation respectivement, indépendamment de la valeur de

---

$z$ .

Enfin, la fraction volumique de LI dans la phase basse pure est supposée suffisamment faible pour être négligeable devant cette fraction dans la phase haute ( $\phi_{LI,b} \ll \phi_{LI,h}$ ), ce qui a été observé expérimentalement lors des mesures cinétique de SANS.

La différence entre cette fraction au début de ce régime par rapport à la fraction aux temps longs (phase pure) permet le calcul de fraction de phase basse, qui ne contribue pas au signal, remplacée par de la phase haute une fois la diffusion terminée. Étant donné que les phases sont considérées comme étant homogènes à  $t_0$  et aux temps longs, le signal ne dépend alors que de la phase mesurée donc du signe de  $z$ .



**Figure 5.6:** Représentation de la composition du système au début et à la fin du dernier régime de séparation de phase.

Les mesures donnent une fraction volumique de LI dans la phase haute de  $\approx 0,254$  lorsque la séparation débute et  $\approx 0,275$  aux temps longs.

On en déduit alors :

$$\begin{cases} \phi_{h,z>0}(t = t_0) * \phi_{LI,h} \approx 0,254 \\ \phi_{LI,h} \approx 0,275 \end{cases} \quad (5.8)$$

Et donc  $\phi_{b,z>0}(t = t_0) = 1 - \phi_{h,z>0}(t = t_0) \approx 0,075$ . Il s'agit de la fraction volumique des gouttes de phase basse en cours de sédimentation dans la phase haute lorsque le régime gouverné par la gravité débute. En utilisant cette valeur dans la formule 5.6, on obtient  $v = 0,49 * v_0$ , donc une vitesse de sédimentation presque deux fois plus lente que celle estimée en utilisant simplement la formule de Stokes ( $v_0$ ). De même, la viscosité calculée à l'aide de la vitesse de sédimentation est en réalité environ 2 fois plus faible que celle calculée sans prendre en compte le "backflow effect".

Nous avons ainsi une rationalisation de la cinétique de séparation de phase en accord avec les observations expérimentales. D'une part, la variation structurale au niveau microscopique est "instantanée" à l'échelle de nos mesures. D'autre part, la fraction volumique d'une phase dans l'autre évolue selon une succession de 2 régimes: un régime rapide qui se termine par l'apparition de l'interface visible à l'oeil (donc un changement d'indice de réfraction sur une distance inférieure à la centaine de nm), suivi d'une évolution plus lente au cours de laquelle les gouttes responsables de la turbidité sont expulsées de leur phase complémentaire.

## 5.4 Diffusion d'ions métalliques dans un ABS

### 5.4.1 Introduction

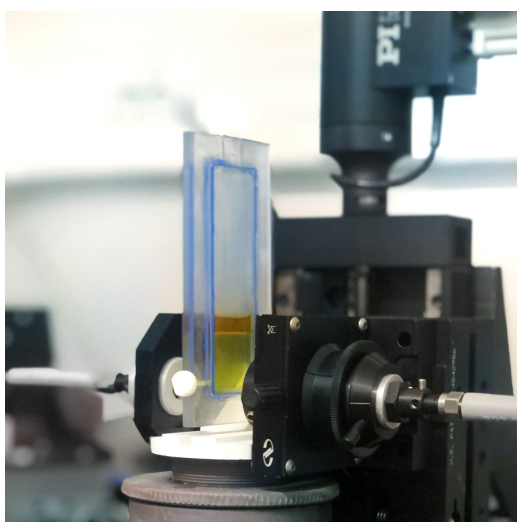
L'un des aspects les plus intéressants du LI utilisé au cours de ce travail [P<sub>4,4,4,14</sub>]Cl est sa capacité à former des ABS avec un acide, et ainsi permettre la solubilisation d'ions métalliques. L'intérêt de ces ABS est alors de pouvoir séparer préférentiellement les ions métalliques, qui migrent vers une phase préférentielle selon leur nature. Ce partitionnement non homogène des ions métalliques entre les deux phases ne nécessite pas que ces derniers soient présents dans la solution monophasique avant la séparation de phase: nous avons observé expérimentalement que si les ions métalliques sont in-

---

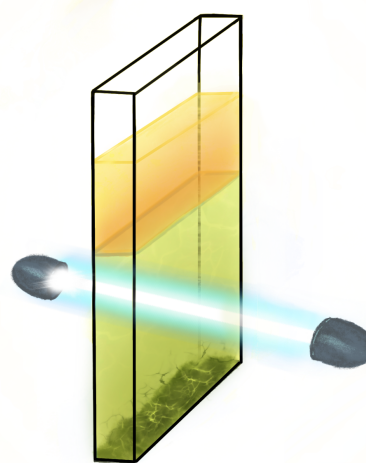


troducts dans la phase qui leur est la moins favorable (de potentiel chimique plus élevé), alors ils migrent vers celle où leur potentiel chimique est plus faible.

Afin de caractériser plus en détail les mécanismes de cette diffusion et mesurer les coefficients caractéristiques à l'approche de l'interface, nous avons développé un montage permettant de caractériser la diffusion d'ions métalliques introduits dans la phase basse d'une solution biphasique, qui à l'équilibre migreront majoritairement vers la phase haute.



(a) Montage expérimental



(b) Schéma de la cellule

**Figure 5.7:** Montage de la mesure de la diffusion du cuivre dans un ABS.

La solution biphasique est placée dans une cellule faite sur mesure, de dimensions internes 73 mm x 23 mm x 3mm, fermée par deux lames de microscope en verre. Les ions métalliques qui vont migrer vers la phase du haut sont soit déposés en fine couche de poudre au fond de la cellule avant introduction de la solution, soit introduits en solution en bas de la cellule à l'aide d'une seringue. L'absorption est alors mesurée à l'aide d'un spectromètre Flame-T-XR-ES de OceanInsight, sur une plage de 200-1025 nm avec une résolution de 2 nm et une source de lumière DH mini de OceanInsight couvrant une plage de 200-2500 nm.

La cellule est placée sur une platine de translation motorisée M-126.PD de PI, avec une gamme de translation de 25 mm et une précision de  $0.1\mu\text{m}$ .

Le spectromètre et la platine sont tous deux commandés par un programme écrit

en python permettant de déplacer l'échantillon en un point donné et de mesurer l'absorption en ce point à l'aide du spectromètre. Ces mesures sont répétées en plusieurs points au cours du temps.

Finalement la loi de Beer-Lambert  $A = l\epsilon c$  nous donne l'absorption ( $A$ ) d'une espèce en fonction de sa concentration ( $c$ ), de la longueur du trajet parcouru par le faisceau lumineux dans la solution ( $l$ ) et d'un coefficient d'absorption propre à l'entité chimique ( $\epsilon$ ) ne dépendant pour un couple soluté/solvant donné que de la longueur d'onde. Il est possible d'obtenir l'évolution de la concentration en cobalt en un point donné en fonction du temps, ou d'obtenir le profil de concentration en fonction de la position à un instant donné.

L'expérience prévoyait initialement la mesure de la diffusion d'ions Co(II). Cependant, du fait d'un défaut sur la source lumineuse, nous avons opté pour un sel de cuivre à la place du cobalt, qui absorbe à une longueur d'onde plus courte et dont on pouvait caractériser l'absorption avec la lampe restante. Il faut aussi noter que l'absorption des ions métalliques dépend de leur complexation, qui elle même change avec la concentration en contre-ion de l'acide. La longueur d'onde permettant de mesurer la concentration, dans ce cas n'est donc pas obligatoirement la même dans la phase basse et la phase haute.

### 5.4.2 Traitement des données de l'expérience

La commande de la position du servomoteur, la mesure précise de cette dernière ainsi que l'acquisition d'une mesure de l'intensité par le spectromètre sont effectuées simultanément à l'aide d'un programme python exploitant les modules "seabreeze" et "pipython".

Les mesures sont divisées en cycles, un cycle commençant à la position la plus basse atteignable par le servomoteur pour finir par sa position la plus haute. À chaque changement de position, une mesure est faite par le spectromètre, puis le servomoteur se déplace de  $dx$  (paramétrable) le long de l'axe vertical. Une fois le cycle terminé, le servomoteur retourne à sa position la plus basse, puis le programme se met en pause pour une durée paramétrable avant d'entamer le prochain cycle.

Lors de chaque mesure d'intensité, un objet de type dictionnaire est enregistré localement dans un dossier contenant toutes les mesures pour le cycle en cours. Ce dictionnaire est composé de deux tableaux de même taille correspondant aux intensités mesurées par le spectromètre et les longueurs d'onde auxquelles ces intensités ont été mesurées, la date précise de la mesure, la position cible du servomoteur et sa position mesurée.

Une mesure de référence utilisant la même cellule remplie d'eau, à la même hauteur, est utilisée pour obtenir l'absorbance à l'aide de la formule  $A = \log_{10}(\frac{I_0}{I})$ .

On obtient alors la valeur de l'absorption à une position donnée en fonction du temps à l'aide des différents cycles. De la même manière, en raison des lenteurs des cinétiques de diffusion en comparaison du temps de mesure très court d'un cycle, qui est d'environ de 2 à 3 minutes pour des mesures effectuées à une vingtaine de positions, on peut considérer l'absorption mesurée au cours d'un cycle comme étant mesurée à un instant donné, et on obtient alors l'absorption à cet instant donné en fonction de la position. Enfin, l'absorption est une fonction de la longueur d'onde, on se concentre donc sur l'abscisse du pic principal de l'absorption de l'espèce mesurée dans l'eau, comprise dans la fenêtre de transparence de l'eau.

### 5.4.3 Théorie de la diffusion 1D

La diffusion de particules dans une solution le long d'une seule dimension spatiale (on suppose dans notre cas une homogénéité radiale de la concentration le long de l'axe vertical) que l'on suppose uniquement soumises au mouvement brownien, suit la deuxième loi de Fick, dont l'expression est :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5.9)$$

Où  $c$  est la concentration de la particule en nombre de particules par unité de volume, et  $D$  exprimé en  $m^2.s^{-1}$  est le coefficient de diffusion dont l'expression à l'aide la loi de Stokes-Einstein est le suivant :

$$D = \frac{kT}{6\pi r \mu} \quad (5.10)$$

où  $T$  est la température,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $r$  est le rayon de la particule, que l'on définit pour une particule non sphérique comme étant égal au rayon d'une sphère de même volume que cette particule et  $\mu$  est la viscosité dynamique du solvant.

La forme de l'équation (5.4.3) est la même que l'équation de la diffusion de la chaleur en 1D (à la substitution du coefficient de diffusion  $D$  par la conductivité thermique  $k$  près) et a donc la même solution homogène :

$$\phi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (5.11)$$

L'obtention des solutions de l'équation de la diffusion se fait alors à l'aide de la convolution de cette solution homogène et de la concentration initiale  $c(x, 0)$  :

$$c(x, t) = \int \phi(x - y, t) c(y, 0) dy \quad (5.12)$$

En adoptant les conditions aux limites de Neumann en  $x=0$ , qui consistent à définir une frontière à travers laquelle la matière ne peut être échangée et correspond physiquement dans notre système au fond de l'échantillon, l'expression devient :

$$c(x, t) = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_0^L \left[ \exp\left(-\frac{(x-y)^2}{4Dt}\right) - \exp\left(-\frac{(x+y)^2}{4Dt}\right) \right] dy \quad (5.13)$$

en utilisant:

$$c(x, 0) = \begin{cases} c_0 & \text{si } x \in ]0, L] \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases}$$

et  $c(0, t) = 0$ , où  $L$  est la hauteur de la phase initialement introduite dans la solution contenant du cobalt à une concentration  $c_0$ . On suppose ici que la hauteur de la phase est infinie (valable au "début" de la diffusion).

Cette expression analytique du profil de la diffusion, bien que numériquement facile à calculer, n'est valable que si le profil initial de la concentration est tel que décrit précédemment, ce qui s'avère être difficile à assurer en pratique, et surtout ne permet pas la modélisation de deux phases ayant des coefficients de diffusion différents en contact comme il sera nécessaire pour des ABS.

Une méthode plus générale, mais plus gourmande en termes de calcul, consiste à résoudre l'équation à l'aide de la méthode de Crank-Nicolson. Il s'agit d'un algorithme utilisant les différences finies pour résoudre des systèmes d'équations aux

dérivées partielles. On définit alors le pas spatial  $\Delta x$  et le pas temporel  $\Delta t$  de cette discrétisation. On adopte également l'écriture suivante de la concentration :  $c(j = k_1\Delta x, n = k_2\Delta t) = c_j^n$  où  $k_1$  et  $k_2$  sont des entiers. L'expression de l'équation de diffusion devient alors :

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{c_{j+1,n+1} + c_{j,n-1} - 2c_{j,n}}{(\Delta x)^2} = \quad (5.14)$$

$$\begin{bmatrix} 2 + 2\alpha & -\alpha & & & & \\ & -\alpha & 2 + 2\alpha & -\alpha & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & & -\alpha & 2 + 2\alpha & -\alpha \\ & & & & -2\alpha & 2 + 2\alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{j+1,1} \\ c_{j+1,2} \\ \vdots \\ c_{j+1,N-2} \\ c_{j+1,N-1} \end{bmatrix} - \alpha \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (5.15)$$

où  $\alpha = \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2}$ . Le coefficient de diffusion  $D$  est alors obtenu en utilisant un algorithme de descente de gradient pour comparer le modèle de diffusion théorique au profil de diffusion expérimental afin d'obtenir le coefficient de diffusion minimisant la différence entre les deux.

