

Avis de Soutenance

Madame Cécile GRIMAUD

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés
Synthèse et caractérisation de zéolithes échangées pour l'adsorption de gaz rares

Travaux dirigés par David FARRUSSENG et Madame Alain TUEL

Soutenance prévue le **mardi 21 avril 2026** à 13h30

Lieu : Amphithéâtre du CNRS Rhône Auvergne au 2 avenue Albert Einstein à Villeurbanne

Composition du jury proposé

M. David FARRUSSENG	Directeur de recherche	CNRS Lyon	Directeur de thèse
M. Benoît LOUIS	Directeur de recherche	CNRS Strasbourg	Rapporteur
Mme Anne GALARNEAU	Directrice de recherche	CNRS Montpellier	Rapporteuse
M. Ugo RAVON	Ingénieur	Arkema - Lacq (64)	Examineur
Mme Anne GIROIR-FENDLER	Professeure des universités	Université Lyon 1	Examinatrice
Mme Mickaele BONNEAU	CNRS Lyon	Invitée	
Mme Cécile DANIEL	CNRS Lyon	Invitée	

Mots-clés : adsorption, zéolithes, krypton, xénon, cristallographie, diffusion

Résumé :

Le Krypton est un gaz noble aux diverses applications industrielles à hautes valeurs ajoutées, notamment en éclairage, isolation et imagerie médicale. Bien qu'il soit actuellement stocké sous haute pression, des méthodes de stockage alternatives pourraient offrir des avantages pour des applications spécifiques nécessitant une libération contrôlée ou une manipulation à pression ambiante. Le stockage par adsorption dans des solides microporeux est une approche originale permettant des applications à plus basse pression, donc plus sécurisées et moins coûteuses énergétiquement. La difficulté réside dans les propriétés physiques du Kr qui le rendent particulièrement difficile à condenser et à adsorber sur des surfaces. L'objectif de cette étude est de concevoir et synthétiser des zéolithes capables de fortement adsorber le krypton et de ralentir son transport – explorant ainsi une nouvelle approche de stockage de gaz rares. Différentes zéolithes à petits pores (LTA, CHA, KFI) ont été synthétisées, et des échanges cationiques (Na⁺, K⁺, Ca²⁺) ont été réalisés afin d'obtenir une bibliothèque d'adsorbants avec divers diamètres de fenêtres de pore. Un criblage en adsorption de krypton a permis d'identifier deux compositions spécifiques, Na₁₁K₁ LTA et K₄Ca₄ LTA, qui présentent des isothermes avec hystérèses prononcées à température ambiante, indiquant un fort potentiel pour le stockage. L'effet de la température d'adsorption a été

étudié, révélant une dépendance non monotone de la capacité d'adsorption et une hystérèse diminuant avec l'augmentation de la température. Afin de comprendre ce comportement, une étude cristallographique à partir de données de Diffraction de Rayons X obtenues sur la ligne synchrotron Spring-8 a été réalisée, fournissant des informations structurales clés en particulier sur les distributions cationiques. Des mesures in-situ ont également été effectuées pour étudier l'impact de la température et de l'adsorption de gaz sur la structure des matériaux. Cette étude a permis d'attribuer le comportement d'adsorption à des mécanismes de diffusion particuliers, étroitement liés à la distribution cationique. En complément, l'adsorption de xénon a été étudiée sur ces zéolithes spécifiques. Deux comportements distincts ont été observés : dans le cas de Na₁₁K₁ LTA, un tamisage moléculaire vis-à-vis du xénon est mis en évidence, tandis que pour la K₄Ca₄ LTA, l'adsorption en xénon et en krypton est très similaire, avec une adsorption lente mais une capacité significative atteignable. Nous proposons dans ce dernier cas l'hypothèse d'une diffusion au travers de fenêtres non occupées par des cations extra-réseau, passant d'une diffusion typiquement tridimensionnelle dans la LTA à une diffusion unidimensionnelle le long de canaux. Les cinétiques d'adsorption et de désorption sur ce dernier matériau ont été évaluées par des expériences manométriques, démontrant que le krypton peut être efficacement piégé dans cette zéolithe spécifique, avec une libération minimale à température et pression ambiantes.

Summary:

Krypton is a noble gas with various high-value-added industrial applications, notably in lighting, insulation, and medical imaging. Although it is currently stored under high pressure, alternative storage methods could offer advantages for specific applications requiring controlled release or handling at ambient pressure. Storage by adsorption in microporous solids is an original approach that enables applications at lower pressures, making them safer and more energy-efficient. The main challenge lies in the physical properties of Kr, which make it particularly difficult to condense and adsorb on surfaces. This study aims to design and synthesize zeolites capable of strongly adsorbing krypton and slowing its transport—thus exploring a new approach for noble gas storage. Different small-pore zeolites (LTA, CHA, KFI) were synthesized, and cation exchanges (Na⁺, K⁺, Ca²⁺) were carried out to obtain a library of adsorbents with various pore window diameters. Krypton adsorption screening identified two specific compositions, Na₁₁K₁ LTA and K₄Ca₄ LTA, which exhibit pronounced hysteresis in their isotherms at room temperature, indicating high potential for storage. The effect of adsorption temperature was studied, revealing a non-monotonic dependence of adsorption capacity and decreasing hysteresis with increasing temperature. To understand this behavior, a crystallographic study based on X ray Diffraction data obtained on the Spring 8 synchrotron beamline was conducted, providing key structural insights, particularly on cation distributions. In situ measurements were also performed to study the impact of temperature and gas adsorption on the structure of the materials. This study allowed the adsorption behavior to be attributed to specific diffusion mechanisms closely linked to cation distribution. Additionally, xenon adsorption was studied on these specific zeolites. Two distinct behaviors were observed: in the case of Na₁₁K₁ LTA, molecular sieving against xenon was evidenced, while for K₄Ca₄ LTA, xenon and krypton adsorption were very similar, with slow but significant adsorption capacity achievable. In the latter case, we propose a diffusion mechanism through windows not occupied by extra-framework cations, shifting from typically three-dimensional diffusion in LTA to one-dimensional diffusion along channels. The adsorption and desorption kinetics on this latter material were evaluated by manometric experiments, demonstrating that krypton can be effectively trapped in this specific zeolite, with minimal release under ambient temperature and pressure conditions.