

Spécialité : / CHIMIE

[Laboratoire : /SPEC/SPHYNX](#)

Effet thermogalvanique dans les liquides ioniques : étude de nouveaux systèmes redox

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 : 5 mois

Résumé:

Pour ce stage, nous proposons une étude expérimentale sur le comportement chimique et redox des espèces de métaux de transition (Fe, Cu et Ce) dans les liquides ioniques et les mélanges à travers diverses mesures paramétriques en fonction de la température et des compositions chimiques. Les résultats obtenus seront comparés aux simulations numériques afin de déchiffrer les mécanismes électrochimiques sous-jacents de la conversion de l'énergie thermoélectrique dans les liquides ioniques, avec pour objectif à long terme de démontrer le potentiel des cellules thermo-électrochimiques (TEC) liquides basées sur des matériaux abordables, abondants et sûrs pour la collecte de la chaleur résiduelle.

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 de nombreuses décennies. Contrairement aux solides, ce processus de conversion dans les liquides prend plusieurs formes, notamment les réactions d'oxydoréduction, la thermodiffusion d'espèces chargées et la formation, en fonction de la température, d'une double couche électrique au niveau des électrodes. Les valeurs observées du coefficient Seebeck ($Se = -\frac{?V}{?T}$, le rapport entre la tension induite ($?V$) et la différence de température appliquée ($?T$)) sont généralement supérieures à 1 mV/K, soit un ordre de grandeur plus élevé que dans les solides. Le premier exemple fonctionnel de générateur thermoélectrochimique (TEC) à base de liquide a été rapporté en 1986 en utilisant le couple redox $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ dans l'eau. Cependant, en raison de la faible conductivité ionique des liquides, l'efficacité de conversion était très faible, ce qui empêchait leur utilisation dans des applications de récupération de chaleur résiduelle à basse température. Les perspectives des générateurs TEC liquides se sont améliorées au cours de la dernière décennie avec le développement des liquides ioniques (LI). Les LI sont des sels fondus qui sont liquides à une température inférieure à 100 °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 Se plus élevées.

Plus récemment, une étude expérimentale menée par IJCLab et SPEC (CEA-Saclay) a révélé que la complexation de couples redox de métaux de transition dans des liquides ioniques permet de multiplier par plus de trois leur coefficient Se , qui passe de -1,6 à -5,7 mV/K, l'une des valeurs les plus élevées rapportées dans les cellules TEC à base d'LI. Une compréhension claire et un contrôle précis de la spéciation des ions métalliques constituent donc une porte d'entrée pour la conception rationnelle des futurs liquides TEC. Sur la base de ces récentes découvertes, nous proposons une étude expérimentale sur la chimie des ions redox des métaux de transition dans les LI et les mélanges. Un objectif à

long terme associé au présent projet est de démontrer le potentiel d'application des cellules TEC liquides basées sur des matériaux abordables, abondants et sûrs pour la récolte d'énergie thermique en tant qu'outil d'efficacité énergétique.

Pour relever les défis susmentionnés (à la fois fondamentaux et technologiques), nous proposons une étude paramétrique du comportement chimique et redox des espèces métalliques (Fe, Cu et Ce) dans les LIs en fonction de la température et de la composition de la solution (ligands, différents types d'LIs et leurs mélanges). Une étude de spéciation sur les interactions des ions métalliques avec des ligands inorganiques et organiques simples dans les LIs sera réalisée par diverses méthodes électrochimiques et spectrophotométriques. Ces mélanges LI/redox feront l'objet d'une caractérisation thermogalvanique systématique (coefficient S_e en circuit ouvert et mesures de puissance). Les résultats combinés constitueront un ensemble de données révélant la relation entre les descripteurs physico-chimiques (potentiel redox et constantes de stabilité des complexes métalliques) des combinaisons LI/redox et leurs propriétés thermoélectriques, qui seront comparées aux études de simulation numérique (ne faisant pas partie du projet de stage) réalisées par le groupe IJCLab. Ensemble, nous visons à déchiffrer les mécanismes électrochimiques sous-jacents de la conversion de l'énergie thermoélectrique dans les LI et, simultanément, à identifier les matériaux les plus viables d'un point de vue socio-économique pour leur développement futur.