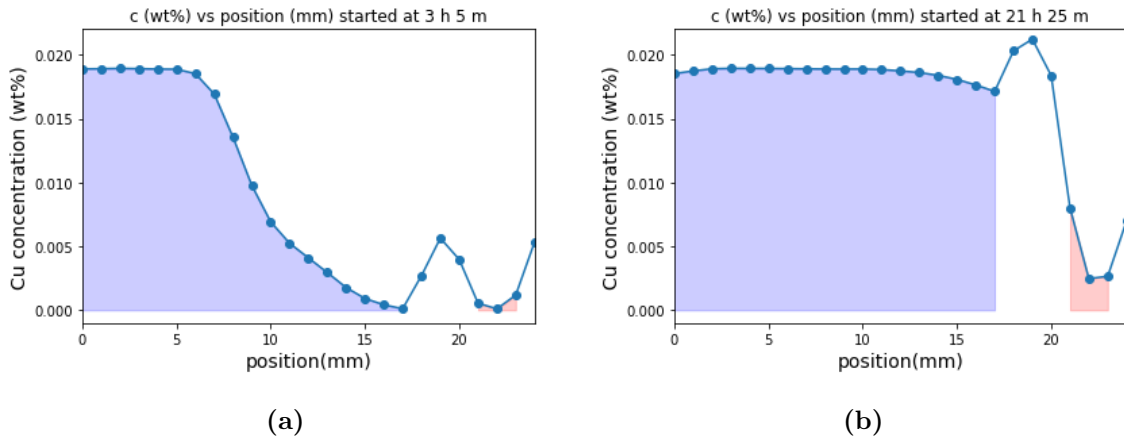
Finalement, un autre avantage de cette approche est la possibilité de définir deux paramètres  $\alpha_U$  et  $\alpha_L$  pour la phase haute et basse respectivement. Bien que l'étude de la diffusion d'ions entre deux phases en contact semble difficile à approcher, il s'agit en réalité d'un problème relativement classique dans la mesure où il s'agit alors de résoudre les mêmes équations que celles dictant la diffusion de la chaleur en 1D entre deux solides en contact direct.

On sait néanmoins qu'une correction sera nécessaire à ce modèle : l'expérience montre une concentration non homogène de l'ion métallique entre les deux phases, tandis que le résultat du modèle décrit ci-dessus serait homogène à l'équilibre.

On peut donc en déduire qu'à proximité de l'interface, la diffusion des ions ne semble plus seulement pouvoir être décrite par une diffusion Fickienne, imposant une correction à apporter au modèle. Cette correction pourrait prendre la forme de la modélisation de la diffusion comme étant non pas seulement proportionnelle au

gradient de concentration mais au gradient d'activité des ions cobalt, et donc d'une approche plus générale de la relation d'Einstein de la diffusion.

#### 5.4.4 Modélisation des données



**Figure 5.8:** Profil de la concentration obtenue à partir de la mesure de l'absorption à 400 nm en fonction de la position, à  $t = 3\text{h } 5\text{min}$  (a) et  $t = 21\text{h } 25\text{min}$  (b). Les régions bleu, blanche et rouge correspondent à la phase basse, interface et phase haute respectivement.

Si l'homogénéité radiale supposée dans le cadre de l'étude de la diffusion en 1D est bien respectée, la somme des concentrations obtenues pour chaque mesure devrait être constante en fonction du temps. En effet, la masse totale de l'ion dans la solution peut se calculer en intégrant la concentration massique locale en cet ion sur le volume de la solution :

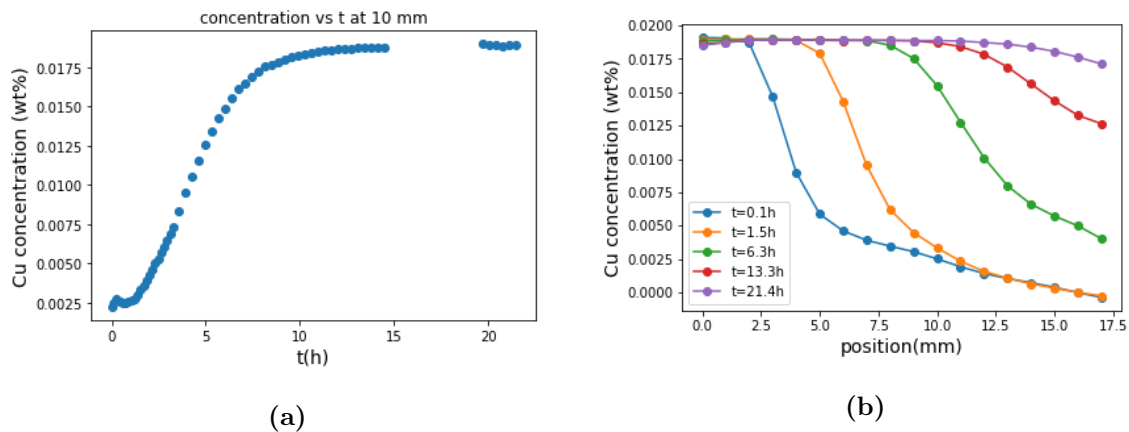
$$m = \iiint_V c(x, y, z, t) dx dy dz$$
 où  $V$  est le volume total de la solution. En supposant une homogénéité radiale de la concentration, on a  $c(x, y, z, t) = c(x, t)$  en choisissant l'axe  $x$  comme étant l'axe vertical de symétrie. Finalement, en introduisant la surface  $S$  correspondant à une tranche perpendiculaire à l'axe  $x$ , on obtient l'expression  $m = S \int_0^h c(x, t) dx$  où  $h$  est la hauteur de l'échantillon et le début de l'échantillon est pris pour  $x=0$ . Finalement, étant donné que l'on utilise un pas constant et en estimant ce dernier comme étant suffisamment fin pour utiliser

l'approximation  $\int_0^h c(x, t) dx = \sum_{i=0}^{h/\Delta x} c(i * \Delta x, t) \Delta x$ , on retrouve bien

$$\sum_{i=0}^{h/\Delta x} c(i * \Delta x, t) = \frac{nS}{\Delta x}$$

La somme de la concentration obtenue est donc égale à une quantité constante en fonction du temps, et il s'agit d'un outil très utile pour éliminer des mesures où cette invariabilité n'est pas vérifiée, ce qui peut être le cas pour une concentration initiale non homogène, ou par exemple lorsque le spectromètre sature.

L'interface diffusant fortement le faisceau, les mesures à proximité de cette dernière (zone blanche sur la figure) ne sont pas utilisables, car la chute d'intensité due à cette diffusion est interprétée comme étant due à une absorption par les ions métalliques. De la même manière, des pics sont obtenus pour les positions extrêmes qui correspondent à la diffusion par les interfaces cellule/phase basse et phase haute/air. La mesure a été faite de manière à pouvoir observer ces points pour avoir accès à l'intégralité du profil de concentration ainsi que les délimitations et volumes exacts des phases.



**Figure 5.9:** Profil de la concentration obtenue à l'aide de la mesure de l'absorption à 400 nm en fonction du temps à une position donnée  $z=10$  mm (a) et en fonction du temps dans la phase basse (b).

La concentration représentée sur la figure 5.9b semble rapidement s'homogénéiser dans la phase du bas, mais aucune évolution significative de la concentration dans la phase du haut, mesurée entre le pic à  $x=20$  mm et celui à  $x=24$  mm sur la figure 5.8, n'est observée.

Le phénomène de barrière qualifié de "water finger", dû à la déformation de l'interface lors du passage d'un ion à travers cette dernière, ne devrait pas entrer en compte dans notre modèle. Son effet est observable dans la cinétique de transfert d'ions pour les échantillons biphasiques eau-huile [86] dont la tension de surface à l'interface est de l'ordre de 50 fois supérieure à celles de nos ABS.

L'origine de cette apparente barrière peut en revanche s'expliquer par la viscosité très élevée de la phase haute comparée à celle de la phase basse, la diffusion des ions de la phase du bas vers celle du haut n'est donc pas bloquée par l'interface, mais ce serait plutôt dû à la diffusion très lente des ions ayant franchi cette interface vers le reste de la phase haute, qui constituent une "couche" de forte concentration en ions bloquant la diffusion, empêchant ainsi les ions de quitter la phase basse. Il s'agit donc d'une barrière cinétique, le système évoluant lentement vers son état d'équilibre.

Suite à un problème expérimental, nous n'avons pas pu compléter ces mesures et obtenir des données expérimentales avec une concentration initiale en cobalt plus faible afin de ne pas saturer le détecteur. Ces mesures, et leurs modélisations, seront achevées dès que techniquement possible.



# Conclusion

Ce travail a été mené dans le contexte de la compréhension des interactions menant à une séparation de phase dans une solution aqueuse, qui permet l'équilibre entre elles de deux phases aqueuses et permettant la séparation d'espèces ayant plus d'affinité pour une phase que pour l'autre. S'il n'y a pas de définition établie de ce qu'est une solution aqueuse, nous pourrions dire qu'il s'agit d'une phase dans laquelle l'eau est présente en quantité molaire supérieure à celle du soluté. Nous nous sommes intéressés à l'organisation structurale de la solution à l'échelle moléculaire, aux cinétiques de séparation et à la structuration de l'interface, ainsi qu'à la question du transport des ions à travers cette interface.

Le premier objectif de ce travail était la détermination de l'organisation structurale des solutions et son évolution au cours de la séparation de phase. Nous avons examiné la structuration en fonction des quatre paramètres influant l'état (monophasique ou biphasique) de l'ABS, à savoir la concentration en LI, la nature et concentration en acide et la température. Le but de cette caractérisation était d'exhiber une relation entre l'évolution de la structure intra ou inter-micelles et la séparation de phase.

Nous avons pour cela utilisé la technique de diffusion de neutrons aux petits angles. Des deux modèles envisagés pour décrire l'organisation, la forme sphérique des micelles et la structure de "sticky-hardsphere" modélisant les interactions attractives entre les micelles a été retenue. Une augmentation de la force d'attraction entre les micelles est observée, jusqu'à la floculation, lorsque la température augmente. Le rayon des micelles étant constant avec la température, cette floculation n'est pas due aux forces de VdW attractives mais à l'écrantage des forces électrostatique répulsives.

Cette hypothèse a été validée à l'aide d'une série de mesures de SAXS et de concentrations en ions  $\text{Cl}^-$  libres dans la solution en fonction de la température, toutes deux indiquant une augmentation de la concentration de porteurs de charges dans l'EDL des micelles avec la température, qui serait à l'origine de l'écrantage des forces électrostatiques.

Si une augmentation de cet écrantage lorsque la concentration en sel ou en acide est attendue, nous n'avons cependant pas avancé d'explications sur l'origine de cette adsorption plus importante de l'anion  $\text{Cl}^-$  à la surface des micelles lorsque la température augmente. Nous pouvons pour cela avancer deux hypothèses : (i) une augmentation du désordre des chaînes aliphatiques à l'intérieur des micelles, entraînant une subtile modification des interactions électrostatiques à la surface [87]; ou (ii) une variation des couches d'hydratation des ions en solution avec la température entraînant une baisse de leur solubilité. Ces hypothèses seront testées dans un futur proche.

Ce travail a permis d'élucider le rôle des ions chlorures dans la séparation de phase et l'origine de la LCST. Cependant, le rôle du cation du sel ou de l'acide n'a pas été examiné : déplacement et changement de forme de la binodale lors du remplacement de HCl par NaCl, nature de l'acide... De même, la binodale est fortement perturbée par l'ajout de sels métalliques. Ces effets méritent de plus amples investigations pour pouvoir rationaliser l'ensemble des interactions dans le mélange.

Le phénomène de séparation de phase a ensuite été exploré, à travers une étude de sa cinétique pour laquelle nous avons pu mesurer expérimentalement un temps caractéristique ( $\tau$ ) qui s'exprime à partir de l'équation de Cahn-Hilliard de la décomposition spinodale, lorsque le régime dominant la séparation de phase est gouverné par la gravité.

Nous nous sommes aussi intéressés à l'interface entre les deux phases aqueuses. La tension de surface entre les deux liquides est très faible, et l'épaisseur, caractérisée par réflectométrie de neutrons, est supérieure à la dizaine de nanomètres. Une telle distance équivaut à une trentaine de couches d'eau ou à l'empilement de deux ou trois micelles de LI.

Finalement, nous nous sommes intéressés à l'application première des AcABS, à savoir la LLE d'ions métalliques. Pour ce faire, un montage permettant l'étude de la diffusion d'ions métalliques à travers l'interface d'un ABS a été développé et nous avons montré sa fonctionnalité pour caractériser les processus de diffusion des ions d'une phase à l'autre. L'exploitation de ce montage pourra permettre de mieux comprendre les interactions influençant la distribution de ces derniers entre les deux phases.

