

Titre du sujet de thèse

Nanoarchitectures inorganiques auto-assemblées pour la conversion et le stockage de l'énergie : mise au point d'un système bi-fonctionnel.

Directeur de thèse : Favotto Claude
Tel : 0494142664

Co-encadrant : Frémy Marie Angèle, Villain Sylvie
Financement envisagé : Contrat Doctoral

Mots clés : matériaux pour l'énergie, auto-assemblage ; nanomatériaux

Résumé :

Le sujet de thèse porte sur la mise au point d'un système architecturé bi-fonctionnel innovant (faradique-photovoltaïque, capacitif-piézo-électrique) permettant à la fois la conversion de l'énergie et son stockage. Le but est de corrélérer l'efficacité du système bi-fonctionnel à l'architecture 3D du matériau.

Sujet :

Le principal obstacle au développement des énergies renouvelables, est leur stockage. En effet, les modes de production sont rarement en adéquation avec les pics de consommation. Les systèmes de stockage, ou de conversion-stockage sont donc du plus grand intérêt, et sont le plus souvent limités par l'efficacité des matériaux utilisés pour ces systèmes. Ces matériaux doivent en effet remplir un cahier des charges de plus en plus drastique : non toxicité, éco-durabilité, miniaturisation des systèmes, ...

Parmi les cinq thématiques mises en avant par le groupe de recherche RS2E (Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie [1]), l'une porte sur l'étude de matériaux intelligents possédant des propriétés modulables (optiques, électrochromes, thermoélectriques...). Les recherches actuelles sur les matériaux convergent sur le fait que l'obtention d'architectures 3D, via l'approche top-down ou bottom-up, de ces matériaux intelligents a un effet direct sur leurs propriétés de conversion et de stockage de l'énergie [2-4]. Dernièrement, un axe de recherche a émergé sur l'impression 3D de systèmes bi-fonctionnels [3-7]. L'avantage de l'auto-assemblage par rapport à l'impression 3D réside dans l'obtention d'architectures bien plus complexes et de dimensions réduites.

Le travail de thèse aura pour but d'étudier la relation entre l'architecture (via le phénomène d'auto-assemblage) et les propriétés physiques de deux oxydes modèles : l'oxyde de zinc ZnO, et l'oxyde de bismuth Bi₂O₃. L'oxyde de zinc, matériau semi-

conducteur à large bande, est utilisé dans les électrodes transparentes dans le domaine photovoltaïque. Il présente également des propriétés de piézo-électricité. L'oxyde de bismuth est un oxyde utilisé pour les piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC). Par ailleurs, tous deux sont considérés comme non ou peu polluants ou toxiques pour l'environnement. Des publications récentes montrent l'influence de l'auto-assemblage sur leurs propriétés [8-10]. Ils présentent donc les qualités requises pour le dispositif bi-fonctionnel $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ que nous comptons mettre au point pour la conversion et le stockage de l'énergie.

L'idée générale de la thèse est de contrôler la taille des nanoparticules (les « briques élémentaires »), de contrôler et de comprendre l'auto-assemblage de ces briques sous diverses géométries. Il s'agira ensuite de caractériser indépendamment la brique puis l'architecture, et d'établir un lien entre ces deux données. Les propriétés de conduction électrique et les propriétés de piézoélectricité seront plus particulièrement étudiées dans cette approche multi-échelle et multimode.

Ce travail s'inscrit dans la continuité de recherches que nous menons depuis 4 ans au laboratoire IM2NP, et au cours desquelles nous avons mis au point un protocole de synthèse original, grâce auquel nous avons d'ores et déjà montré que l'auto-assemblage modifie et améliore les propriétés électriques des oxydes étudiés. Ce protocole nous a permis d'obtenir des architectures nouvelles non évoquées dans la littérature.

Lors de cette thèse l'étudiant(e) travaillera sur l'auto-organisation des oxydes. Avec l'apport des études déjà réalisées, il/elle aidera à l'automatisation du protocole de synthèse. Il/Elle caractérisera les architectures ainsi élaborées (en particulier caractérisation structurale, morphologique, caractérisations électriques). Des mesures en situation et des modélisations viseront ensuite à vérifier l'effet de taille et l'effet d'assemblage sur les propriétés de ces matériaux. Enfin, un prototype du système bi-fonctionnel sera mis au point et testé.

Cadre et objectifs :

Ce projet de recherche s'insère parfaitement dans le cadre des travaux de recherche du Laboratoire IM2NP axés sur les nanostructures fonctionnelles, en particulier ceux concernant l'optimisation de l'efficacité énergétique de matériaux permettant une conversion et/ou un stockage de l'énergie. Il s'insère également dans une problématique de développement durable.

