

Spécialité : PHYSIQUE / Physique des matériaux

[Laboratoire : /SPEC/SPHYNX](#)

Conversion de l'énergie thermoélectrique dans les fluides complexes (2 propositions)

Responsable de stage : NAKAMAE Sawako

sawako.nakamae@cea.fr

Tel : +33 1 69 08 75 38/93 07

Stage pouvant se prolonger en thèse : Oui

Durée du stage : 4 mois

Résumé:**Sujet :**

La thermoélectricité, c'est-à-dire la capacité d'un matériau à convertir la chaleur en énergie électrique, est connue dans les liquides depuis plusieurs décennies. Contrairement aux solides, ce processus de conversion dans les liquides prend plusieurs formes, notamment les réactions thermo-valvaniques entre les ions redox et les électrodes, la thermo-diffusion d'espèces chargées et la formation d'une double couche électrique aux électrodes en fonction de la température. Les valeurs observées du coefficient Seebeck ($Se = - DV/DT$, rapport entre la tension induite et la différence de température appliquée) sont généralement supérieures à 1 mV/K, un ordre de grandeur plus élevé que celles trouvées dans la contrepartie solide.

Au laboratoire SPHYNX, deux projets de recherche sont en cours pour comprendre et exploiter les mécanismes de conversion chaleur-électricité dans ces fluides complexes :

1) La cogénération de chaleur et d'électricité à l'aide de nanofluides (suspensions liquides d'additifs de taille nanométrique) via des capteurs hybrides solaires-thermiques. Dans ce projet, nous combinons l'absorption de la lumière solaire et la thermo-électrodifusion de nano-additifs pour produire simultanément de la chaleur et de l'électricité à partir du rayonnement solaire [1]. Un dispositif prototype a été construit par notre laboratoire partenaire (Institut National d'Optique, INO, Firenze, Italie) et est actuellement testé au laboratoire. Pour les nanofluides, nous utilisons des nanoparticules de maghémite (oxyde de fer, collaboration avec Sorbonne Université) en milieu aqueux connues pour leur stabilité à long terme, leur capacité d'absorption de chaleur modérément élevée et leur meilleur rendement thermoélectrique [2,3].

Le stage a pour objectif à court terme d'évaluer la faisabilité du prototype en déterminant l'ampleur de la production de chaleur, le gradient thermique et la puissance de sortie en fonction de la puissance d'irradiation et de la concentration en nanoparticules. Une fois achevé, le stage sera converti en un projet de recherche de thèse de doctorat visant à étudier les lois physiques sous-jacentes à l'absorption du rayonnement solaire (chaleur), le potentiel thermoélectrique, la production d'énergie et d'autres phénomènes associés dans divers types de nanofluides, ainsi que le développement de dispositifs plus grands et plus évolués, en identifiant l'impact de la géométrie des piles (y compris celle de l'isolant thermique), les modèles d'écoulement des fluides, etc... (Le stagiaire M2 devra poursuivre ce travail en thèse et solliciter

une bourse de doctorat).

2) Amélioration de la conversion d'énergie thermo-galvanique dans les liquides ioniques par solvataion redox et chimie de coordination. Les liquides ioniques à température ambiante (LTI) sont des sels fondus qui sont liquides en dessous de 100 °C et jusqu'à 200 - 400°C. Par rapport aux liquides classiques, ils présentent de nombreuses caractéristiques favorables telles que des points d'ébullition élevés, une faible pression de vapeur, une conductivité ionique élevée et une faible conductivité thermique accompagnée de valeurs S_e plus élevées. Ces dernières proviendraient d'un environnement ionique complexe et fort dans la couche de solvataion / complexation entourant les espèces redox uniques aux liquides ioniques 4,5. Une compréhension claire et le contrôle précis de la spéciation des ions métalliques et de leur impact sur le changement d'entropie structurale de la couche de solvataion est une clé pour la conception rationnelle des futurs liquides TEC. Le stage proposé est expérimental, explorant d'abord la relation entre les constituants ioniques du liquide (divers TECs et mélanges TEC / solvant) l'effet thermo-galvanique des sels redox disponibles dans le commerce via des mesures de coefficient Seebeck (tension), d'impédance et de puissance. Au cours de la thèse (financement disponible) qui suivra le stage, l'étude sera étendue pour aborder la chimie de coordination des ions redox de métaux de transition fabriqués avec des métaux couramment disponibles (Fe, Cu, etc.), impliquant : des études de complexation des métaux, l'électrolyse, et des méthodologies de caractérisation spectrale et électrochimique (collaboration avec IJCLab, UPSaclay).

Dans les deux projets, notre objectif à long terme est d'approfondir la compréhension des phénomènes thermoélectriques composés sur mesure dans les milieux liquides, et de démontrer le potentiel d'application des liquides thermoélectriques complexes basés sur des matériaux abordables, abondants et sûrs pour la récolte d'énergie thermique en tant qu'outil d'efficacité énergétique.

Sur ces 2 projets le candidat devra avoir de solides connaissances en physique (thermodynamique) avec quelques notions théoriques/pratiques de chimie (CPGE, double-major physique/chimie en licence ou énergie/électrochimie/chimie en Master 1/2). Aucune compétence numérique n'est nécessaire pour ces postes, cependant, des compétences de base en analyse de données sont requises. Une expérience pratique en laboratoire (manipulation de boîtes à gants, manipulation de matériel électronique...) sera un atout.