Des mesures de ASAXS, "Anomalous Small Angle X-rays Scattering", c'est à dire de diffusion aux petits angles résonnante en énergie avec les ions métalliques de la solution, ont également été effectuées. L'objectif de ces mesures était de déterminer la place des ions métalliques dans la solution pour comprendre l'origine de leur migration vers une phase de choix. Nous pourrions prédire que ces ions auront tendance à s'adsorber dans l'EDL des micelles pour ceux qui migrent vers la phase haute, mais leur complexation avec les ions chlorure et leur couche d'hydratation doivent aussi être prise en compte. Si la première campagne de mesure a été infructueuse, les efforts seront poursuivis dans cette direction.

# Annexes 1

## Publication

# How Temperature Rise Can Induce Phase Separation in Aqueous Biphasic Solutions

Gautier Meyer, Ralf Schweins, Tristan Youngs, Jean-François Dufrière, Isabelle Billard,\* and Marie Plazanet\*



Cite This: *J. Phys. Chem. Lett.* 2022, 13, 2731–2736



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

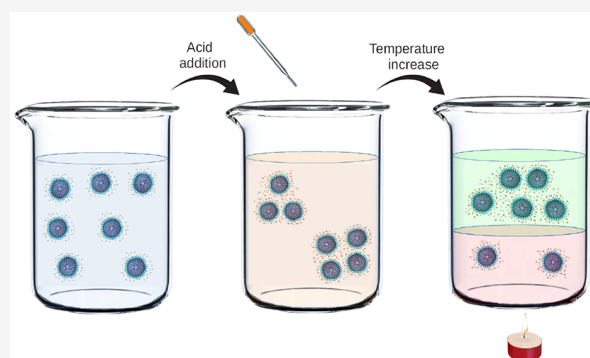


Article Recommendations



Supporting Information

**ABSTRACT:** Ionic-liquid-based acidic aqueous biphasic solutions (AcABSs) recently offered a breakthrough in the field of metal recycling. The particular mixture of tributyltetradecylphosphonium chloride ( $[P_{4,4,4,14}]Cl$ ), acid, and water presents the unusual characteristic of a lower solution critical temperature (LCST), leading to phase separation upon a temperature rise of typically a few tens of degrees. We address here the microscopic mechanisms driving the phase separation. Using small-angle neutron scattering, we characterized the spherical micelle formation in a binary ionic liquid/water solution and the micelle aggregation upon the addition of acid due to the screening of electrostatic repulsion. The increase in both the acid concentration and the temperature eventually leads to micelle flocculation and phase separation. This last step is achieved through chloride ion adsorption at the surface of the micelle. This exothermic adsorption compensates for the entropic cost, leading to a counterintuitive behavior, and may be generalized to a number of molecular systems with an LCST.



Recycling is one of the biggest tasks of our present society and a very challenging problem. In particular, metallic wastes evolve at a very high rate due to the exponential growth of technological objects including all kinds of metals, the mixing of which is completely different from what is traditionally found in ores. For this purpose, liquid–liquid extraction (LLE) is an efficient and major way to separate components. The principle is that each chemical, when mixed in the solution, is solvated in a preferential phase of the well-chosen two-phase mixture. Recycling should, however, be performed without the use of polluting solvents, driving the search for green chemistry in this area.<sup>1–3</sup> In this context, a recent breakthrough was achieved in using aqueous biphasic solutions.<sup>4</sup> Composed of more than ca. 60% water, ionic liquid (IL), and acid, such a solution (further denoted by AcABS for acidic aqueous biphasic system) avoids the use of a carcinogenic, mutagenic, and reprotoxic (CMR) solvent while enabling the ability to have large quantities of metallic ions in solution without hydrolysis (depending on ions, e.g., up to 40 g/L for Fe(III) in HCl/H<sub>2</sub>O solutions<sup>5</sup>). Eventually, according to their complexation state, metallic species migrate toward their preferred phase, enabling a very efficient partition.<sup>4,6</sup>

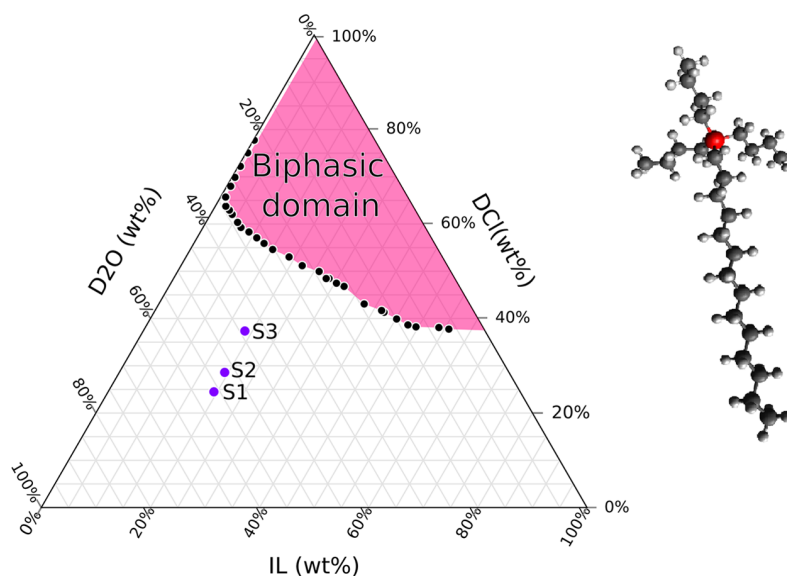
Such AcABSs are thermoresponsive systems. Among them, the mixture of water, tributyltetradecylphosphonium chloride ( $[P_{4,4,4,14}]Cl$ ), and acid also presents the uncommon characteristic of a lower critical solution temperature (LCST), expressing the property of the solution to separate into two

immiscible aqueous phases upon heating. This behavior is opposite to the usual demixion mechanism for which phase separation disappears at high temperature because of the predominance of the entropy of mixing. A more subtle mechanism underneath the phase separation therefore needs to be addressed to fully exploit such a phenomenon for extraction purposes, such as metal recycling.

In this Letter, we present a combination of structural investigation on the microscopic scale and chloride ion titration, enabling us to draw a complete picture of the mechanisms driving the phase separation upon heating. Our system is illustrated in Figure 1. The biphasic region increases with temperature. Interestingly, the system also forms a thermoresponsive ABS in the presence of salt instead of acid, for example, NaCl substituting HCl. The phase diagram moreover presents the same characteristics in terms of the *inverse* thermal response in the presence of acid or salt (for ex. HCl or NaCl). Because all of the macroscopic observations are similar, the phase transition in the presence of acid or salt is expected to be based on the same mechanisms. We therefore

Received: January 17, 2022

Accepted: March 11, 2022

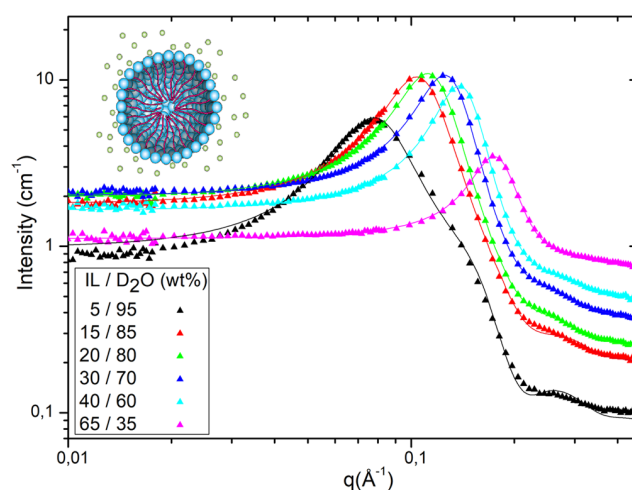


**Figure 1.** DCl-based sample representation of the ternary phase diagram of DCl/[P<sub>4,4,4,14</sub>]Cl/D<sub>2</sub>O ABS at 25 °C, recalculated from ref 7. (See the SI for more details.) 100% of DCl solution corresponds to 37% DCl in water. The points S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, and S<sub>3</sub> give the compositions of the solutions studied by SANS. (See the SI for more details and the corresponding compositions in 100% DCl.) The schematic representation of the cation [P<sub>4,4,4,14</sub>]Cl of the ionic liquid is also shown.

used one system or the other depending on the technical requirements of the experiment performed. Moreover, within the precision of our measurements, the binodal is not affected by the deuteration of water or acid, also enabling the use of partial deuteration, a great advantage for small-angle neutron scattering (SANS) experiments. Eventually, the nature of the acid has a large influence. In the presence of sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), the thermal response is similar, although the biphasic region is increased. The effect is even more striking if nitric acid (HNO<sub>3</sub>) is used because a single drop turns the IL/water solution into a biphasic one.<sup>7</sup> However, such a drastic effect makes difficult the characterization of the phase transition in the presence of HNO<sub>3</sub> and will not be discussed in this work.

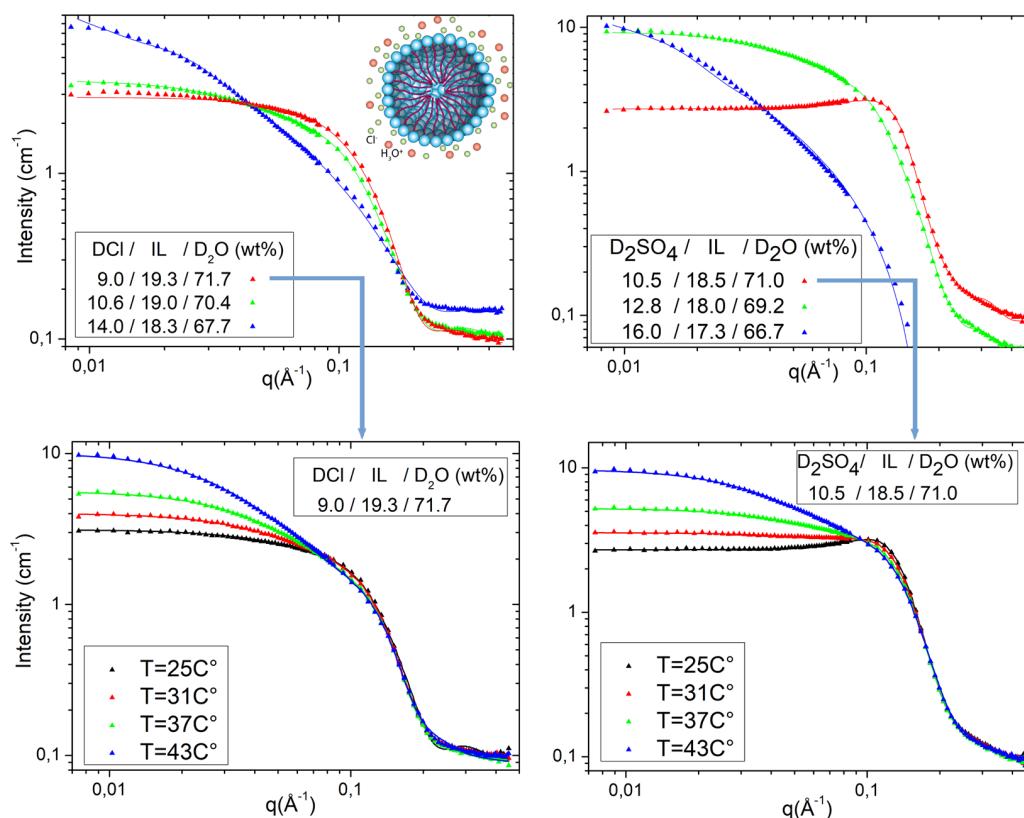
[P<sub>4,4,4,14</sub>]Cl is a compound that is close to a classical ionic surfactant, for which self-assembly in water is expected, similarly to many ILs.<sup>8–10</sup> Such an organization of charged units is expected to be influenced by the ionic strength of the solution, modified by the presence of acid and, consequently, in the different regions of the phase diagram because the acid concentration also varies. Characterizing the structural organizations of the IL in the different phases should therefore lead us to the microscopic mechanisms of the phase separation. SANS provides a unique tool for probing such a structural organization in solution. The contrast, in our systems, is given by the difference in the scattering length between the hydrogenated IL and deuterated water and acid. We will be able to simultaneously extract both the form of the objects adopted by the self-organized ILs (form factor) and the interactions between these objects leading to the structure factor.

The first step in the structural investigations was performed on binary IL/water mixtures for various IL contents. The experimental data together with their fitted curves at 25 °C are shown in Figure 2. The best fit is obtained for a model of spherical micelles formed by the IL, dispersed in suspension because of the repulsive electrostatic interaction modeled by a hard sphere form factor calculated with an effective radius. (See the Supporting Information (SI) for details.) For rather



**Figure 2.** Normalized SANS data (symbols) and fits (solid lines) using spherical form/hard-sphere structure factors for IL/water mixtures. The insert is a schematic representation of the micelle surrounded by chloride ions.

dilute conditions (IL wt % < 20), the micelle radius has little variation around 19 Å, that is, roughly the length of a single cation. Considering the charged head and hydrophobic tails of the IL cation, we reasonably assume that the heads of the cations form the external layer of the micelles, surrounded by water and counterions (Cl<sup>−</sup>), as schematically represented in the inset of Figure 2. Moreover, charge compensation of the outer surface of the micelle by the chloride anions (counterions of the IL, unique anions of the solution) is poor because few ions are present to participate in the electrical double layer (EDL) around the micelle. This leads to a residual electrostatic repulsion between the micelles, giving rise to a correlation peak of ~0.1 Å<sup>−1</sup>. Note that the peak consistently moves toward higher values of *Q*, that is, smaller distances, when the IL concentration increases.



