

Sujet de thèse

Laboratoire (nom + site web): MADIREL, <http://madirel.univ-amu.fr>

Directeur de thèse (Prénom, Nom): Philip Llewellyn

Coordonnées (email, tél): philip.llewellyn@univ-amu.fr, 04135518

Co-encadrant: Isabelle Beurroies, isabelle.beurroies@univ-amu.fr, 0413551806

Centre de Saint-Jérôme, 141 Traverse C. Susini, 13397 Marseille

Cedex 20

Sujet : **Etude de l'interface fluide-solide poreux dans des systèmes hétérogènes utilisables pour le stockage de l'énergie mécanique**

Description du sujet :

Diverses voies mettant en jeu des solides poreux ont été envisagées pour le stockage de l'énergie mécanique et peuvent conduire à des applications en tant qu'amortisseurs ou pare-chocs ou encore de ressorts moléculaires.

- D'une part, des solides poreux présentant des propriétés non mouillantes vis-à-vis de fluides définis peuvent sous l'exercice d'une pression mécanique transformer cette énergie mécanique en énergie interfaciale. Celle-ci est engendrée par la création d'une plus grande surface de contact fluide-solide lors de l'intrusion du fluide dans les pores et peut être plus ou moins restituée lors de l'extrusion du fluide accompagnant la décompression du système¹. Des matériaux poreux cristallins de la famille des MOFs (Metal Organic Frameworks) obtenus par la combinaison de cations métalliques avec des ligands organiques ont été étudiés. Plus particulièrement, les ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks) pouvant posséder un caractère hydrophobe ont montré des caractéristiques énergétiques intéressantes en termes de pression et volume d'intrusion conduisant à une énergie sous forme de travail attendu pour des applications en tant qu'amortisseurs². Néanmoins il est essentiel d'approfondir la notion de mouillage de tels systèmes et d'analyser par des techniques adaptées ces caractéristiques.

- D'autre part, plus récemment des MOFs flexibles ont présenté un potentiel pour le stockage d'énergie mécanique lors de leur compression³. En effet, lorsqu'une pression mécanique est exercée par l'intermédiaire d'un fluide transmetteur une partie de l'énergie mécanique est utilisée pour assurer la transition entre deux formes structurales. Il est ainsi possible de passer d'une structure possédant des larges pores (dite LP) à une structure présentant des pores plus étroits (dite NP).

Comme précédemment l'énergie mise en jeu lors de ces phénomènes peut être mesurée à l'aide d'un dispositif expérimental unique (développé au MADIREL) couplant une pompe haute pression et un microcalorimètre⁴. Divers matériaux ont montré un potentiel intéressant avec un comportement souvent partiellement dissipatif de l'énergie. L'un des principaux verrous technologiques est maintenant de maîtriser les échanges énergétiques lors de cycles répétitifs à haute fréquence ce qui constitue l'un des objectifs de cette thèse.

De plus, il semble que le fluide transmetteur ne soit pas totalement inerte vis-à-vis du matériau poreux. Il est donc proposé dans une étude complémentaire d'approfondir l'étude des interactions lors de la mise en contact du fluide et du solide en pression ou en température par analyse thermique ou par diffraction des RX et plus spécifiquement de vérifier si ce fluide

peut plus ou moins pénétrer dans les pores du matériau. Ainsi différents fluides seront testés afin d'optimiser les conditions d'utilisation de tels systèmes.

Ce travail sera effectué au sein de l'équipe ENAP cadre idéal pour assurer au futur doctorant une formation à des techniques courantes de caractérisation des matériaux poreux mais aussi à une spécialisation originale par des techniques spécifiques au laboratoire reposant sur la microcalorimétrie.

Références bibliographiques:

1. Amortisseur à haut pouvoir dissipatif, *french patent* n° FR 2804 188A1, V. Eroshenko. **2000**.
2. Energetic performances of the metal–organic framework ZIF-8 obtained using high pressure water intrusion–extrusion experiments, G. Ortiz, H. Nouali, C. Marichal, G. Chaplais, J. Patarin, *Phys.Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 4888. DOI: 10.1039/c3cp00142c
3. The direct heat measurement of mechanical energy storage Metal–Organic Frameworks, J.Rodriguez, I.Beurroies, T.Loiseau, R.Denoyel, P.Llewellyn, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2015**, 54, 4626-4630. DOI :10.1002/amie201411202
4. Thermodynamics of the structural transition in metal–organic frameworks, J. Rodriguez, I.Beurroies, M.-V. Coulet, P. Fabry, T. Devic, C. Serre, R. Denoyel, P. L. Llewellyn, *Dalton Trans.*, **2016**, 45,4274. DOI: 10.1039/c5dt03591k