[1] <http://www.energie-rs2e.com>

[2] Ji-Eun Kima, Jung-Hwan Oha, Moumita Kotala, Nikhil Koratkarb, Il-Kwon Oha, Self-assembly and morphological control of three-dimensional macroporous architectures built of two-dimensional materials, *Nano Today* 14 (2017) 100-123

- [3] Lu Wang, Yuzhen Han, Xiao Feng, Junwen Zhou, Pengfei Qi, Bo Wang Metal–organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors, *Coordination Chemistry Reviews* 307 (2016) 361–381
- [4] Harsh Vardhana,, Mekhman Yusubovc, Francis VerpoortSelf-assembled metal–organic polyhedra: An overview of various applications. *Coordination Chemistry Reviews* 306 (2016) 171–194
- [5] Cheng Zhua, Tianyu Liub, Fang Qiana, Wen Chena, Swetha Chandrasekarana, Bin Yaob, Yu Songb, Eric B. Duossa, Joshua D. Kuntza, Christopher M. Spadaccinia, Marcus A. Worsleya,, Yat Li . 3D printed functional nanomaterials for electrochemical energy storage. *Nano Today* 15 (2017) 107–120
- [6] Min Wei , Feng Zhang , Wei Wang , Paschalis Alexandridis , Chi Zhou ,Gang Wu. 3D direct writing fabrication of electrodes for electrochemical storage devices[s1]. *Journal of Power Sources* 354 (2017) 134-147.
- [7] Feng Zhanga, Min Weib, Vilayanur V. Viswanathanc, Benjamin Swarta, Yuyan Shaoc,Gang Wub,, Chi Zhou. 3D printing technologies for electrochemical energy storage. *Nano Energy* 40 (2017) 418–431
- [8] R. Sankar Ganesha,b,e, Ganesh Kumar Manic, R. Elayarajad, E. Durgadevib,M. Navaneethana,*, S. Ponnusamy*, K. Tsuchiyac, C. Muthamizhchelvana,Y. Hayakawab. ZnO hierarchical 3D-flower like architectures and their gas sensingproperties at room temperature. Article in press *Applied Surface Science* (2018, 8p)
- [9] G. Malucellia, A. Fioravantib,c, L. Franciosod, C. De Pascalic, M.A. Signored, M.C. Carottab, A. Bonannob, D. Duraccio Preparation and characterization of UV-cured composite films containing ZnO nanostructures: Effect of filler geometric features on piezoelectric response. *Progress in Organic Coatings* 109 (2017) 45–54
- [10] Yueping Bao, Teik-Thye Lim, Ziyi Zhong b, Rong Wangb, Xiao Hub. Acetic acid-assisted fabrication of hierarchical flower-like Bi₂O₃ for photocatalytic degradation of sulfamethoxazole and rhodamine B under solar irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science* 505 (2017) 489–499

Quelques Références bibliographiques de l'équipe:

1. Bordelanne O., Favotto C., Satre P., Hugenin D. *Nanotechnologie pour le Stockage et Déstockage de l'hydrogène, application au marché de l'électronique. ITI Energy The Exchange No 1, 62 Market Street, Aberdeen, ECOSSE (PCT/GB050105), 2005*
2. Roget F., Rogez J., Favotto C., *Study of the KNO₃-LiNO₃ and KNO₃-NaNO₃-LiNO₃ eutectics as Phase Change Materials for thermal storage in a low-temperature solar power plant, Solar Energy Materials & Solar Cells (IF 4.63), 95, pp. 155-169, (2013)*
3. Favotto C., Roget F., Rogez J., Satre P. "Calorimètre XL". *Brevet Université du Sud Toulon-Var, Fr 06/1355737, 2013.*

4. Gagou Y. , Frémy M. A. , Badèche T., Mezzane D. , Choukri H., Saint Grégoire P., Ionic conduction properties in $PbK_2LiNb_5O_{15}$, *Ferroelectrics*, 371, 1- 4, 2008
5. Choukri E. , Gagou Y., Belboukhari A., Erramo G., Frémy M.A., Zegzouti A. , Mezzane D., Luk'yanchuk I., Saint-Grégoire P. , Phase diagram and dielectric properties of ferroelectric ceramic $Pb_{2-x}K_{1+x}Li_xNb_5O_{15}$, *Superlattices and Microstructures* 49, 300-306 (2011)
7. 1. Ngo V.G., Villain S., Leroux C, Margailan A., Bressy Ch., Synthesis of ZnO nanoparticles with tunable size and surface hydroxylation, *Journal of Nanoparticle Research*, 15, 1332, 1-15, (2013)
8. Lamia Bourja, Bahcine Bakiz, Abdeljalil Benlhachemi , Mohamed Ezahri , Sylvie Villain, Olivier Crosnier , Claude Favotto, , Jean-Raymond Gavarri . Structural, microstructural and surface properties of a specific $CeO_2-Bi_2O_3$ multiphase system obtained at 600°C. *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011) 608–614