**Figure 3.** Left panels: measurements of hydrochloric acid solutions; right panels: sulfuric acid solutions. Top: normalized data and fitting results of the SANS measurements performed on ABSs at 25 °C for three acid contents ( $S_1$ ,  $S_2$ , and  $S_3$  for DCl samples); bottom: data at different temperatures from the monophasic to the biphasic state (upper phase) for transitions at 38 and 36 °C for DCl and  $D_2SO_4$  solutions, respectively, at the lowest acid content. The schematic representation of the micelle now contains several types of ions (different colors) in the surrounding electrical double layer.

Increasing the IL concentration does not induce any phase transition toward the hard sphere crystal or lamellar phase, as observed for many surfactants.<sup>11</sup> For an IL content of >65 wt %, the microemulsion is inverted, and water droplets of radius  $\sim 5$  Å are surrounded by the IL. (See Figure S1.)

Eventually, measurements were also performed for temperatures increasing up to 55 °C. The IL/water solution is homogeneous over this whole temperature range, whereas it undergoes a phase separation in the presence of acid. No significant changes were indeed observed in the measured intensity, as shown in Figure S4. Only a slight increase in  $S(0)$  can be extracted and is also plotted in Figure S8, which is directly related to the osmotic compressibility.<sup>12</sup> Such a trend indicates an increase in the attractive interactions with temperature; however, they are not strong enough to enable the micelle flocculation.

Coming to our system of interest, acid is added to the binary mixture to form the ABS. Data are shown in the Figure 3 (top panels) for two different acids (hydrochloric acid and sulfuric acid) and three acid contents at 25 °C in monophasic solutions.

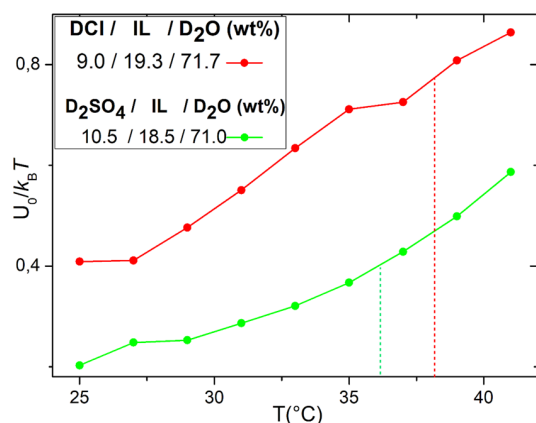
The weakening of the correlation peak around  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ , stronger when the acid concentration increases, indicates at first sight the screening of the electrostatic interactions between the IL micelles. The mechanism corresponds to the decrease in the Debye layer (EDL) size when the concentration of the microions increases.<sup>13,14</sup> The more concentrated the microions are, the closer they come to the

charged surfaces. This electrostatic screening eventually strongly reduces the electrostatic interaction between the micelles. The screening becomes more efficient, and the attractive interactions between micelles originating, for example, from van der Waals interactions are no longer overwhelmed by the repulsive interactions. The effect is similar for both acids. However, we emphasize that the structural transformation cannot be rationalized to the ionic strength of the solution. First, the ionic strength is ill-defined in the case of sulfuric acid because of its biacid nature; second, if HCl and  $H_2SO_4$  samples exhibit similar behaviors of the structure and transition temperature with acid concentration, then it is very different with  $HNO_3$ , which induces the separation at very low concentration. Indeed, the concept of ionic strength is especially important around the Debye–Hückel regime, for which ion interactions are mainly Coulombic. In our case, the ion concentration is too high, and specific ion interactions play a role.<sup>15–17</sup> Other effects have to be taken into account such as the ion size and polarization, or more sophisticated screening approaches due to the high concentration of charges in the solution are necessary.<sup>18–20</sup>

Technically, a unique model for fitting the whole set of data, including the high acid contents, could not be found. This strongly suggests that different micellar structures (cylinders, double shell, bicontinuous phase, or mixtures of different objects) appear in the solution upon an increase in the acidity or the ionic strength, as observed in other systems.<sup>21–23</sup> We therefore concentrate here on the low acid content as a model



system, giving a clear picture of the process that can be, omitting the form factor details, applied to any region of the phase diagram. The best fit is still obtained for a hard sphere form factor but is now combined with a sticky hard sphere structure factor to model the attraction between the micelles. The effect of temperature is similar to that of the addition of acid to the solution, and the effect is illustrated by the corresponding top and bottom panels of Figure 3. The screening of electrostatic repulsion between micelles increases, and so does the stickiness of the structure factor. This temperature behavior is represented in Figure 4.



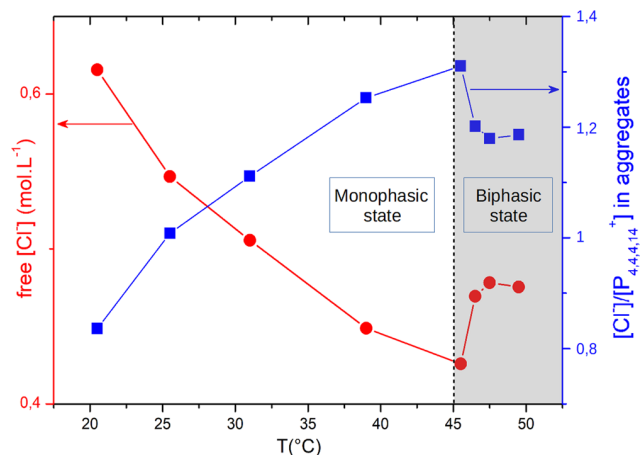
**Figure 4.** Attractive potential intensity (in  $k_B T$ ) as a function of  $T$  for the lower concentration samples. Phase separation temperature is represented by the dashed line of the corresponding color.

The stickiness of the potential, directly related to the attractive interaction between the micelles, is therefore the relevant parameter for the description of the phase separation. The potential represented by the sticky hard-sphere model is akin to the potential of the Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek (DLVO) theory.<sup>13,24,25</sup> The intermicelle potential reflects the attractive van der Waals (VdW) force and the repulsive electrostatic force. Within the DLVO description, the two contributions are assumed to be additive, and the electrostatic term is calculated from the linearized Poisson–Boltzmann equation. The resulting (DLVO) potential presents a barrier that depends on the acid content and temperature. When the temperature is high enough so that the thermal energy  $k_B T$  is close to the height of the barrier, the probability for the micelles to cross the energy barrier and be attracted to each other by van der Waals interactions increases. In other terms, at high temperature, the micelles eventually flocculate, and the phase separation is observed.

The upper phase is formed by the lowest density phase, that is, the ionic-liquid-rich phase. Eventually, the effect is confirmed by the trend of the osmotic compressibility  $S(0)$  with temperature, with values way above unity, indicating an increased interaction between the particles and increasing even more with temperature. (See Figure S8.)

Although the general trend of screening of electrostatic interactions with the addition of salt or acid is expected, its temperature dependence is less intuitive. The overall increase in the attraction is not believed to be due to stronger van der Waals interactions that are poorly temperature-dependent and mostly size-dependent. It therefore has to be a decrease in the repulsive interaction, meaning a variation in the charge distribution around the micelle or a change of EDL

composition. The long distance repulsion between the micelles is typically (in  $k_B T$  units) proportional to the Bjerrum length of the solution. The latter is weakly temperature-dependent. Thus the increased attraction at high temperature is not related to dielectric constant changes but rather to the (effective) charge of the micelles, that is, to the ion adsorption at the surface. To address this last point in solutions where the  $\zeta$  potential measurement does not provide any reliable values, we performed a titration of the chloride  $\text{Cl}^-$  concentration in the solution. We used a specific electrode enabling the measurement of  $\text{Cl}^-$  concentration in the solution, directly converted, thanks to an appropriate calibration, in free  $\text{Cl}^-$  concentration. We consider here the overall measured concentration to be equal to the concentration of the free chloride ions, excluding the concentration of the chloride ions that are bound to a micelle surface, therefore following the relation  $[\text{free } \text{Cl}^-] = [\text{initial } \text{Cl}^-] - [\text{bound } \text{Cl}^-]$ . The activity of the free  $\text{Cl}^-$  is moreover considered to be equal to their concentration. Because of experimental drawbacks, these measurements were performed using NaCl instead of HCl since the mechanisms are assumed to be similar in both mixtures. The results are shown in the Figure 5. With an



**Figure 5.** Free  $[\text{Cl}^-]$  in the solution as a function of the temperature, assuming that the activity is equal to the concentration (left axis). Corresponding ratio of  $\text{Cl}^-$  to cations in the EDL of the micelle (right axis), assuming that all anions are either free or bound.

increase in temperature, the concentration of free  $\text{Cl}^-$  in solution decreases, meaning an increase in  $[\text{Cl}^-]$  in the EDL. Knowing the total concentration of  $\text{Cl}^-$ , we extract the quantitative variation of  $\text{Cl}^-$  ions that are bound to a micelle.

The adsorption of  $\text{Cl}^-$  in the EDL, following the interpretation of the structural data, leads to a decrease in the repulsive interactions, easing the micelle flocculation. Assuming a Van't Hoff behavior for this adsorption process and only two possibilities for the  $\text{Cl}^-$  (free or bound), we get the enthalpy of adsorption of chloride ions on the micelles to be  $\sim 12$  kJ/mol. This enthalpy of adsorption relates to the interaction potential between anions and the head of the IL cations on the micelle surface. We emphasize that this potential energy is actually a free energy because it is averaged over the configurations of the system. Consequently, this interaction is globally attractive and increases with temperature.

A complete picture of the microscopic mechanisms leading to the phase separation induced by temperature can now be



drawn. Most probably because of the increasing disorder of the short aliphatic chains around the phosphonium ions of the IL,<sup>26</sup> chloride ions are attracted to the surface of the micelle, increasing the screening of electrostatic repulsion that maintains the micelles in suspension.

Once the effective energy barrier of the DLVO potential is low enough, the micelles are able to reversibly aggregate and form a biphasic system. The phase separation is thus a kind of liquid–gas separation of a fluid of micelles. At high temperature, if the magnitude of the micelle configurational entropy increases, then it is no longer sufficient to compensate for the enthalpy gain, which also increases due to the adsorption of ions. This enthalpic gain compensates for the entropic cost of the phase separation upon the temperature increase. The phase separation mechanism here is different from that described by the Flory–Huggins solution theory. Although the free energy gained by the chloride adsorption may account for an entropic contribution due to the water molecules released from the ion hydration shell, an enthalpic mechanism drives the transition, not the entropy overpassing a weak interaction between the components.

Such a phase separation upon a rise in temperature is unusual but not unique, as found in other systems presenting an LCST. Although more commonly encountered in polymeric systems,<sup>27,28</sup> other mixtures of small molecules,<sup>29</sup> including ILs, exhibit such behavior.<sup>6,26,30–33</sup> The LCST mechanism is, however, not fully identified in all of these systems. If the hydrophilic/hydrophobic balance of the IL plays a role in the self-assembly of IL cations in water, then anions also play a role.<sup>26,33</sup> Moreover, the droplet size extracted from zeta-sizer measurements can be misleading for the growth of micelles in such concentrated solutions. Indeed, such measurements also indicate an increase in the micelle size with temperature in our systems, whereas direct characterization from SANS proves an increasing attraction between micelles of a constant radius. Another approach was proposed by Schaeffer et al. based on molecular dynamics, where the adsorption of molecular HNO<sub>3</sub> at the micelle surface is proposed as a mechanism driving the phase separation.<sup>6</sup> Here, also, an adsorption on the cation's head is at the origin of the LCST. If the adsorbed species is specific to each system, then we believe that the adsorption mechanisms are at the origin of a large number of LCSTs in charged molecular solutions.

The methodology presented here based on a microscopic structural investigation coupled to ionic species titration would therefore apply to many systems of soft matter, providing a bridging description from the nanoscale to macroscopic properties.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.2c00146>.

Sample preparation, experimental protocol describing the chloride titration, experimental conditions for the SANS measurements and data analysis, and additional parameters extracted from the fits including osmotic compressibility (PDF)

Transparent Peer Review report available (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

Isabelle Billard – Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38402 Saint Martin d'Hères, France; Email: [isabelle.billard@grenoble-inp.fr](mailto:isabelle.billard@grenoble-inp.fr)

Marie Plazanet – Université Grenoble Alpes, CNRS, LIPhy, 38000 Grenoble, France; [orcid.org/0000-0002-7041-8299](https://orcid.org/0000-0002-7041-8299); Email: [marie.plazanet@univ-grenoble-alpes.fr](mailto:marie.plazanet@univ-grenoble-alpes.fr)

### Authors

Gautier Meyer – Université Grenoble Alpes, CNRS, LIPhy, 38000 Grenoble, France

Ralf Schweins – Institut Laue Langevin, 38042 Grenoble, France; [orcid.org/0000-0001-8078-2089](https://orcid.org/0000-0001-8078-2089)

Tristan Youngs – ISIS Pulsed Neutron and Muon Source STFC Rutherford Appleton Laboratory, Didcot OX11 0QX, United Kingdom

Jean-François Dufêche – Institut de Chimie Séparative de Marcoule. UMR 5257 CEA/CNRS/ENSCM/Université Montpellier, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France; [orcid.org/0000-0001-8422-3639](https://orcid.org/0000-0001-8422-3639)

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.2c00146>

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

The neutron data set is available at DOI: [10.5291/ILL-DATA.6-02-604](https://doi.org/10.5291/ILL-DATA.6-02-604).

