

Proposition d'un sujet de thèse - EDST

Description du Sujet de thèse proposé

Thème: Intrusion à haute pression de solutions d'électrolytes dans les zéolithes hydrophobes pour le stockage et l'absorption d'énergie mécanique

Resumé:

Le projet est consacré à l'intrusion-extrusion à haute pression de solutions d'électrolytes dans les zéolithes purement siliciques (zéosils) à caractère hydrophobe pour le stockage et l'absorption d'énergie mécanique. Il porte sur la synthèse et caractérisation de zéosils de structures diverses et sur l'évaluation des performances énergétiques des systèmes « zéosil – solution d'électrolyte ». Plusieurs solutions salines à fortes concentrations et de nature variée seront testées. Les résultats obtenus permettront de mieux comprendre le processus d'intrusion-extrusion de solutions à fortes concentrations en électrolytes dans les zéolithes hydrophobes, d'identifier les paramètres clés nécessaires à l'amélioration des systèmes existants et de développer de nouveaux systèmes efficaces pour le stockage ou l'absorption d'énergie mécanique.

3 mots clés liés au sujet: Stockage d'énergie, zéolithes hydrophobes, zéosils, intrusion des solutions d'électrolyte à haute pression, stockage de l'énergie, absorption de l'énergie

Sujet:

Les systèmes « solide poreux – liquide non mouillant », également appelés systèmes hétérogènes lyophobes, sont une solution prometteuse pour le stockage et l'absorption d'énergie mécanique. Leur principe de fonctionnement est basé sur la pénétration forcée (intrusion) d'un liquide non-mouillant dans les pores d'un matériau. Lors de l'intrusion, le liquide massif se divise en une multitude d'entités moléculaires. L'énergie mécanique apportée par l'intrusion du liquide se trouve ainsi transformée en énergie interfaciale et réciproquement lors du processus inverse (extrusion). En fonction de la structure et de la composition des matériaux poreux et de la nature du liquide intrusé, les systèmes peuvent présenter un comportement ressort, amortisseur ou pare-chocs, donc capables de stocker puis de restituer ou diffuser l'énergie mécanique emmagasinée pendant l'intrusion.

Les premiers essais de l'utilisation de l'intrusion des liquides non-mouillants dans les silices poreuses pour des applications en énergétique ont été réalisés par V. Eroshenko [Eroshenko, Patent WO 1996018040 A1, 1996; Eroshenko et al. Colloid Journal, 1995, 57, 446]. Ensuite cette thématique a connu un essor important avec en particulier les travaux réalisés au sein

de l'axe MPC-IS2M, quand les zéolithes (solides microporeux à porosité parfaitement contrôlée) sous forme purement silicique (zéosils) à caractère hydrophobe ont été utilisées, et ce pour la première fois, pour le stockage et l'absorption de l'énergie mécanique par intrusion-extrusion d'eau [Eroshenko et al. JACS., 2001, 123, 8129]. Les systèmes « zéosil – eau » permettent d'atteindre des quantités d'énergie stockée allant jusqu'à 10-15 J/g [Tzani et al. J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 20389].

Récemment l'axe MPC-IS2M a montré que le remplacement de l'eau pure par solutions d'électrolytes tels que LiCl, NaCl, MgCl₂... permettait d'augmenter considérablement les performances énergétique de ces systèmes par une forte hausse de la pression d'intrusion [Tzani, et al. Mater. Lett., 2014, 115, 229]. La plus forte hausse de la pression de 7,4 fois a été obtenue pour le zéosil de type LTA et la solution aqueuse de LiCl 20 M [Ryzhikov et al. Phys. Chem. C, 2015, 119, 28319]. Le rôle particulier des solutions d'électrolytes très concentrées a été mis en évidence. Il a été observé que de telles solutions pouvaient non seulement augmenter l'énergie stockée, mais aussi changer le comportement des systèmes « zéosil – solution d'électrolyte » et améliorer la stabilité de la charpente zéolitique [Ryzhikov et al. PCCP, 2014, 16, 17893, Ronchi et al., Micropor. Mesopor. Mat., 2018, 254, 153]. Dans nos travaux tous récents il a été montré que la nature de l'anion a une influence drastique sur le comportement et les performances énergétiques [Ryzhikov et al., PCCP, 2018, 20, 6462], mais cette question, ainsi que l'influence de la nature du cation, mérite une étude bien plus approfondie. Ainsi, l'intrusion des solutions d'électrolytes concentrées dans les zéolithes hydrophobes n'est pas suffisamment étudiée tandis qu'elle présente un grand intérêt tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué.

Résultats attendus en cours de la thèse:

En cours de la thèse les données sur les performances énergétiques et le comportement de nombreux nouveaux systèmes « zéosil – solution d'électrolyte » seront obtenues. Leur analyse permettra de mieux comprendre le processus d'intrusion-extrusion afin d'établir des tendances et des corrélations entre la structure du zéosil, la nature de l'anion et du cation d'électrolyte et les performances énergétiques des systèmes. Des systèmes « zéosil - solution d'électrolyte » ayant une densité d'énergie stockée supérieure à l'état de l'art seront obtenus. Les résultats du travail de doctorant seront publiés dans des revues scientifiques internationales à fort impact et présentés dans des congrès internationaux.

Méthodologie:

Au début de la thèse, le doctorant devra faire une recherche bibliographique dans le domaine des systèmes hétérogènes lyophobes et de la synthèse des zéolithes purement siliciques. D'un point de vue expérimental, le projet porte sur i) la synthèse des zéosils de structures diverses, ii) les expériences d'intrusion-extrusion des solutions salines à forte concentration dans les zéosils, iii) la caractérisation des matériaux avant et après l'intrusion-extrusion, iv) l'analyse des résultats

expérimentaux pour mieux comprendre le mécanisme d'intrusion-extrusion et optimiser les performances énergétiques des systèmes.