Contact: Saco Nakamae 01 69 08 75 38, sawako.nakamae@cea.fr

Références :

- [1] Z. Liu et al., ?Enhancement of solar energy collection with magnetic nanofluids,? Therm. Sci. & Eng. Prog., 8, 130 (2018).
- [2] E. Sani, et al., ?Multifunctional Magnetic Nanocolloids for Hybrid Solar-Thermoelectric Energy Harvesting,? Nanomaterials, 11(4), 1031; <https://doi.org/10.3390/nano11041031> (2021).
- [3] T. Salez et al., ?Magnetic enhancement of Seebeck coefficient in ferrofluids,? Nanoscale Adv., 1, 2979 (2019).
- [4] T. Salez ?Effets thermoélectriques dans des liquides complexes: liquides ioniques et ferrofluides? Thèse de Doctorat, PSL Research University (2018)
- [5] M. Beaughon « Thermoélectricité dans les solvants, liquides ioniques et ferrofluides » thèse de doctorat, l'université Paris-Saclay (2022)

Thermoelectric energy conversion in complex fluids (2 propositions)

Abstract:

At SPHYNX, we propose two experimental internship opportunities on the thermoelectric energy conversion phenomena

in ionic liquids and nanofluids. The positions are intended for M2 students, but highly motivated M1 students can also apply.

Subject :

Thermoelectricity, a materials' capability to convert heat into electric energy has been known to exist in liquids for many decades. Unlike in solids, this conversion process in liquids takes several forms including the thermogalvanic reactions between the redox ions and the electrodes, the thermodiffusion of charged species and the temperature dependent formation of electrical double layer at the electrodes. The observed values of Seebeck coefficient ($S_e = - DV/DT$, the ratio between the induced voltage and the applied temperature difference) are generally above 1 mV/K, an order of magnitude higher than those found in the solid counterpart.

At SPHYNX, we have two on-going research projects to understand and exploit the heat-to-electricity conversion mechanisms in such complex fluids.

1) Co-generation of heat & electricity using nanofluids (liquid suspensions of nanometer-sized additives) via hybrid solar-thermal collectors. In this project, we combine the Sun-light absorption and the thermo-electrodifusion of nano-additives to simultaneously produce heat and electricity from the solar radiation¹. A prototype device has been built (see figure) by our partner laboratory (National Optical Institute, INO, Firenze, Italy) and currently being tested at SPHYNX. For the nanofluids, we use maghemite (iron oxide, collaboration with Sorbonne U) nanoparticles in aqueous media known for their long-term stability, moderately elevated heat absorption capacity and improved thermoelectric efficiency^{2,3}. The internship has for its short-term goal to benchmark the prototype feasibility by determining the extractable magnitude of heat generation, thermal gradient and the power-output as a function of the irradiation power and nanoparticle concentration. Upon its successful completion, the internship will be converted into a PhD thesis research project investigating the underlying laws of physics behind the solar radiation absorption (heat) and the thermoelectric potential and power generation and other associated phenomena in various types of nanofluids, as well as the development of larger and more evolved devices identifying the impact of cell geometry (including that of thermal insulator), fluid-flow patterns, etc.. (The candidate must apply for PhD scholarship).

2) Thermogalvanic energy conversion improvement in ionic liquids via redox solvation and coordination chemistry. Room temperature ionic liquids (RTILs) are molten salts that are liquid below 100 °C and up to 200 ? 400°C. Compared to classical liquids, they exhibit many favorable features such as high boiling points, low vapour pressure, high ionic conductivity and low thermal conductivity accompanied by higher S_e values. The latter is believed to stem from a complex and strong ionic environment in the solvation/complexation layer surrounding the redox species unique to ionic liquids^{4,5}. A clear understanding and the precise control of the speciation of metal ions and their impact on the structural entropy change of the solvation layer is a key to the rational design of future TEC liquids. The proposed internship is experimental, exploring first the relationship between the ionic constituents of the liquid (various RTILs and RTIL/solvent mixtures) the thermogalvanic effect of commercially available redox salts via Seebeck coefficient (voltage), impedance and power measurements. In the subsequent PhD period (funding available), the study will be extended to tackle the coordination chemistry of transition metal redox ions made with commonly available metals (Fe, Cu, etc), involving metal complexation studies, electrolysis, and spectral & electrochemical characterization methodologies (collaboration with IJCLab, UPSaclay).

In both projects, our long-term goal is to deepen the understanding of the bespoke compound thermoelectric phenomena in liquid media, and to demonstrate the application potential of complex thermoelectric liquids based on affordable, abundant and safe materials for thermal energy harvesting as an energy efficiency tool.

The ideal candidate will have strong background in Physics (thermodynamics) with some theoretical/practical notion of Chemistry (CPGE, undergraduate Physics/Chemistry double-major or Energy/Electrochemistry/Chemistry in Master 1/2). No numerical skills are necessary for these positions, however, basic data analysis skills are required. Hands on experience in the laboratory environment (glovebox handling, electronic hardware manipulation, etc.) is a plus.

Contact: Saco Nakamae 01 69 08 75 38, sawako.nakamae@cea.fr

References:

- [1] Z. Liu et al., "Enhancement of solar energy collection with magnetic nanofluids," *Therm. Sci. & Eng. Prog.*, 8, 130 (2018).
 - [2] E. Sani, et al., "Multifunctional Magnetic Nanocolloids for Hybrid Solar-Thermoelectric Energy Harvesting," *Nanomaterials*, 11(4), 1031; <https://doi.org/10.3390/nano11041031> (2021).
 - [3] T. Salez et al., "Magnetic enhancement of Seebeck coefficient in ferrofluids," *Nanoscale Adv.*, 1, 2979 (2019).
 - [4] T. Salez "Effets thermoélectriques dans des liquides complexes: liquides ioniques et ferrofluides" Thèse de Doctorat, PSL Research University (2018)
 - [5] M. Beaughon « Thermoélectricité dans les solvants, liquides ioniques et ferrofluides » thèse de doctorat, l'université Paris-Saclay (2022)
-