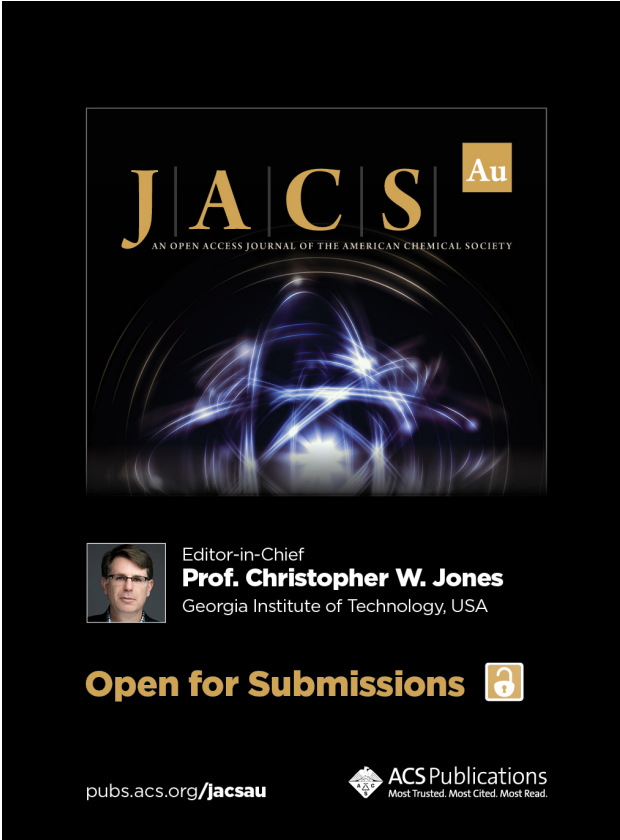
## ■ ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by the French National Research Agency in the framework of the “Investissements d'avenir” program (ANR-15-IDEX-02). We also thank the Institut Laue-Langevin (Grenoble, France) for the allocation of neutron beam time.

## ■ REFERENCES


- (1) Ventura, S. P. M.; e Silva, F. A.; Quental, M. V.; Mondal, D.; Freire, M. G.; Coutinho, J. A. P. Ionic-Liquid-Mediated Extraction and Separation Processes for Bioactive Compounds: Past, Present, and Future Trends. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6984–7052.
- (2) Duan, L.; Dou, L.-L.; Guo, L.; Li, P.; Liu, E.-H. Comprehensive Evaluation of Deep Eutectic Solvents in Extraction of Bioactive Natural Products. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 2405–2411.
- (3) Hilali, S.; Fabiano-Tixier, A.-S.; Ruiz, K.; Hejjaj, A.; Ait Nough, F.; Idlimam, A.; Bily, A.; Mandi, L.; Chemat, F. Green Extraction of Essential Oils, Polyphenols, and Pectins from Orange Peel Employing Solar Energy: Toward a Zero-Waste Biorefinery. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 11815–11822.
- (4) Gras, M.; Papaiconomou, N.; Schaeffer, N.; Chainet, E.; Tedjar, F.; Coutinho, J. A.; Billard, I. Ionic-Liquid-Based Acidic Aqueous Biphasic Systems for Simultaneous Leaching and Extraction of Metallic Ions. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 1563–1566.
- (5) Sinoimeri, E.; Maia Fernandes, V.; Cognard, J.; Pereira, J. F. B.; Svecova, L.; Guillotte, I.; Billard, I. Uncommon biphasic behaviour induced by very high metal ion concentrations in HCl/H<sub>2</sub>O/[P44414]Cl and HCl/H<sub>2</sub>O/PEG-600 systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 23226–23236.
- (6) Schaeffer, N.; Vargas, S. J. R.; Passos, H.; Brandão, P.; Nogueira, H. I. S.; Svecova, L.; Papaiconomou, N.; Coutinho, J. A. P. A HNO<sub>3</sub>-Responsive Aqueous Biphasic System for Metal Separation: Application towards CeIV Recovery. *ChemSusChem* **2021**, *14*, 3018–3026.


- (7) Mogilireddy, V.; Gras, M.; Schaeffer, N.; Passos, H.; Svecova, L.; Papaiconomou, N.; Coutinho, J. A. P.; Billard, I. Understanding the fundamentals of acid-induced ionic liquid-based aqueous biphasic system. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 16477–16484.
- (8) Triolo, A.; Russina, O.; Bleif, H.-J.; Di Cola, E. Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4641–4644.
- (9) Greaves, T. L.; Drummond, C. J. Solvent nanostructure, the solvophobic effect and amphiphile self-assembly in ionic liquids. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1096–1120.
- (10) Bowers, J.; Butts, C. P.; Martin, P. J.; Vergara-Gutierrez, M. C.; Heenan, R. K. Aggregation Behavior of Aqueous Solutions of Ionic Liquids. *Langmuir* **2004**, *20*, 2191–2198.
- (11) Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces*; Elsevier Science, 2015.
- (12) Cousin, F. Small angle neutron scattering. *EPJ. Web of Conferences* **2015**, *104*, 01004.
- (13) Barrat, J.-L.; Hansen, J.-P. *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*; Cambridge University Press, 2003.
- (14) Durand-Vidal, S.; Simonin, J.-P.; Turq, P. *Electrolytes at Interfaces*; Kluwer Academic Publishers, 2000.
- (15) Smith, A. M.; Lee, A. A.; Perkin, S. The Electrostatic Screening Length in Concentrated Electrolytes Increases with Concentration. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2157–2163.
- (16) Anousheh, N.; Solis, F. J.; Jadhao, V. Ionic structure and decay length in highly concentrated confined electrolytes. *AIP Advances* **2020**, *10*, 125312.
- (17) Adar, R. M.; Safran, S. A.; Diamant, H.; Andelman, D. Screening length for finite-size ions in concentrated electrolytes. *Phys. Rev. E* **2019**, *100*, 042615.
- (18) Parsons, D. F.; Boström, M.; Nostro, P. L.; Ninham, B. W. Hofmeister effects: interplay of hydration, nonelectrostatic potentials, and ion size. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 12352–12367.
- (19) Duignan, T. T.; Kathmann, S. M.; Schenter, G. K.; Mundy, C. J. Toward a First-Principles Framework for Predicting Collective Properties of Electrolytes. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 2833–2843.
- (20) Dubouis, N.; France-Lanord, A.; Brige, A.; Salanne, M.; Grimaud, A. Anion Specific Effects Drive the Formation of Li-Salt Based Aqueous Biphasic Systems. *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 5365–5372.
- (21) Aswal, V.; Goyal, P. Role of different counterions and size of micelle in concentration dependence micellar structure of ionic surfactants. *Chemical physics letters* **2003**, *368*, 59–65.
- (22) Sanchez-Fernandez, A.; Hammond, O. S.; Edler, K. J.; Arnold, T.; Douth, J.; Dalgliesh, R. M.; Li, P.; Ma, K.; Jackson, A. J. Counterion binding alters surfactant self-assembly in deep eutectic solvents. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 13952–13961.
- (23) Danov, K. D.; Kralchevsky, P. A.; Stanimirova, R. D.; Stoyanov, S. D.; Cook, J. L.; Stott, I. P. Analytical modeling of micelle growth. 4. Molecular thermodynamics of wormlike micelles from ionic surfactants: Theory vs. experiment. *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *584*, 561–581.
- (24) Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. Th. G. *Theory of the Stability of Lyotropic Colloids*; Elsevier: Amsterdam, 1948.
- (25) Dufreche, J.-F.; White, T. O.; Hansen, J.-P. Charged-stabilized colloidal suspensions: counterion condensation and phase diagrams. *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 1741.
- (26) Kang, H.; Suich, D. E.; Davies, J. F.; Wilson, A. D.; Urban, J. J.; Kostecki, R. Molecular insight into the lower critical solution temperature transition of aqueous alkyl phosphonium benzene sulfonates. *Communications Chemistry* **2019**, *2*, 51.
- (27) Lee, H.-N.; Lodge, T. P. Lower Critical Solution Temperature (LCST) Phase Behavior of Poly(ethylene oxide) in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1962–1966.
- (28) Bruce, E. E.; Bui, P. T.; Rogers, B. A.; Cremer, P. S.; van der Vegt, N. F. A. Nonadditive Ion Effects Drive Both Collapse and Swelling of Thermoresponsive Polymers in Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6609–6616.
- (29) Plazanet, M.; Floare, C.; Johnson, M. R.; Schweins, R.; Trommsdorff, H. P. Freezing on heating of liquid solutions. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 5031–5034.
- (30) Fukumoto, K.; Ohno, H. LCST-Type Phase Changes of a Mixture of Water and Ionic Liquids Derived from Amino Acids. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1852–1855.
- (31) Wu, S.; Zhang, Q.; Deng, Y.; Li, X.; Luo, Z.; Zheng, B.; Dong, S. Assembly Pattern of Supramolecular Hydrogel Induced by Lower Critical Solution Temperature Behavior of Low-Molecular-Weight Gelator. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 448–455.
- (32) Wang, R.; Leng, W.; Gao, Y.; Yu, L. Microemulsion-like aggregation behaviour of an LCST-type ionic liquid in water. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 14055–14062.
- (33) Kohno, Y.; Ohno, H. Temperature-responsive ionic liquid/water interfaces: relation between hydrophilicity of ions and dynamic phase change. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, S063–S070.



**JACS** Au  
AN OPEN ACCESS JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

Editor-in-Chief  
**Prof. Christopher W. Jones**  
Georgia Institute of Technology, USA

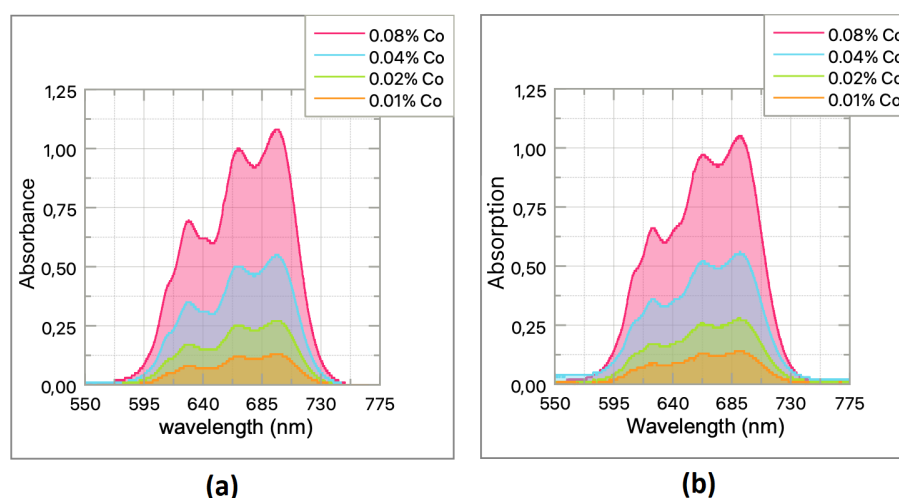
**Open for Submissions** 

pubs.acs.org/jacsau  ACS Publications  
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

## Annexes 2

### Calibration de l'absorption pour la caractérisation des mesures de diffusion du Co(II)

Les mesures de diffusion des ions métalliques à travers l'interface étaient originellement prévues pour être effectuées sur les ions Co(II). Ci-dessous sont reportées les calibrations effectuées à cet effet.



**Figure 5.10:** Spectre d'absorption du cobalt à différentes fractions massiques dans la phase haute (a) et basse (b) d'un ABS composé de LI/HCl/H<sub>2</sub>O (20/29,6/50,4 wt %). L'absorption en absence de Co est utilisée comme référence pour chaque phase.

La figure 5.12 présente le spectre d'absorption du Co (II) ((CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)) en fonction de sa concentration dans les deux phases de l'échantillon ABS utilisé pour les mesures de diffusion. L'absorption des phases en absence de cobalt est utilisé comme référence. Les longueurs d'onde des pics d'absorption et la valeur de l'absorbance de

ces derniers, pour une concentration donnée, sont identiques entre les deux phases.

## Mesure de la droite binodale du système $\text{LI}/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ à $25\text{ }^\circ\text{C}$

La courbe binodale du système  $\text{LI}/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$  a été mesurée  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , les compositions sont données dans la table suivante.

