

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **23 avril 2025**

Nom de famille et prénom de l'auteur. e : **Madame Chloé GIOIOSA**

Titre de la thèse : Caractérisation de molécules faiblement concentrées dans les matrices complexes de l'énergie par les techniques d'hyperpolarisation DNP et d-DNP (Dynamic Nuclear Polarization et dissolution Dynamic Nuclear Polarization)

Résumé



L'urgente nécessité de se détourner des sources d'énergies et ressources fossiles, au profit d'alternatives renouvelables et plus écologiques, poussent les industries de l'énergie à se questionner et innover pour trouver des solutions durables afin de limiter l'impact de nos habitudes de vie, et de notre consommation énergétique, sur le dérèglement climatique. Cette quête d'innovation et de changement est largement alimentée par la recherche et le développement de solutions pérennes pour assurer la production, le stockage, et la distribution d'énergies plus respectueuses de la planète. De nombreuses innovations dans le domaine de la formulation de produits finis, historiquement fabriqués à partir de sources fossiles telles que le pétrole et le gaz, sont également mises en place afin d'incorporer de plus en plus d'alternatives basées sur des produits biosourcés ou recyclés, dans le but de diminuer au maximum l'impact environnemental du produit, de sa conception à son utilisation, jusqu'à son traitement en fin de vie et son recyclage. Afin d'assurer une conception raisonnée de ces produits, la connaissance fine et détaillée de leurs caractéristiques, notamment d'un point de vue physico-chimique, est essentielle. Cette connaissance, poussée jusqu'à l'échelle de la structure atomique de la matière et des interactions moléculaires de celle-ci, permet de collecter des

informations précieuses permettant de mieux comprendre les mécanismes de fonctionnement, dégradation, ou encore de vieillissement des produits conçus. La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique d'analyse chimique permettant la caractérisation de la structure ainsi que l'étude de la dynamique des molécules, à l'échelle atomique. Si cette technique bénéficie d'un grand pouvoir résolutif et d'une grande diversité d'expériences réalisables pour tirer des informations diverses et nombreuses sur la matière, son manque de sensibilité intrinsèque limite ses applications dans de nombreux domaines. En outre, il est difficile d'utiliser la RMN à des fins de détection de molécules faiblement concentrées dans des formulations complexes de nombreuses molécules, tels que les impuretés pouvant avoir un impact négatif sur le produit, ou les additifs qui sont au contraire ajoutés pour améliorer ses performances. Pour remédier au manque de sensibilité de la RMN, des techniques d'hyperpolarisation, telles que la Polarisation Dynamique Nucléaire (PDN), ont été développées. La PDN peut être utilisée en RMN du solide et couplée avec les techniques de rotation à l'angle magique, ou combinée à de la RMN en solution après dissolution de l'échantillon (PDNd), et permet l'obtention de gain en sensibilité de plusieurs ordres de grandeurs, ouvrant ainsi la RMN à de nombreuses nouvelles applications nécessitant la détection et la caractérisation de molécule peu concentrées. Ces travaux de thèse portent sur l'étude de l'utilisation des techniques de RMN hyperpolarisées PDN et PDNd pour la caractérisation de molécules faiblement concentrées dans des matrices complexes d'intérêt pour l'industrie de l'énergie, avec une application distincte pour chaque technique. La PDNd a été adaptée pour être rendue compatible avec l'analyse des électrolytes de batteries, afin d'étudier leur dégradation, leur vieillissement, et détecter les additifs présents dans ces formulations. La PDN couplée à la RMN du solide sous rotation à l'angle magique a quant à elle été employée dans le cadre de la caractérisation structurale d'une molécule d'hydroxyéthylcellulose utilisée dans l'industrie comme agent épaississant dans de nombreuses formulations. Ces travaux ouvrent la voie à une utilisation à plus grande échelle de la RMN hyperpolarisée pour l'étude de divers échantillons, solides ou liquides, pertinents pour l'industrie de l'énergie.

Mots-clés :

RMN,Hyperpolarisation,Energies,Batteries,Matrices complexes,