

Effet Joule in situ pour la régénération thermique des MOFs : étude du graphite et du composite MOF/graphite à basse tension (type PV)

Moussa HAMIEH^{1*}, Georgio CHREIM¹, Solomon K GEBREMARIAM², Elissa EL RASSY¹, Bakri ABDULHAY^{1,3}, Xavier PY¹, Thomas DEVIC²

¹Nantes Université, CNRS, Laboratoire de Thermique et Energie, LTeN, UMR6607, F-44000 Nantes - France

²Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

³Laboratoire CERADE, équipe GRINEEC - ESAIP La Salle - Campus Ouest

*(auteur correspondant : Moussa.Hamieh@univ-nantes.fr)

Résumé - La capture du CO₂ est essentielle pour réduire les émissions industrielles et atteindre la neutralité carbone annoncée pour 2050. Cette étude explore l'utilisation de matrices de graphite et de composites MOF/graphite pour la régénération thermique de l'adsorbant par chauffage électrothermique par effet Joule, en vue d'améliorer les performances des procédés TSA (Temperature Swing Adsorption). Des matrices de graphite de différentes masses volumiques et un composite MOF/graphite ont été testés sous courant électrique, la température ainsi que la résistance ont été mesurées. Les résultats montrent que la teneur en graphite influence fortement la montée en température et que le graphite assure la conduction dans le composite, permettant d'atteindre les températures nécessaires pour la régénération sans dégradation du MOF. Les mesures XRD confirment la stabilité structurale du MOF après chauffage. Ces résultats ouvrent la voie à l'optimisation de composites électrothermiques pour la capture de CO₂ efficace et durable.

Nomenclature

A	surface d'échange, m ²	h	coefficient de transfert convectif, W/(m ² K)
C_p	capacité thermique spécifique, J/(kg K)	ε	émissivité du matériau
I	courant électrique appliqué, A	σ	constante de Stefan-Boltzmann, 5.67 × 10 ⁻⁸ W/(m ² K ⁴)
Q	puissance thermique générée par effet Joule, W	m	masse de l'échantillon, kg
R	résistance électrique de l'échantillon, Ω	ΔH	chaleur d'adsorption du CO ₂ , J/mol
T	température, K	ρ	masse volumique de la matrice, kg/m ³
t	temps, s		

1. Introduction

La réduction des émissions de dioxyde de carbone (CO₂) est un enjeu principal pour limiter le changement climatique. De nombreux pays visent la neutralité carbone à l'horizon 2050, notamment par le développement de technologies de capture du CO₂ [1, 2].

Parmi les technologies existantes, l'adsorption par des adsorbants physiques apparaît comme une alternative prometteuse aux procédés classiques par absorption, grâce à sa flexibilité et à son potentiel pour la capture industrielle et la capture directe dans l'air [3, 4]. Les Metal-Organic Frameworks (MOFs) sont connus pour leur grande surface spécifique [5], porosité ajustable [6] et leur sélectivité pour le CO₂ [7]. Cependant, l'adsorption étant un phénomène exothermique, de la chaleur est libérée lors de l'adsorption. Étant donné que les MOFs ont une faible conductivité thermique [8], cela entraîne des effets thermiques non négligeables, pouvant réduire leur capacité d'adsorption, comme illustré dans la figure 1 [9]. Dans un mode

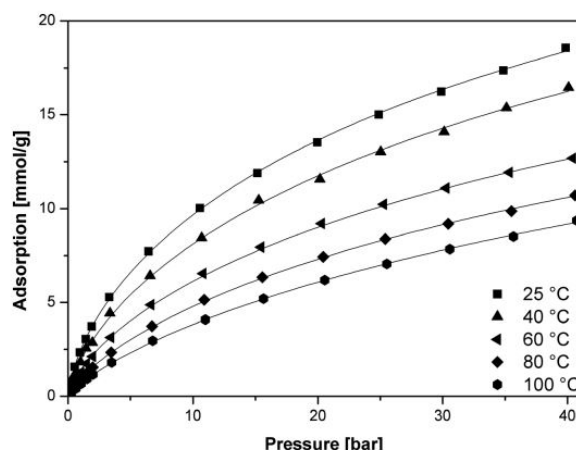


Figure 1 : Isothermes d'adsorption du CO₂ sur MOF-5 carbonisé (points – données expérimentales, lignes – ajustement selon l'équation de Sips) [9].

adiabatique, où la chaleur n'est pas dissipée, la température de l'adsorbant augmente fortement, ce qui met en évidence ces effets thermiques et peut ainsi réduire l'efficacité du processus. Ces effets peuvent diminuer la capacité d'adsorption du MOF jusqu'à 50%, et limitent également leur efficacité dans les procédés de régénération à variation de température (TSA) qui sont reconnus par ailleurs comme étant trop énergivores [10, 11].