LI(wt%)	HCl(wt%)	H <sub>2</sub> O(wt%)
13,49	44,63	41,87
13,53	43,68	42,80
13,59	42,97	43,44
13,67	42,35	43,98
13,77	41,37	44,85
13,87	40,68	45,45
13,78	40,41	45,81
13,86	39,84	46,31
13,92	39,06	47,02
13,99	38,45	47,56
14,12	36,87	49,02
14,15	35,48	50,37
14,29	34,68	51,02
14,44	33,82	51,74
14,46	32,90	52,64
14,61	31,67	53,71
14,82	30,69	54,49
15,00	30,11	54,89
15,08	29,35	55,57
15,00	28,64	56,36
15,23	27,24	57,52
15,25	26,26	58,49

LI(wt%)	HCl(wt%)	H <sub>2</sub> O(wt%)
15,40	25,05	59,55
15,56	24,18	60,25
15,72	23,46	60,81
15,73	22,61	61,66
15,96	21,84	62,20
16,13	21,15	62,72
16,14	20,61	63,26
16,09	19,83	64,08
16,23	18,95	64,82
16,42	17,97	65,61
16,40	17,18	66,42
16,70	16,50	66,80
16,57	15,70	67,74
16,94	14,15	68,91
17,15	13,33	69,52
17,38	12,66	69,96
17,19	12,12	70,69
17,52	11,51	70,97
17,42	10,98	71,59
17,51	10,23	72,26
17,73	9,31	72,96

**Tableau 5.1:** Composition des points de l'ABS LI/HCl/H<sub>2</sub>O sur la courbe binodale à 25°C.

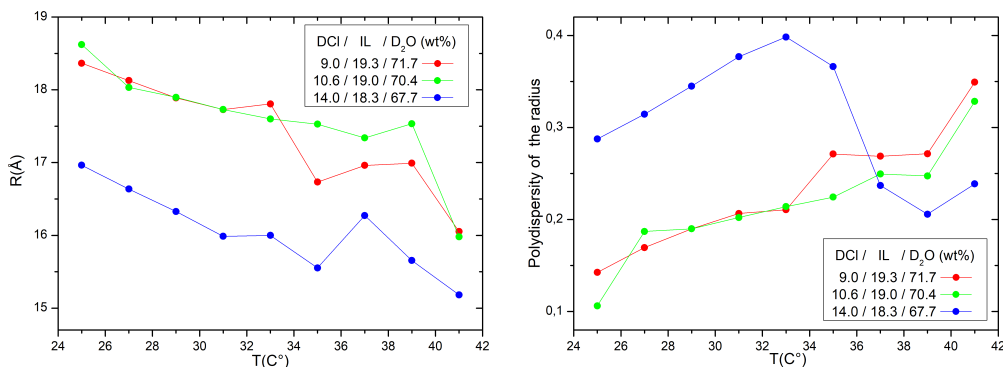
## Mesures de la concentration en $\text{Cl}^-$ libre

T (°C)	20,5	25,5	31	39	45	46	47
c° Cl- libre (M)	0,6155	0,5467	0,5055	0,4488	0,4258	0,4694	0,4782

**Tableau 5.2:** Concentration en  $\text{Cl}^-$  dans une solution ABS composée de  $[\text{P}_{4,4,4,14}] \text{Cl} / \text{NaCl} / \text{H}_2\text{O}$  (14,2/2,6/83,2 wt%) en fonction de la température

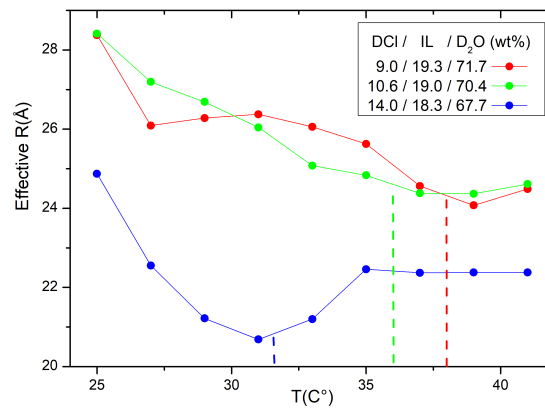
## Donnée complémentaires des mesures SANS

Les figures suivantes présentent certains résultats complémentaires issus de la modélisation à l'aide du facteur de forme sphérique et du facteur de structure de type "Sticky hardsphere" des échantillons ABS composés de DCI par SANS de la section 4.2.1.



**Figure 5.11:** Rayon du facteur de forme (gauche) et polydispersité de ce rayon (droite)

Alors que le rayon de la sphère semble dépendre uniquement de la température à faible concentration, on observe une diminution de ce rayon à plus forte concentration (courbe bleue). Ce rayon diminue avec la température, un effet qui serait dû à un changement de conformation des groupes de tête lorsque la température augmente.



**Figure 5.12:** Rayon effectif du facteur de structure

Le rayon effectif (ou rayon de la sphère dure) diffère du rayon du facteur de forme parce que le volume effectif occupé d'une micelle est plus grand que celui du facteur de forme géométrique. Cette différence résulte de l'effet de la répulsion électrostatique entre les micelles, et pourrait également être renforcée par la répulsion stérique de la double couche électrique (EDL) des micelles qui ne sont pas diffusées par le neutron et ne sont donc pas prises en compte dans le facteur de forme.

# Liste des figures

1.1	Représentation des groupes de LI les plus communément rencontrés [18].	5
1.2	Description schématique du principe de l'extraction liquide-liquide.	6
1.3	Les deux types de représentations utilisées pour afficher la même courbe binodale (extrait de [33])	10
1.4	Courbes binodales à 25 °C de systèmes ABS composés de $[P_{4,4,4,14}]Cl$ , d'eau et d'acide HCl ( $\diamond$ ), $H_2SO_4$ ( $\circ$ ) et $HNO_3$ ( $\Delta$ ) [38].	12
1.5	Représentation du cation du LI utilisé lors de cette thèse, $[P_{4,4,4,14}]^+$ de formule $PC_{26}H_{56}$ . L'atome P est représenté en rouge, les atomes noirs correspondent aux atomes de carbone et les atomes H sont en blanc.	13
1.6	Evolution de la tension de surface en fonction de la concentration [46].	14
1.7	Représentation des différentes formes de micelles en fonction de la valeur du packing parameter [49].	16
1.8	Représentation de deux micelles ainsi que de leurs doubles couches électriques	16
1.9	Représentation du potentiel DLVO entre deux micelles en fonction de la distance les séparant. Les paramètres ont été choisis arbitrairement pour rendre visible l'effet des deux composantes du potentiel.	19



---

LISTE DES FIGURES

---

2.1	Représentation du tracé d'une courbe binodale obtenue par la méthode cloud point à 25°C. Les points représentent les mesures, les lignes pointillées représentent l'estimation de la position de la binodale pour les points non mesurés à l'aide de l'équation de Merchuk généralement utilisée pour ce type de système [34] (voir section 1.2.3). . . . .	25
2.2	Représentation du prélèvement d'une fraction de phase sur la composition d'un ABS . . . . .	26
2.3	Courbes de calibration de l'électrode spécifique. L'ordonnée correspond à une grandeur proportionnelle à la concentration des ions Cl <sup>-</sup>	28
2.4	Représentation schématique d'une goutte et définitions des rayons $R_1$ et $R_2$ . . . . .	29
2.5	Technique de la goutte pendante . . . . .	30
2.6	Méthode de la nappe tiltée . . . . .	32
2.7	Mesure de la rugosité d'une interface enterrée par réflectométrie de neutrons . . . . .	35
2.8	Représentation schématique de la diffusion du rayonnement par une particule. . . . .	36
2.9	Exemple d'intensité diffusée calculée en utilisant un facteur de forme sphérique pour $R=50 \text{ \AA}$ . . . . .	42
2.10	Exemple d'intensité diffusée calculée en utilisant un facteur de forme cylindrique pour $R=20 \text{ \AA}$ et $L=400 \text{ \AA}$ . . . . .	43
2.11	Exemple d'intensité diffusée calculée en utilisant un facteur de forme de type core-shell pour $R=60 \text{ \AA}$ et $t=10 \text{ \AA}$ . . . . .	44
2.12	Potentiel d'interaction du modèle sticky hardsphere . . . . .	46
2.13	Présentation schématique des deux instruments SANS utilisés . . . .	49
3.1	Spectre UV-visible d'une solution de $[P_{4,4,4,14}]Cl$ /acide/eau dans l'état monophasique ainsi que dans chaque phase de l'état biphasique. . . .	52

---

LISTE DES FIGURES

---

3.2	Spectre UV-visible des solutions eau/LI à différentes concentrations : (gauche) intensité brute mesurée, (droite) absorption par rapport à la référence (cuve d'eau). La ligne rouge verticale correspond à la longueur d'onde utilisée pour la calibration. La chute d'intensité est due à la forte montée de l'absorption de la cellule vide. . . . .	53
3.3	Absorption à la longueur d'onde de travail (289 nm) en fonction de la concentration en LI . . . . .	54
3.4	Intégrale du pic caractéristique du LI mesuré par RMN en fonction de la concentration en LI pour des solutions LI/eau et LI/eau/HCl . . . . .	55
3.5	Courbe binodale obtenue par la méthode cloud point à 25°C pour une composition LI/HCl/H <sub>2</sub> O. La courbe bleue correspond à ma mesure, et la courbe verte correspond à la mesure obtenue pour le même système à la même température dans la littérature [38]. . . . .	57
3.6	Représentation des droites conodales pour les échantillons S1, S2 et S3 du tableau 3.1 en utilisant les mesures de concentration en HCl et en LI à 25°C. . . . .	59
3.7	Représentations des droites conodales pour les échantillons S1, S2 et S3 du tableau 3.1 à 25°C. . . . .	60
3.8	Mesure de la densité des systèmes binaires LI/H <sub>2</sub> O et HCl/H <sub>2</sub> O à 25 °C en fonction de la fraction massique de soluté. . . . .	61
3.9	Mesure de la CMC du LI à 25°C en solution aqueuse par la méthode de la goutte pendante . . . . .	63
3.10	Image d'une goutte de phase basse dans la phase haute d'une solution composée de LI/HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O (29,4/4,8/65,8 en wt %) à 25°C. La courbe bleue correspond aux contours de la goutte identifiés par le plugin et la courbe rouge aux contours obtenus par le modèle . . . . .	64
3.11	Résultat de la mesure de la nappe tiltée sur l'interface d'un ABS à 25°C composé de LI/HCl/H <sub>2</sub> O à 30,4/15,3/54,3 wt% sur une période de 50 jours. . . . .	66

4.1	Mesure expérimentale (points) et résultat de l'ajustement numérique du modèle utilisé (lignes) de l'intensité diffusée par des micelles de LI pour diverses compositions LI/D <sub>2</sub> O en fonction de q. Le schéma représente une micelle de LI, queues hydrophobes vers l'intérieur et ions chlorure à proximité de la surface formée par les têtes chargées. Mesures : D11, ILL. . . . .	69
4.2	Gauche : Évolution du rayon de la sphère et de la distance entre les sphères (rayon effectif) en fonction de la fraction massique de LI en solution. Droite : évolution de la polydispersité du rayon du facteur de forme en fonction de la concentration en LI. . . . .	71
4.3	Dépendance en température de l'intensité diffusée par SANS pour une solution de LI/D <sub>2</sub> O à 20/80 wt.%. Mesures : NIMROD, ISIS-UK. . .	73
4.4	Intensité diffusée en SANS de la phase haute d'un échantillon composé de DNO <sub>3</sub> /LI/D <sub>2</sub> O (4,8/29,4/65,8 wt %) à 25°C. Les lignes rouges montrent l'ajustement sur cette gamme de q réduite d'une loi en q <sup>-4</sup> , comparée à une pente en q <sup>-2</sup> . Mesures : D11, ILL. . . . .	74
4.5	Mesure expérimentale (points) et modèle théorique (lignes) de l'intensité en fonction de q mesurée en SANS sur des ABS composés de deux types d'acides deutériés différents: DCl (à gauche) et D <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (à droite). Les 2 figures du haut présentent les résultats pour diverses concentrations d'acides à 25°C. Les 2 figures du bas présentent les résultats pour les ABS les moins concentrés de chaque acide en fonction de la température. Mesures : D11, ILL. . . . .	75
4.6	Longueur du cylindre (L) obtenue par ajustement des données expérimentales (en Å) en fonction de la température (en °C) pour les deux types d'acides.	77
4.7	Représentation schématique de la micelle cylindrique et de son EDL .	80

4.8	(a) Tension de surface entre le tétradécane et une solution de HCl, en fonction de la concentration en acide, mesurée à 25 °C. (b) Mesures expérimentales (rouge) vs calcul théorique (bleu) de l'énergie de scission pour des échantillons ABS à trois concentrations d'acide chlorhydrique différentes à 25°C. . . . .	82
4.9	Amplitude du potentiel attractif issu du facteur de structure, pour des ABS à deux concentrations d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique, en fonction de la température. Les lignes pointillées verticales indiquent les températures de séparation de phase. . . . .	85
4.10	Mesure de la concentration en ions chlorure libres (courbe rouge) et fraction de chlorures liés par nombre de cations au sein d'une micelle (courbe bleue) dans le mélange [P <sub>4,4,4,14</sub> ]Cl/NaCl/H <sub>2</sub> O (14,2/2,6/83,2 wt%) en fonction de la température . . . . .	88
4.11	Fraction molaire d'ions chlorure par micelle dans un échantillon composé de HCl/LI/H <sub>2</sub> O (11,1/20,5/68,4 wt%) en fonction de la température par rapport à la fraction à T=25°C. La température de séparation du mélange est de 36 °C. . . . .	90
4.12	S(0) pour différentes solutions avec et sans acide en fonction de la température . . . . .	92
5.1	Haut : diagramme de phase (composition, température) d'une solution binaire présentant une <i>Low Critical Solution Temperature</i> . En bas, l'énergie libre en fonction de la composition pour T=T <sub>0</sub> est représentée en utilisant une expression simplifiée. . . . .	96
5.2	Résultats de la mesure de réflectivité de neutrons à l'interface liquide-liquide d'une solution biphasique de LI/DNO <sub>3</sub> /D <sub>2</sub> O à 29,4/4,8/65,8 (wt %). . . . .	99
5.3	Représentation de la formation des deux phases . . . . .	102
5.4	Intensités en fonction de q obtenues pour les mesures SANS durant la séparation de phase dans la phase basse (figure de gauche) et haute (figure de droite) à différents temps suivant un saut de température. . . . .	104

