

THESE DE DOCTORAT DE

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences

Spécialité : Chimie Physique, Chimie Théorique

Par

Samanvitha KUNIGAL VIJAYA SHANKAR

A molecular dynamics study of ionic transport in bulk and confined ionic liquids

Étude par dynamique moléculaire du transport ionique dans des liquides ioniques et des ionogels

Thèse présentée et soutenue à Nantes le « date »

Unité de recherche : Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, Nantes

Rapporteurs avant soutenance :

Céline MERLET
Paola CARBONE

Chargée de Recherche, CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse-INP
Professor, The University of Manchester, Manchester, United Kingdom

Composition du Jury :

Président : Houria KABBOUR

Directrice de Recherche, IMN, Nantes Université, Nantes

Examineurs : Simon GRAVELLE
Hemant Kumar KASHYAP
Houria KABBOUR

Chargé de Recherche, LIPhy, Univ. Grenoble Alpes, Grenoble
Professor, Indian Institute of Technology, New Delhi, India
Directrice de Recherche, IMN, Nantes Université, Nantes

Dir. de thèse : Jean LE BIDEAU
Co-dir. de thèse : Chris EWELS
Yann CLAVEAU

Professeur, IMN, Nantes Université, Nantes
Directeur de Recherche, IMN, Nantes Université, Nantes
Maître de Conférence, IMN, Nantes Université, Nantes

Titre : Étude par dynamique moléculaire du transport ionique dans des liquides ioniques et des ionogels

Mots clés : liquides ioniques, ionogels, électrolytes, ions métalliques, transport ionique, dynamique moléculaire

Résumé : Les électrolytes à base de liquides ioniques (LI) sont considérés comme une alternative plus sûre aux électrolytes organiques conventionnels en raison de leur pression de vapeur saturante négligeable, de leur non-inflammabilité et de leur large fenêtre de stabilité électrochimique. Cependant, la nature liquide de ces électrolytes limite encore leur utilisation dans les dispositifs de stockage d'énergie, où ils sont susceptibles de fuir. Pour remédier à ce problème, les liquides ioniques sont souvent confinés dans une matrice solide ou gélifiée — formant ce qu'on appelle des ionogels — qui conservent ainsi les propriétés électrochimiques du LI tout en apportant une intégrité mécanique. Ces matrices solides peuvent être des structures polymériques, inorganiques ou hybrides.

Cette thèse utilise des simulations de dynamique moléculaire pour étudier les propriétés de transport de liquides ioniques et d'ionogels pouvant être utilisés en tant qu'électrolytes. L'effet du confinement dans des pores de silice hydroxylés du liquide ionique [EMIM][TFSI] pur ou enrichi avec des cations métalliques, monovalents ou divalents (Li^+ , Na^+ , ou Zn^{2+}), est examiné en fonction du diamètre des pores (4 à 14 nm). La prise en compte ou non de la polarisation est également discutée et un nouvel outil d'analyse des trajectoires est proposé. Les calculs suggèrent que les systèmes à base de Na^+ présentent des propriétés de transport comparables à celles des électrolytes à base de Li^+ . En ajustant le diamètre des pores de silice, il est possible d'obtenir des propriétés de transport favorables des cations métalliques, même dans des électrolytes à caractère solide.

Title : A molecular dynamics study of ionic transport in bulk and confined ionic liquids

Keywords: ionic liquids, ionogels, electrolytes, metal-ions, ionic transport, molecular dynamics

Abstract: Ionic liquid (IL) electrolytes are regarded as safer alternatives to conventional organic electrolytes owing to their negligible vapor pressure, non-flammability and wide electrochemical windows. However, the liquid nature of these electrolytes still limits their application when it comes to solid-state energy storage devices, where these electrolytes are prone to leakage. To overcome this, ionogels (IGs) are employed which combines the advantages of ILs with the mechanical integrity of solid or gel matrices. These systems are composed of ILs confined within polymeric, inorganic or hybrid frameworks to retain the electrochemical properties of ILs while providing structural integrity.

This thesis employs atomic-scale molecular dynamics simulations to investigate the transport properties of IL and IG electrolytes. The effect of confining the [EMIM] [TFSI] ionic liquid doped with monovalent metal cations Li^+ and Na^+ within hydroxylated silica pores is examined as a function of the pore diameter (from 4 to 14 nm). Further, the dynamics of divalent metal cations Zn^{2+} and Mg^{2+} in [EMIM][TFSI] are studied. The importance of polarizability is explored, and new analysis tools are developed. The calculations suggest that Na^+ based systems exhibit transport properties comparable to those of Li^+ based electrolytes. By tuning the diameter of the silica pores, favorable transport properties of metal cations are achievable even in solid-like electrolytes.