Le programme de stage est établi pour une période de 5 mois, mais peut être ajusté en fonction des exigences du programme de master du candidat. Après une brève introduction au contexte théorique et à la littérature existante dans les domaines de recherche connexes, l'étudiant entreprendra d'abord les tâches électrochimiques à l'IJCLab. Il s'agit de la tâche 1) Spéciation des ions métalliques (Fe, Cu et/ou Ce) dans les LI en fonction de la température et de la teneur en ligands (ions halogénés, dicyanamide et/ou sulfobétaine) ; et de la tâche 2) Propriétés redox des complexes de métaux de transition en fonction de la température et de la composition de la solution. Le composé 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (EMIM.TFSI) est d'abord considéré comme l'LI le plus stable connu pour posséder un coefficient S_e élevé (avec les sels de Co), mais d'autres liquides ioniques seront également pris en compte. Une fois l'étape de spéciation réalisée, les échantillons de liquide seront testés pour leurs propriétés thermoélectriques au SPEC (Tâche 3). Ces résultats seront comparés à la caractérisation électrochimique (tâche 2) et aux simulations numériques (ne faisant pas partie du stage) d'IJCLab. En fonction de l'avancement du programme, des caractérisations supplémentaires (par exemple, électrophorèse capillaire d'affinité, IJCLab) peuvent être envisagées.

Le financement d'une thèse de doctorat sur ce sujet est disponible.

Thermoelectric energy conversion in ionic liquids: a study of new redox systems

Abstract:

We propose an experimental study on the chemical and redox behavior of transition metal species (Fe, Cu and Ce) in ionic liquids and mixtures through various parametric measurements as a function of temperature and chemical compositions. The obtained results will be compared to the numerical simulations to decipher the underlying electrochemical mechanisms of thermoelectric energy conversion in ILs with a long-term goal of demonstrating the potential of liquid thermo-electrochemical (TEC) cells based on affordable, abundant and safe materials for waste-heat harvesting.

Subject :

Thermoelectricity, a materials' capability to convert heat in to electric energy has been known to exist in liquids for many decades. Unlike in solids, this conversion process in liquids take several forms including the redox reactions, the thermodiffusion of charged species and the temperature dependent formation of electrical double layer at the electrodes. The observed values of Seebeck coefficient ($S_e = - \frac{?V}{?T}$, the ratio between the induced voltage ($?V$) and the applied

temperature difference (ΔT) are generally above 1 mV/K, an order of magnitude higher than those found in the solid counterpart. The first working example of a liquid-based thermo-electrochemical (TEC) generator was reported in 1986 using Fe(CN)₆^{3-/4-} redox couple in water. However, due to the low ionic conductivity of liquids, its conversion efficiency was very low, preventing their use in low-temperature waste-heat recovery applications. The outlook of liquid TEC generators brightened in the last decade with the development of ionic liquids (ILs). ILs are molten salts that are liquid below 100 °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. More recently, an experimental study by IJCLab and SPEC (CEA-Saclay) revealed that the complexation of transition metal redox couples in ionic liquids leads to enhancing their S_e coefficient by more than a three-fold from -1.6 to -5.7 mV/K, one of the highest values reported in IL-based TEC cells. A clear understanding and the precise control of the speciation of metal ions therefore is a gateway to the rational design of future TEC liquids. Based on these recent findings, we propose an experimental study on the chemistry of transition metal redox ions in ILs and mixtures. A long-term goal associated to the present project is to demonstrate the application potential of liquid TEC cells based on affordable, abundant and safe materials for thermal energy harvesting as an energy efficiency tool.

To tackle the aforementioned challenges (both fundamental and technological), we propose a parametric study on the chemical and redox behavior of metal species (Fe, Cu and Ce) in ILs as a function of temperature and solution composition (ligands, different types of ILs and their mixtures). A speciation study on the interactions of metal ions with simple inorganic and organic ligands in ILs will be carried out by various electrochemical and spectrophotometric methods. These IL/redox mixtures will undergo a systematic thermogalvanic characterization (open-circuit S_e -coefficient and the power-output measurements). The combined results will be a dataset revealing the relationship between the physico-chemical descriptors (redox potential and stability constants of metal complexes) of the IL/redox combinations and their thermoelectric properties, which will be compared to the numerical simulation (not of the intern project) studies by the IJCLab group. Together, we aim to decipher the underlying electrochemical mechanisms of thermoelectric energy conversion in ILs and simultaneously, to identify the most socio-economically viable materials for their future development.

The internship program is established for a 5 months period, but can be adjusted according to the requirements by the Master's program of the candidate. After a brief introduction to the theoretical background and the existing literature in related fields of research, the student will first undertake the electrochemical tasks at IJCLab. These include, Task 1) Speciation of metal ions (Fe, Cu and/or Ce) in ILs as a function of temperature and ligand content (halide ions, dicyanamide and/or sulfobetaine); and Task 2) Redox properties of transition metal complexes as a function of temperature and solution composition. The compound 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMIM.TFSI) is first considered as the most stable IL that is known to possess high S_e coefficient (with Co salts), however other ionic liquids will also be considered. Once the speciation step is achieved, the liquid samples will be tested for their thermoelectric properties at SPEC (Task 3). These results will be compared to the electrochemical characterization (task 2) and the numerical simulations (not part of the internship) from IJCLab. Depending on the advancement of the program, additional characterizations (e.g., affinity capillary electrophoresis, IJCLab) may be envisaged.

The funding for a PhD thesis on this subject is available.