---

## LISTE DES FIGURES

---

5.5	Évolution de la fraction volumique de micelles en phase haute pour un échantillon composé de $D_2SO_4/IL/D_2O$ à une concentration de 10.5/18.5/71 (wt%) issue d'une mesure de SANS résolue en temps au cours de la séparation. . . . .	105
5.6	Représentation de la composition du système au début et à la fin du dernier régime de séparation de phase. . . . .	108
5.7	Montage de la mesure de la diffusion du cuivre dans un ABS. . . . .	110
5.8	Profil de la concentration obtenue à partir de la mesure de l'absorption à 400 nm en fonction de la position, à $t = 3h\ 5min$ (a) et $t = 21h\ 25min$ (b). Les régions bleu, blanche et rouge correspondent à la phase basse, interface et phase haute respectivement. . . . .	115
5.9	Profil de la concentration obtenue à l'aide de la mesure de l'absorption à 400 nm en fonction du temps à une position donnée $z=10\ mm$ (a) et en fonction du temps dans la phase basse (b). . . . .	116
5.10	Spectre d'absorption du cobalt à différentes fractions massiques dans la phase haute (a) et basse (b) d'un ABS composé de $LI/HCl/H_2O$ (20/29,6/50,4 wt %). L'absorption en absence de Co est utilisée comme référence pour chaque phase. . . . .	128
5.11	Rayon du facteur de forme (gauche) et polydispersité de ce rayon (droite)	131
5.12	Rayon effectif du facteur de structure . . . . .	132

# Liste des tableaux

1.1	Liste de solvants organiques couramment utilisés pour la LLE et leurs solubilités dans l'eau [26] à 25°C. . . . .	8
2.1	Longueurs de diffusion par les rayons-X et les neutrons des principaux éléments présents dans les solutions étudiées. La section efficace (cohérente ou incohérente selon le $b$ employé) est alors égale à $4\pi b^2$ . . . . .	39
2.2	SLD de différentes espèces présentes dans les solutions étudiées par SANS. . . . .	41
3.1	Composition en wt% des ABS de LI/HCl/H <sub>2</sub> O utilisés pour les mesures de densité et les mesures de droites conodales, tous biphasiques à 25°C. . . . .	52
3.2	Concentrations en wt% de LI dans les phases hautes des échantillons de la table 3.1 ( $Si_h$ correspond à la phase haute de l'échantillon Si), mesurées à 25°C. . . . .	56
3.3	Concentrations en wt% de HCl dans les phases haute et basse des solutions S1-S7 (voir table 3.1, $Si_h/Si_b$ correspondent aux phases haute/basse de l'échantillon Si), mesurées à 25°C. . . . .	56
3.4	Densité de solutions LI/H <sub>2</sub> O en fonction de la concentration massique en LI, à la température de 25°C. . . . .	61
3.5	Densité des deux phases de différents ABS composés de LI/HCl/H <sub>2</sub> O à 25°C . . . . .	62

---

## LISTE DES TABLEAUX

---

- 4.1 Paramètres ajustés aux courbes expérimentales de SANS pour les échantillons LI/eau: la dimension se réfère au rayon de la sphère du facteur de forme et le rayon effectif à celui du facteur de structure. . . . . 70
- 4.2 Paramètres issus des ajustements des modèles SANS des échantillons ABS à 25°C (monophasiques), où R et L sont respectivement les rayons et les longueurs des cylindres en Å . . . . . 77
- 5.1 Composition des points de l'ABS LI/HCl/H<sub>2</sub>O sur la courbe binodale à 25°C. . . . . 130
- 5.2 Concentration en Cl<sup>-</sup> dans une solution ABS composée de [P<sub>4,4,4,14</sub>]Cl/NaCl/H<sub>2</sub>O (14,2/2,6/83,2 wt%) en fonction de la température . . . . . 131

# Références

- [1] Sónia P. M. Ventura, Francisca A. e Silva, Maria V. Quental, Dibyendu Mondal, Mara G. Freire, and João A. P. Coutinho. Ionic-liquid-mediated extraction and separation processes for bioactive compounds: Past, present, and future trends. Chemical Reviews, 117(10):6984–7052, 2017.
- [2] Li Duan, Li-Li Dou, Long Guo, Ping Li, and E-Hu Liu. Comprehensive evaluation of deep eutectic solvents in extraction of bioactive natural products. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 4(4):2405–2411, 2016.
- [3] Soukaina Hilali, Anne-Sylvie Fabiano-Tixier, Karine Ruiz, Abdessamed Hejjaj, Fatima Ait Nouh, Ali Idlimam, Antoine Bily, Laila Mandi, and Farid Chemat. Green extraction of essential oils, polyphenols, and pectins from orange peel employing solar energy: Toward a zero-waste biorefinery. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 7(13):11815–11822, 2019.
- [4] Mara G Freire. Ionic-liquid-based aqueous biphasic systems. Springer, October 2016.
- [5] Alexander M. Curreri, Samir Mitragotri, and Eden E. L. Tanner. Recent advances in ionic liquids in biomedicine. Advanced Science, 8(17):2004819, 2021.
- [6] João H. P. M. Santos, Emanuel V. Capela, Isabel Boal-Palheiros, João A. P. Coutinho, Mara G. Freire, and Sónia P. M. Ventura. Aqueous biphasic systems in the separation of food colorants. Biochemistry and Molecular Biology Education, 46(4):390–397, April 2018.



- [7] Phei Er Kee, Tze-Cheng Ng, John Chi-Wei Lan, and Hui-Suan Ng. Recent development of unconventional aqueous biphasic system: characteristics, mechanisms and applications. Critical Reviews in Biotechnology, 40(4):555–569, 2020.
- [8] William H. Streng, Daniel H.-S. Yu, and Chengyue Zhu. Determination of solution aggregation using solubility, conductivity, calorimetry, and ph measurements. International Journal of Pharmaceutics, 135(1):43–52, 1996.
- [9] Thomas N. Zemb, Michael Klossek, Tobias Lopian, Julien Marcus, Sebastian Schöetl, Dominik Horinek, Sylvain F. Prevost, Didier Touraud, Olivier Diat, Stjepan Marčelja, and Werner Kunz. How to explain microemulsions formed by solvent mixtures without conventional surfactants. Proceedings of the National Academy of Sciences, 113(16):4260–4265, 2016.
- [10] Alberto Arce, José Martínez-Ageitos, and Ana Soto. Vle for water + ethanol + 1-octanol mixtures. experimental measurements and correlations. Fluid Phase Equilibria, 122(1):117–129, 1996.
- [11] Matthieu Gras, Nicolas Papaiconomou, Nicolas Schaeffer, Eric Chaînet, Farouk Tedjar, Joao A.P. Coutinho, and Isabelle Billard. Ionic-Liquid-Based Acidic Aqueous Biphasic Systems for Simultaneous Leaching and Extraction of Metallic Ions. Angewandte Chemie International Edition, 57(6):1563 – 1566, February 2018.
- [12] Papaiconomou Nicolas, Gras Mathieu, A.P. Coutinho Joao, and Billard Isabelle. Système biphasique aqueux liquide ionique-acide. European Patent Office EP3538679A1, 2019.
- [13] Nicolas Schaeffer, Helena Passos, Matthieu Gras, Vijetha Mogilireddy, João P. Leal, Germán Pérez-Sánchez, José R. B. Gomes, Isabelle Billard, Nicolas Papaiconomou, and João A. P. Coutinho. Mechanism of ionic-liquid-based acidic aqueous biphasic system formation. Phys. Chem. Chem. Phys., 20:9838–9846, 2018.

- [14] Nicolas Schaeffer, German Pérez-Sánchez, Helena Passos, José R. B. Gomes, Nicolas Papaiconomou, and João A. P. Coutinho. Mechanisms of phase separation in temperature-responsive acidic aqueous biphasic systems. Phys. Chem. Chem. Phys., 21:7462–7473, 2019.
- [15] Jason P. Hallett and Tom Welton. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2. Chemical Reviews, 111(5):3508–3576, 2011.
- [16] D.R. MacFarlane, M. Kar, and J.M. Pringle. Fundamentals of ionic liquids: From chemistry to applications. 2017.
- [17] Julia Shamshina, Oleksandra Zavgorodnya, and Robin Rogers. Ionic liquids. Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition), pages 218–225, 2019.
- [18] Wagner Silva, Marcileia Zanatta, Ana Sofia Ferreira, Marta C. Corvo, and Eurico J. Cabrita. Revisiting ionic liquid structure-property relationship: A critical analysis. International Journal of Molecular Sciences, 21(20), 2020.
- [19] Martyn J. Earle and Kenneth R. Seddon. Ionic liquids. green solvents for the future. Pure and Applied Chemistry, 72(7):1391–1398, 2000.
- [20] Lisa McQueen and David Lai. Ionic liquid aqueous two-phase systems from a pharmaceutical perspective. Frontiers in Chemistry, 7, 2019.
- [21] Kamil Padiuszyński and Urszula Domańska. Viscosity of ionic liquids: An extensive database and a new group contribution model based on a feed-forward artificial neural network. Journal of Chemical Information and Modeling, 54(5):1311–1324, 2014.
- [22] Sejal Chauhan and Tarun M. Patel. A review on solvent extraction of nickel. International journal of engineering research and technology, 3, 2014.
- [23] F. Soltani, H. Darabi, R. Aram, and M. Ghadiri. Leaching and solvent extraction purification of zinc from mehdiabad complex oxide ore. Scientific Reports, 11(1):1566, 2021.

- [24] Leandro Rodrigues de Lemos, Igor José Boggione Santos, Guilherme Dias Rodrigues, Luis Henrique Mendes da Silva, and Maria C. Hespanhol da Silva. Copper recovery from ore by liquid–liquid extraction using aqueous two-phase system. Journal of Hazardous Materials, 237-238:209–214, 2012.
- [25] P. Leroy. Study of the tributyl phosphate - 30% dodecane solvent. International Nuclear Information System, page 160, 1967. CEA-R-3207.
- [26] Michelle Carlin, John Dean, and Jennifer Ames. Opium alkaloids in harvested and thermally processed poppy seeds. Frontiers in Chemistry, 8, 08 2020.
- [27] Jing-fu Liu, Gui-bin Jiang, Yu-guang Chi, Ya-qi Cai, Qing-xiang Zhou, and Jing-Tian Hu. Use of ionic liquids for liquid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. Analytical Chemistry, 75(21):5870–5876, 2003.
- [28] Joseph M. Edgecomb, Evgeny E. Tereshatov, Guillaume Zante, Maria Boltoeva, and Charles M. Folden III. Hydrophobic amine-based binary mixtures of active pharmaceutical and food grade ingredients: characterization and application in indium extraction from aqueous hydrochloric acid media. Green Chem., 22:7047–7058, 2020.
- [29] E. E. Tereshatov, M. Yu. Boltoeva, and C. M. Folden. First evidence of metal transfer into hydrophobic deep eutectic and low-transition-temperature mixtures: indium extraction from hydrochloric and oxalic acids. Green Chem., 18:4616–4622, 2016.
- [30] Nicolas Schaeffer, João H. F. Conceição, Mónia A. R. Martins, Márcia C. Neves, Germán Pérez-Sánchez, José R. B. Gomes, Nicolas Papaiconomou, and João A. P. Coutinho. Non-ionic hydrophobic eutectics – versatile solvents for tailored metal separation and valorisation. Green Chem., 22:2810–2820, 2020.
- [31] Isabelle Billard. Are molecular solvents, aqueous biphasic systems and deep eutectic solvents meaningful categories for liquid–liquid extraction? Comptes Rendus. Chimie, 25, 02 2022.

