«MATÉRIAUX À BASE DE SOLIDES HYBRIDES POREUX DE TYPE MOFS POUR LE STOCKAGE INTERSAISONNIER D’ ÉNERGIE SOLAIRE» PAR ANASTASIA PERMYAKOVA

Présentée par : Anastasia Permyakova Discipline : chimie Laboratoire : ILV

Résumé :
De nos jours, l’évolution rapide des technologies de stockage d’énergie requiert le développement de nouveaux matériaux adsorbants. Le concept de transformation d’ énergie basé sur l’adsorption d’un fluide (eau…) permet de stocker de l’énergie solaire renouvelable sur une courte (heures) ou moyenne (inter saisonnière) période. Les matériaux pour le stockage d’énergie sont des sels inorganiques (chimisorption de l’eau), des adsorbants physiques et des composites (sel inorganique dans la matrice poreuse). Les polymères de coordination poreux (PCPs) ou ’Metal-Organic Frameworks‘ (MOFs) sont des solides poreux dont la structure cristalline résulte de l’association de ligands organiques et de briques inorganiques interagissant par liaisons fortes. Les MOFs présentent une grande diversité (la composition chimique, la topologie) par rapport aux solides poreux inorganiques, ce qui permet de varier leur caractère amphiphile, le volume, la taille et la forme des pores etc.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié une série de MOFs poreux et stables dans l'eau, construits à partir des cations métalliques à haut degré d'oxydation (Fe3+, Al3+, Cr3+, Ti4+, Zr4+) et de ligands polycarboxylates. Nous avons choisi cette série de MOFs en tant qu'adsorbants physiques et comme matrices d'immobilisation de sels inorganiques pour préparer des composites.
Les propriétés d'adsorption d'eau pour les MOFs purs ont été étudiées et ces résultats ont montré de grandes capacités d'adsorption ainsi que des densités énergétiques relativement élevées pour des systèmes en physisorption pure. La synthèse du MOF le plus performant de cette série (MIL-160(Al)) a été mis à l'échelle. Ce matériau a ensuite été mis en forme et ses propriétés de stockage de chaleur ont été évaluées dans un prototype (réacteur ouvert). Les applications de stockage inter saisonnier requièrent des matériaux avec une densité énergétique plus élevée par rapport à celle des adsorbants physiques et à ce titre, les composites qui résultent de l'encapsulation de sels inorganiques dans des matrices poreuses sont des adsorbants intéressants en termes de densité énergétique et de stabilité chimique. De ce fait, le deuxième chapitre porte sur, l' exploration d'une série de MOFs en tant que matrices d'encapsulation de sels afin de préparer des composites pour le stockage de l'énergie.
Les MOFs sélectionnés permettent d'étudier l'influence de certains paramètres de la matrice (balance amphiphile, volume des pores) sur les propriétés d'adsorption d'eau des composites. Les capacités de stockage de l'énergie pour la série des composites ont été évaluées dans les conditions d'utilisation d'un système de stockage d'énergie.
La capacité de stockage élevée et une bonne stabilité de cyclage (adsorption-desorption) des deux meilleurs composites à base de matrices mésoporeuses (MIL-100(Fe) et MIL-101(Cr)) confirment l'intérêt de ces solides pour ce type d'application.

Abstract :
Nowadays the forceful development of the energy storage technologies requires the design of novel adsorbents. Energy reallocation concept allows storing renewable solar energies at short (hours) and middle term (inter seasonal) using adsorption method. Energy storage materials can be divided in chemical storage materials, physical storage materials and composite materials (inorganic salt in porous matrix).
Metal-Organic Frameworks (MOFs) are a new class of porous crystalline materials that are built from as an association of inorganic subunits and organic ligands defining an ordered structure with regular accessible porosity. In comparison with other classes of porous solids, MOFs display a higher degree of versatility (chemical composition, topology) and tunable amphiphilic character, pore volume, pore size, shape, etc.
In this work, we have studied a series of water stable porous metal carboxylates made from cheap metal cations (Fe3+, Al3+, Cr3+, Ti4+, Zr4+) and polycarboxylate linkers as pure physical adsorbents and as host matrices of salts for the design of composite

adsorbents. The study of the adsorption properties of pure MOFs in conditions of thermal energy storage system has shown high water adsorption capacity and high energy storage densities. The most promising MOF from this series namely MIL-160(Al) has been prepared at large scale, processed as pellets and then evaluated in open-reactor prototype.
The second chapter has been focused on the first exploitation of a series of Metal Organic Framework (MOFs) as host matrices of salts for the preparation of composite sorbents for heat storage application.
Indeed, inter seasonal energy storage requires materials with higher energy densities (composite and chemical storage materials), than physical sorption materials can offer. We have selected a series of MOFs differing by their amphiphilic balance and pore volume in order to investigate the impact of such physico-chemical properties on the water sorption properties of composites. The energy storage capacity of salt-MOFs composites has been evaluated in representative conditions of thermal storage devices. The high energy storage capacity and good stability under numerous adsorption-desorption cycles for two composites based on mesoporous MIL-100(Fe) and MIL-101 (Cr) confirm the potentiality of such composites for such this application.

INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES

Joeri DENAYER, Professeur des Universités, à Vrije Universiteit Brussels/Département d'Ingénierie Chimique - Bruxelles (Belgique) - Rapporteur
Philip LLEWELLYN, Directeur de Recherche CNRS, à l'Université d'Aix-Marseille /Laboratoire Matériaux Divisés, Interfaces, Réactivité, Electrochimie (MADIREL) - UMR 7246 - Marseille - Rapporteur
Christian SERRE, Directeur de Recherche CNRS, à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines/Institut Lavoisier de Versailles (ILV) - Versailles - Directeur de thèse
Marc FRERE, Professeur des Universités, à l'Université de Mons/Service Thermodynamique - Mons (Belgique) - Co-Directeur de thèse
Nathalie STEUNOU, Professeure des Universités, à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines/Institut Lavoisier de Versailles (ILV) - Versailles - Co-Directeur de thèse
Pierre D'ANS, Chercheur, à l'Université Libre de Bruxelles/Service 4MAT - Bruxelles (Belgique) - Examinateur
Guy DE WEIRELD, Professeur des Universités, à l'Université de Mons/Service Thermodynamique - Mons (Belgique) - Examinateur
Freek KAPTEIJN, Professeur des Universités, à l'Université de Technologie de Delft /Catalysis Engineering - Delft (Pays-Bas) - Examinateur