

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 42563

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : KOVERGA Volodymyr

Ecole doctorale : SMRE (Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement)

Laboratoire : LASIR (Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman)

Discipline : Physico-Chimie

Si cotutelle, établissement partenaire : Université Nationale de Kharkiv V.N. Karazine

JURY :

- Directeur(s) de thèse : M. IDRISSE Abdenacer et M. KALUGIN Oleg
- Rapporteurs : M. JEDLOVSKY Pál et M. KISELEV Michael
- Examineurs : M. CRISTOL Sylvian, M. SEITSONEN Ari et M. AFFOUARD Frederic

SOUTENANCE : 19 décembre 2017 – 9.30 – CERLA (Amphithéâtre "Pierre Glorieux")

TITRE DE LA THESE :

Organisation de la structure locale de mélanges liquide ionique/solvant moléculaire: une étude théorique basée sur la dynamique moléculaire

RESUME :

Ce travail est motivé par l'utilisation dans de nombreux dispositifs électrochimiques des mélanges de liquides ioniques (LIs) à base du cation 1-butyl-3-méthylimidazolium (C_4mim^+) couplés à des anions perfluorés (BF_4^- , PF_6^- , TFO^- , $TFSI^-$), avec d'autre part des solvants aprotiques polaires tels que l'acétonitrile (AN), la γ -butyrolactone (γ -BL), le carbonate de propylène (PC). Nous avons réalisé des simulations de dynamique moléculaire afin de caractériser la structure locale de ces mélanges. Les variations de la structure microscopique en fonction de la composition du mélange ont été calculées via l'utilisation d'un arsenal de fonctions statistiques avancées, basé sur la structure locale. Celle-ci est largement déterminée par la distribution radiale et orientationnelle des plus proches voisins à un ion ou une molécule de référence.

Dans un premier temps, la structure locale dans les LIs purs et dans les solvants moléculaires a été analysée. Pour l'ensemble des LIs, il a été établi que les interactions de liaison H de type $C-H \cdots X$ impliquant les atomes d'hydrogène $H^{2,4,5}$ du cycle imidazolium et les atomes électronégatifs de l'anion peuvent être classées dans l'ordre suivant TFO^- , BF_4^- , PF_6^- , $TFSI^-$. Pour le solvant pur, nos résultats montrent que les interactions dipôle-dipôle jouent un rôle important dans la structure locale des solvants étudiés, alors que les interactions liaison H dans le PC et le γ -BL sont faibles.

Les résultats montrent que dans tous les mélanges LI/solvant moléculaire étudiés, la distribution de l'anion autour du cation n'est pas fortement affectée lorsque la fraction molaire du LI, x_{IL} , varie entre 0,3 et 1,0. Mais pour les valeurs de x_{IL} inférieures à 0,3 les interactions entre cation et anion sont fortement diminuées. Ces résultats corroborent les données publiées sur le comportement du déplacement chimique du proton H^2 en fonction de x_{IL} . Nos résultats soulignent aussi l'importance des interactions anion-solvant dans la description de la structure locale des mélanges LI/solvant moléculaire.

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° order : 42563

NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE: KOVERGA Volodymyr

Doctoral School: SMRE (Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement)

Laboratory: LASIR (LABoratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman)

Discipline: Physical chemistry

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution: V.N. Karazin Kharkiv National University

THESIS COMMITTEE:

- Thesis supervisor(s) : M. IDRISSE Abdenacer and M. KALUGIN Oleg
- Referees : M. JEDLOVSZKY Pál and M. KISELEV Michael
- Examiners : M. CRISTOL Sylvian, M. SEITSONEN Ari and M. AFFOUARD Frederic

DEFENSE: 19 December 2017 – 9.30 – CERLA (Amphitheater "Pierre Glorieux")

TITLE OF THE THESIS :

**Local Structure Organization in Ionic Liquids and Molecular Solvents
Mixtures: A Molecular Dynamics Simulation**

ABSTRACT :

Mixtures of imidazolium ionic liquids (ILs) with perfluorinated anions and dipolar aprotic solvent are promising candidates for electrolytic components used in different electrochemical applications. Current state of technologies requires detailed information on the influence of the mixture composition on the physical and chemical properties of the mixture.

This thesis presents a molecular dynamics simulation analysis of the local structure organization of the mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium (C_4mim^+) ILs with perfluorinated anions (BF_4^- , PF_6^- , TFO^- , $TFSI^-$) and dipolar aprotic solvents such as acetonitrile (AN), γ -butyrolactone (GBL) and propylene carbonate (PC).

As a first step, the local structure in the neat ILs and molecular solvents has been analyzed. For the set of ILs it was established that H-bonding interactions at the H^2 site is strongly enhanced compared to the H^{4-5} sites in the case of asymmetric and/or strongly basic anions like TFO^- or $TFSI^-$. The cation-cation contacts via the aggregation of the butyl chains is much stronger and less anion-dependent than the $\pi^+-\pi^+$ stacking of the imidazolium rings.

For the pure solvent our results show that although the dominant dipole-dipole orientation between a reference molecule and first neighbor is the antiparallel one, while for the subsequent neighbors the antiparallel orientation is gradually weakened in favor of the parallel one. More distant neighbors tend to be parallel to the reference molecule. A deep analysis of the local structure made it possible to identify the presence of weak hydrogen bonds in the selected dipolar solvents.

For the mixtures of imidazolium-based ILs the results show that in all the studied IL/molecular solvent mixtures, the distribution of the anion around the cation is not drastically affected in the range of x_{IL} between 1.0 and 0.3 and for further decrease of x_{IL} noticeable changes in the distance characteristics describing the cation and anion hydrogen bonding interactions, occur. These changes are associated with the expected weakening of the cation and anion interactions. These results are in good agreement with the behavior of the 2H chemical shift as a function of x_{IL} . Furthermore, our results point out to the importance of the anion-solvent interactions in describing the local structure in these mixtures.