- [32] Monia Martins, Simão Pinho, and João Coutinho. Insights into the nature of eutectic and deep eutectic mixtures. Journal of Solution Chemistry, 48, 07 2019.
- [33] Mara G. Freire, Ana Filipa M. Cláudio, João M. M. Araújo, João A. P. Coutinho, Isabel M. Marrucho, José N. Canongia Lopes, and Luís Paulo N. Rebelo. Aqueous biphasic systems: a boost brought about by using ionic liquids. Chem. Soc. Rev., 41:4966–4995, 2012.
- [34] Enrique Alvarez-Guerra, Sónia P.M. Ventura, Manuel Alvarez-Guerra, João A.P. Coutinho, and Angel Irabien. Modeling of the binodal curve of ionic liquid/salt aqueous systems. Fluid Phase Equilibria, 426:10–16, 2016.
- [35] Toshiaki Ougizawa and Takashi Inoue. Ucst and lcst behavior in polymer blends and its thermodynamic interpretation. Polymer Journal, 18:521–527, 07 1986.
- [36] Nicolas Schaeffer, Matthieu Gras, Helena Passos, Vijetha Mogilireddy, Carlos Mendonça, Eduarda Pereira, Eric Chaînet, Isabelle Billard, Joao A.P. Coutinho, and N. Papaiconomou. Synergistic aqueous biphasic systems: a new paradigm for the 'one-pot' hydrometallurgical recovery of critical metals. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 7(1):1769–1777, 2019.
- [37] Matthieu Gras, Lucien Duclos, Nicolas Schaeffer, Vijetha Mogilireddy, Lenka Svecova, Eric Chaînet, Isabelle Billard, and Nicolas Papaiconomou. A comparison of cobalt and platinum extraction in hydrophobic and hydrophilic ionic liquids: Implication for proton exchange membrane fuel cell recycling. ACS Sustainable Chemistry Engineering, 8, 10 2020.
- [38] Vijetha Mogilireddy, Matthieu Gras, Nicolas Schaeffer, Helena Passos, Lenka Svecova, Nicolas Papaiconomou, João A. P. Coutinho, and Isabelle Billard. Understanding the fundamentals of acid-induced ionic liquid-based aqueous biphasic system. Phys. Chem. Chem. Phys., 20:16477–16484, 2018.
- [39] Eris Sinoimeri, Victor Fernandes, Jérôme Cognard, Jorge Fernando, Brandão Pereira, Lenka Svecova, Ismaël Guillotte, and Isabelle Billard. Uncommon biphasic behaviour induced by very high metal ion concentrations in

- HCl/H<sub>2</sub>O/[P<sub>44414</sub>]Cl and HCl/H<sub>2</sub>O/PEG–600 systems. Physical Chemistry Chemical Physics, 600:23226, 09 2020.
- [40] Andleeb Z Naqvi and Kabir-Ud-Din. Clouding phenomenon in amphiphilic systems: A review of five decades. Colloids Surf B Biointerfaces, 165:325–344, February 2018.
- [41] Yuki Kohno and Hiroyuki Ohno. Ionic liquid/water mixtures: from hostility to conciliation. Chem. Commun., 48:7119–7130, 2012.
- [42] Yuki Kohno, Shohei Saita, Yongjun Men, Jiayin Yuan, and Hiroyuki Ohno. Thermoresponsive polyelectrolytes derived from ionic liquids. Polym. Chem., 6:2163–2178, 2015.
- [43] Sil Wellens, Ben Thijs, and Koen Binnemans. An environmentally friendlier approach to hydrometallurgy: Highly selective separation of cobalt from nickel by solvent extraction with undiluted phosphonium ionic liquids. Green Chem., 14:1657–1665, 06 2012.
- [44] C Liu, Y Nikas, and D Blankschtein. Novel bioseparations using two-phase aqueous systems. Biotechnology and bioengineering, 52:185–92, 10 2000.
- [45] Chia li Liu, Daniel T Kamei, Jonathan A King, Daniel I.C Wang, and Daniel Blankschtein. Separation of proteins and viruses using two-phase aqueous micellar systems. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 711(1):127–138, 1998.
- [46] DataPhysics Instruments GmbH. Surfactants critical micelle concentration (cmc). <https://www.dataphysics-instruments.com/knowledge/understanding-interfaces/surfactants-cmc/>.
- [47] J. Bowers, C. P. Butts, P. J. Martin and M. C. Vergara-Gutierrez. Aggregation behavior of aqueous solutions of ionic liquids. Langmuir, 20, 2004.

- [48] Jacob N. Israelachvili, D. John Mitchell, and Barry W. Ninham. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 72:1525–1568, 1976.
- [49] The various phospholipid aggregates. <https://www.phospholipid-research-center.com/phospholipid/aggregates/>.
- [50] Alexander Smith, Alpha Lee, and Susan Perkin. The electrostatic screening length in concentrated electrolytes increases with concentration. The Journal of Physical Chemistry Letters, 7, 05 2016.
- [51] Lars. Onsager. Theories of concentrated electrolytes. Chemical Reviews, 13(1):73–89, 1933.
- [52] Roland Kjellander and D. John Mitchell. An exact but linear and poisson—boltzmann-like theory for electrolytes and colloid dispersions in the primitive model. Chemical Physics Letters, 200:76–82, 1992.
- [53] S. Durand-Vidal, J.P. Simonin, and P. Turq. Electrolytes at interfaces. Springer Netherlands, 2014.
- [54] Alexander M. Smith, Alpha A. Lee, and Susan Perkin. The electrostatic screening length in concentrated electrolytes increases with concentration. The Journal of Physical Chemistry Letters, 7(12):2157–2163, 2016.
- [55] Nasim Anousheh, Francisco J. Solis, and Vikram Jadhao. Ionic structure and decay length in highly concentrated confined electrolytes. AIP Advances, 10(12):125312, 2020.
- [56] Ram M. Adar, Samuel A. Safran, Haim Diamant, and David Andelman. Screening length for finite-size ions in concentrated electrolytes. Phys. Rev. E, 100:042615, Oct 2019.
- [57] Nicolas Dubouis, Arthur France-Lanord, Amandine Brige, Mathieu Salanne, and Alexis Grimaud. Anion specific effects drive the formation of li-salt based

- aqueous biphasic systems. The Journal of Physical Chemistry B, 125(20):5365–5372, 2021.
- [58] Timothy T. Duignan, Shawn M. Kathmann, Gregory K. Schenter, and Christopher J. Mundy. Toward a first-principles framework for predicting collective properties of electrolytes. Accounts of Chemical Research, 54(13):2833–2843, 2021.
- [59] Drew F. Parsons, Mathias Boström, Pierandrea Lo Nostro, and Barry W. Ninham. Hofmeister effects: interplay of hydration, nonelectrostatic potentials, and ion size. Phys. Chem. Chem. Phys., 13:12352–12367, 2011.
- [60] Ernesto Scoppola, Erik B. Watkins, Richard A. Campbell, Oleg Konovalov, Luc Girard, Jean-Francois Dufrêche, Geoffroy Ferru, Giovanna Fragneto, and Olivier Diat. Solvent extraction: Structure of the liquid–liquid interface containing a diamide ligand. Angewandte Chemie International Edition, 55(32):9326–9330, 2016.
- [61] Peter Egelstaff. An introduction to the liquid state. pages xi–xiii, 1967.
- [62] Loïc Auvray and A. Brûlet. Diffusion de neutrons aux petits angles appliquée aux études d’interfaces et de systèmes confinés. <http://dx.doi.org/10.1051/sfn:20070014>, 12, 01 2007.
- [63] Stuart A. Rice. Small angle scattering of x-rays. a. guinier and g. fournet. translated by c. b. wilson and with a bibliographical appendix by k. l. yudowitch. wiley, new york, 1955. 268 pp. \$7.50. Journal of Polymer Science, 19(93):594–594, 1956.
- [64] P. D. Butler W. R. Chen and L. J. Magid. Incorporating intermicellar interactions in the fitting of sans data from cationic wormlike micelles. Langmuir, 2006.
- [65] S.V.G. Menon, C. Manohar, and K.S. Rao. A new interpretation of the sticky hard sphere model. The Journal of Chemical Physics, 1991.

- [66] D. Richard, M. Ferrand, and G. J. Kearley. Analysis and visualisation of neutron-scattering data. Journal of Neutron Research, 4(1):33–39, December 1996.
- [67] A. K. Soper. Gudrunn and gudrunx, programs for correcting raw neutron and x-ray total scattering data to differential cross section. ISIS facility, 2012.
- [68] W.L. Jolly. Modern inorganic chemistry. 1985.
- [69] Don W. Green and Robert H. Perry. Perry’s chemical engineers’ handbook, eighth edition. McGraw-Hill Education, 2008.
- [70] Raoul Zana. Micelle polydispersity and interfacial tension at the micelle hydrophobic core-water interface. Langmuir, 11(6):2314–2315, 1995.
- [71] R. Zana. Dynamics of Surfactant Self-Assemblies: Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases. CRC Press, 2005.
- [72] Yukinobu Fukaya, Kenta Sekikawa, Kenichi Murata, Nobuhumi Nakamura, and Hiroyuki Ohno. Miscibility and phase behavior of water–dicarboxylic acid type ionic liquid mixed systems. Chem. Commun., pages 3089–3091, 2007.
- [73] N. A. Smirnova and E. A. Safonova. Micellization in solutions of ionic liquids. Colloid Journal, 74(2):254–265, Apr 2012.
- [74] Marijana Blesic, Maria Helena Marques, Natalia V. Plechkova, Kenneth R. Seddon, Luís Paulo N. Rebelo, and António Lopes. Self-aggregation of ionic liquids: micelle formation in aqueous solution. Green Chem., 9:481–490, 2007.
- [75] Krassimir Danov, Peter Kralchevsky, Rumyana Stanimirova, Simeon Stoyanov, J. Cook, and I. Stott. Analytical modeling of micelle growth. 4. molecular thermodynamics of wormlike micelles from ionic surfactants: theory vs. experiment. Journal of Colloid and Interface Science, 10 2020.
- [76] W. Alexander Van Hook. Correlation of the molar volumes of n-alkanes and their mixtures. Fluid Phase Equilibria, 1985.



- [77] Cousin, Fabrice. Small angle neutron scattering. EPJ Web of Conferences, 104:01004, 2015.
- [78] P. G. Debenedetti. Phase separation by nucleation and ly spinodal decomposition: Fundamentals. Springer Netherlands, pages 123–166, 2000.
- [79] V. Kendon. Scaling theory of three-dimensional spinodal turbulence. Physical review. E, 61:R6071–4, 07 2000.
- [80] Eric D. Siggia. Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures. Phys. Rev. A, 20:595–605, 1979.
- [81] J.E Morral and J.W Cahn. Spinodal decomposition in ternary systems. Acta Metallurgica, 19(10):1037–1045, 1971.
- [82] Ernesto Scoppola. Solvent extraction : a study of the liquid/liquid interface with ligands combining x-ray and neutron reflectivity measurements. Thèse de doctorat, 2015.
- [83] Jean-Louis Barrat and Jean-Pierre Hansen. Basic Concepts for Simple and Complex Liquids. 2003.
- [84] G. K. Batchelor. Sedimentation in a dilute dispersion of spheres. Journal of Fluid Mechanics, 52(2):245–268, 1972.
- [85] Johan Padding and AA Louis. Hydrodynamic and brownian fluctuations in sedimenting suspensions. Physical review letters, 93:220601, 11 2004.
- [86] Nobuaki Kikkawa, Lingjian Wang, and Akihiro Morita. Microscopic barrier mechanism of ion transport through liquid–liquid interface. Journal of the American Chemical Society, 137(25):8022–8025, 2015.
- [87] Hyungmook Kang, David E. Suich, James F. Davies, Aaron D. Wilson, Jeffrey J. Urban, and Robert Kosteki. Molecular insight into the lower critical solution temperature transition of aqueous alkyl phosphonium benzene sulfonates. Communications Chemistry, 2(1), May 2019.

## Abstract

Les nécessités de recyclage des ions métalliques, omniprésents dans de nombreuses applications industrielles telles que les batteries ou la microélectronique, suscitent une recherche intense de procédés chimiques non-polluants. À des fins d'extraction liquide-liquide, les solutions biphasiques aqueuses et acides, AcABS (Acidic Aqueous Biphasic Systems) présentent une alternative prometteuse. Dans le cadre de cette thèse, nous avons caractérisé les propriétés physico-chimiques d'ABS composés d'un liquide ionique, le chlorure de tributyltétradecylphosphonium et d'acides forts.

La séparation de phase est ici favorisée par l'addition de sel ou d'acide dans la solution et l'augmentation de la température. Les mécanismes de séparation ont pu être mis en évidence à partir de l'organisation structurale de la solution et de la titration précises des espèces ioniques : la solution est caractérisée par la formation de micelles sphériques, dont la répulsion électrostatique est plus ou moins écrantée par la présence d'ions en solution et par l'adsorption de ces derniers à la surface des micelles suite à une augmentation de la température. L'interface entre les deux phases aqueuses a une tension de surface très faible et s'étale sur plus de 60 Angstrom, montrant que le liquide ionique ne forme pas de monocouche à l'interface comme il serait attendu pour un surfactant.

Le dernier point particulier de ces systèmes est la cinétique de séparation particulièrement longue. Par des modèles simples dérivés de l'équation de Cahn-Hilliard, nous avons pu prédire le temps caractéristique de la séparation de phase, dominée par les forces de gravité sur les gouttes d'une phase dans l'autre et dépendant de la viscosité et de la tension de surface.

Enfin, la migration des ions métalliques dans les solutions pourra être étudiée grâce au montage expérimental et à l'analyse des résultats développés au cours de ce travail, permettant la caractérisation des processus de diffusion des ions métalliques dans chacune des phases et à travers l'interface.