Les zéolithes sont des solides microporeux cristallisés, composés des tétraèdres TO_4 ($T = Si, Al$) et caractérisés par une grande variété de structures cristallines dont la charpente minérale comporte des systèmes de canaux ou des cages de dimensions nanométriques. Ces matériaux poreux sont généralement synthétisés par voie hydrothermale. Les zéolithes purement siliciques (zéosils), en particulier, celles synthétisées dans le milieu fluoré, possèdent un caractère fortement hydrophobe. Le doctorant réalisera les synthèses des zéosils déjà testées pour les applications énergétiques, tels que les types structuraux CHA, LTA, *BEA..., afin d'étudier l'intrusion des solutions d'électrolytes de nature variée, mais aussi de ceux qui n'ont encore jamais été étudiés pour les applications énergétiques. Le choix de types structuraux des derniers sera basé sur l'analyse bibliographique.

Les expériences d'intrusion-extrusion de solutions salines aqueuses comme NaBr, NaI, NaCl, $NaClO_4$, CsCl, $CaCl_2$ etc. seront réalisées. L'influence de la nature du cation et de l'anion sur les paramètres d'intrusion-extrusion (performances énergétiques) sera étudiée. L'accent sera mis sur l'étude des solutions concentrées (avec un rapport nombre de molécules d'eau par ion métallique inférieur au nombre de coordination de l'ion) qui montrent des performances énergétiques très élevées et un comportement particulier par rapport aux solutions diluées. L'influence de la concentration de la solution sur les performances énergétiques sera aussi étudiée. Les résultats de ces expériences permettront de trouver les tendances et les corrélations entre les paramètres des systèmes lyophobes (structure du zéosil, nature de l'anion et du cation, concentration) et leurs performances énergétiques et comportement.

Les matériaux feront l'objet d'une caractérisation physicochimique et structurale (microscopie électronique à balayage, diffraction de rayons X sur poudre, manométrie d'adsorption-désorption de diazote, thermogravimétrie, RMN du solide) avant et après les tests d'intrusion-extrusion ce qui devra apporter l'information sur les interactions entre le solide et le liquide intrusé sous haute pression. Une attention particulière sera faite sur la formation des défauts dans la charpente zéolithique (groupes silanols issues de la rupture des ponts siloxanes) puisque ils peuvent avoir une influence importante sur le comportement et les performances énergétiques de systèmes "zéosil – solution d'électrolyte".

L'analyse de l'ensemble des résultats permettra de trouver les tendances et les corrélations entre les paramètres des systèmes lyophobes (structure de zéosil, nature de l'anion et du cation, concentration) et leurs performances énergétiques et comportement ce qui nous aidera pour mieux comprendre le mécanisme d'intrusion-extrusion des solutions d'électrolytes dans les micropores hydrophobes. Cette meilleure compréhension des facteurs principaux, qui déterminent les performances énergétiques des systèmes « zéosil – solution d'électrolyte », devra nous permettre de développer de nouveaux systèmes à forte efficacité pour les applications dans le stockage et l'absorption d'énergie mécanique. La discussion et l'analyse des résultats seront

réalisées lors de réunions de suivi et de vidéoconférences entre les deux laboratoires français (IS2M) et libanais (LEADDER).

Originalité du sujet proposé:

Le projet vise une meilleure compréhension des phénomènes qui régissent le processus d'intrusion-extrusion de solutions d'électrolytes dans les pores des zéosils et de la non-mouillabilité à l'échelle nanométrique ce qui présente un grand intérêt tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué. L'influence de la nature des anions et des cations de l'électrolyte sur le comportement et les performances énergétiques des systèmes « zéosil- solution d'électrolyte concentrée » est très peu étudiée. Les dépendances entre la structure de zéosil, les paramètres de la solution et les performances énergétiques ne sont pas encore établies. A ce jour, aucune autre étude fondamentale d'intrusion de solutions concentrées d'électrolytes dans des zéosils hydrophobes hormis les travaux de l'axe MPC-IS2M n'est reportée dans la littérature. Ainsi, ce projet se trouve à la pointe de la recherche mondiale dans ce domaine.

De point de vue des applications, il faut noter que pour les systèmes à base de zéosils la valeur maximale d'énergie stockée atteinte 93 J/g, mais elle a été obtenue pour un système ayant un comportement mixte de type pare-choc et amortisseur, donc, ce système est inapplicable pour le stockage d'énergie mécanique [Ronchi et al., J. Phys. Chem. C, 2018, 122, 2726]. Parmi les systèmes à comportement ressort qui peuvent stocker, puis restituer l'énergie mécanique, l'énergie stockée ne dépasse pas 31 J/g [Khay et al., J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 3935]. Dans le cadre du projet, en optimisant le choix des zéosils et des solutions d'électrolytes, il est envisagé d'obtenir de nouveaux systèmes lyophobes à comportement ressort avec une énergie stockée supérieure à 70 J/g ce qui doit nous permettre d'envisager un potentiel développement industriel pour les applications liées au stockage d'énergie mécanique.

Compétences nécessaires du candidat:

Formation du niveau de Master en chimie avec des solides connaissances en chimie des matériaux, chimie minérale et chimie physique

Compétences personnelles : travail en équipe, dynamisme, autonomie, esprit de synthèse, curiosité scientifique, capacités rédactionnelles et relationnelles.