

## Français

Les clathrate hydrates de gaz sont des solides cristallins nanoporeux, constitués de molécules d'eau arrangées sous forme de cages dans lesquelles sont encapsulées des espèces moléculaires gazeuses. Du fait de leur abondance terrestre, les clathrate hydrates représentent une opportunité en tant que source énergétique primaire pour le futur. Ils jouent également un rôle clef dans les scénarii de formation planétaire et cométaire. Une observation commune aux clathrate hydrates d'origine terrestre et extraterrestre, est qu'ils sont principalement et naturellement formés en présence de sédiments ou impuretés minérales. L'impact de ces impuretés minérales sur les propriétés physico-chimiques des clathrate hydrates (sélectivité des gaz piégés, stabilité, cinétique de formation, etc...) constitue un enjeu primordial pour suivre l'évolution de l'abondance des espèces participant à la composition des dépôts d'hydrates sur Terre et dans les corps extraterrestres. La morphologie et la distribution des clathrate hydrates dépendant des propriétés (chimiques, granulométriques, etc.) de leur milieu naturel, la compréhension - à un niveau fondamental - de la sélectivité, de la thermodynamique, des mécanismes de formation et dissociation sur et au sein de minéraux est cruciale.

C'est dans ce cadre de recherche fondamentale que s'inscrit ce travail de doctorat. Des hydrates ont été synthétisés à partir de mélanges de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> en présence de billes de silice, un substitut au milieu naturel des hydrates. Des calculs de chimie quantique dans l'approximation de la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été réalisés sur des hydrates purs de CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>. Cette étude a permis de révéler l'influence de l'occupation des cages sur la stabilité structurale des différents types d'hydrates formés. La diffraction des neutrons sur poudre a permis de suivre *in situ* la formation de ces systèmes dans des conditions de pression et de température mimant leur environnement naturel : une forte influence de la taille des particules sédimentaires sur la cinétique de formation des hydrates est révélée. La spectroscopie Raman a été utilisée pour étudier la sélectivité moléculaire au sein d'hydrates mixtes (co-incluant plusieurs espèces) en présence de ces mêmes particules sédimentaires et les résultats tendent à montrer que ces dernières influencent également la sélectivité, par comparaison avec des systèmes formés sans analogues sédimentaires. L'ensemble de ces résultats originaux ouvre ainsi de nouvelles perspectives tant appliquées (séparation de gaz, promoteur cinétique), que fondamentales (hydrates en milieu naturel).

Mots-clés : Hydrates de gaz, dioxyde de carbone, azote, méthane, sédiments, billes de silice, cinétique de formation, stabilité structurale, sélectivité moléculaire, étude *in situ*, spectroscopie Raman, diffraction des neutrons, simulations DFT.

## Anglais

Gas clathrate hydrates are nanoporous crystalline solids composed of hydrogen-bonded water molecules forming cages within which gaseous guest molecules are encapsulated. Clathrate hydrates are considered to be pivotal ingredients due to their natural occurrence. They constitute a great part of the Earth's seafloor sediments but are also involved as a byproduct in gas and oil pipeline blockages. They are also known to play a role in extraterrestrial planetary and cometary formation scenarios. A very important observation common to both terrestrial and extraterrestrial clathrate hydrates is that they are predominantly and naturally formed in the presence of porous dusty ice media, possibly enriched in minerals, hydrated salts and/or sediments. The impact of these mineral impurities onto the physical-chemistry properties of clathrate hydrates (trapped-gas selectivity, thermodynamic promotion or kinetics modification) is of prime importance to track the evolution of the abundances of species taking part in the compositions of hydrate-bearing deposits on Earth and on extraterrestrial bodies. Since the hydrate morphology and distribution both depend on the medium property (chemical composition, hydrophobicity, pore space, bulk stiffness), a fundamental understanding of the hydrate selectivity, thermodynamics, formation and dissociation mechanisms onto/into mineral-like media appears to be crucial.

This PhD work falls in that research context. Mixtures of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases were used to synthesize hydrates in the presence of silica beads, used as surrogates for the natural hydrate environment. Quantum chemistry calculations (in the Density Functional Theory approximation) were performed on pure CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> hydrates: this study revealed how cage occupancy influences the structural stability of the various types of formed hydrates. Powder neutron diffraction yields the formation of these systems to be followed *in situ*, i.e., under pressures and temperatures mimicking natural environments. It reveals a strong influence of sedimentary particle size on the hydrate formation kinetics. Raman spectroscopy was used to study the molecular selectivity within mixed hydrates (co-including several species) in the presence of the sedimentary particles and it is shown that the latter ones also influence the selectivity, in comparison with systems formed without sedimentary surrogates. This whole set of results opens up new opportunities on both applied (gas separation, kinetic promoter) and fundamental (hydrates in natural environments) aspects.

Keywords: Gas hydrates, carbon dioxide, nitrogen, methane, sediments, silica beads, formation kinetics, structural stability, molecular selectivity, *in situ* investigation, Raman spectroscopy, neutron diffraction, DFT simulations.