Pour limiter ces effets, un fonctionnement quasi-isotherme est recherché lors de l'adsorption, en favorisant une dissipation thermique efficace. Cela peut être réalisé par l'ajout de matériaux conducteurs, tels que le graphite naturel expansé (GNE), permettant d'augmenter la conductivité thermique des MOFs [12, 13, 14], réduisant ainsi les gradients de température et la perte de capacité d'adsorption du MOF.

Il convient toutefois de noter que, si un fonctionnement quasi-isotherme est recherché lors de la phase d'adsorption afin de limiter les effets thermiques, la phase de désorption nécessite un apport d'énergie, notamment dans les procédés de type TSA. Dans ce contexte, l'intégration de graphite permet non seulement d'améliorer la dissipation thermique, mais aussi d'envisager un chauffage direct du matériau par effet Joule.

Dans ce travail, une étude des matrices de graphite comme matériau de conversion électrothermique a été faite en présentant les premiers tests effectués sur les composites MOF/GNE.

2. Matériaux et méthodes

Dans cette section, les matériaux et les procédures expérimentales utilisées dans cette étude sont présentés dans un premier temps. La préparation de la matrice de graphite et du composite MOF/graphite est d'abord décrite. Ensuite, le montage expérimental pour les tests électrothermiques, incluant le placement des électrodes, la mesure de la température et l'acquisition des données sont présentés.

2.1. Matériaux

La matrice de graphite a été préparée à partir de GNE. Le GNE est déposé dans un moule rectangulaire et compacté manuellement pour obtenir une matrice solide illustrée sur la figure 2. Cette matrice est ensuite testée par chauffage électrothermique *in situ* (Effet Joule), afin

d'évaluer sa capacité à convertir directement l'énergie électrique en chaleur. Trois masses volumiques de matrices ont été préparées : 52, 100 et 184 kg/m³. À masse volumique de graphite croissante, la matrice devient plus anisotrope, ce qui augmente également sa conductivité électrique.



Figure 2 : Préparation de la matrice de GNE

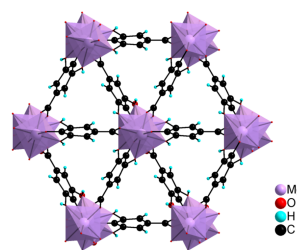


Figure 3 : Structure cristalline du MOF $Mg(H_2gal)$ (H_4gal = acide gallique)

Le MOF $Mg(H_2gal)$ a été synthétisé à partir de chlorure de magnésium et d'acide gallique selon la procédure déjà décrite [16]. La figure 3 illustre sa structure cristalline, constituée d'unités Mg reliées par des ligands d'acide gallique (H_4gal) formant un réseau tridimensionnel (pour plus de clarté, les pores sont représentés vides). Ce MOF a montré des propriétés d'adsorption de CO_2 intéressantes pour sa capture dans différents mélanges de gaz [17].

Le composite MOF/graphite est préparé à partir du MOF indiqué ci-dessus, de graphite naturel expansé (GNE) et d'un liant polymère, l'acide polyacrylique (PAA). La composition massique du composite est de 80 % de MOF, 15 % de GNE et 5 % de liant. Pour un échantillon de 10 g, 8 g de MOF et 1.5 g de GNE sont d'abord mélangés physiquement. En parallèle, 500 mg de PAA sont dissous dans 30 mL d'éthanol sous agitation sur une plaque chauffante à 40 °C et 900 tr/min pendant 1.5 h, jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Cette solution est ensuite ajoutée au mélange MOF/GNE, puis l'ensemble est mélangé manuellement à l'aide d'une spatule afin d'assurer une bonne homogénéité. Le mélange obtenu est ensuite compacté manuellement dans un moule rectangulaire, selon la même procédure que pour la matrice de graphite comme l'indique la figure 4.



Figure 4 : Préparation du composite MOF/GNE

2.2. Méthodes

Deux électrodes en fil de cuivre de diamètre 1.6 mm sont insérées dans la plaque de GNE ou de composite. La plaque a une épaisseur de 1 cm largeur et des côtés de 6 cm $\times$ 6 cm, chaque électrode est positionnée à 1 cm du bord latéral. Les électrodes sont connectées à une alimentation continue (DC) stabilisée.

Un thermocouple type K et de diamètre 200 μ m est placé au centre de la plaque afin de mesurer la température pendant le chauffage. La tension aux bornes des électrodes est enregistrée grâce à un enregistreur numérique type SEFRAM DAS1400, et la variation de la température est mesurée avec un système d'acquisition de type Picolog, avec un pas de temps de 1 s. Pour des raisons de lisibilité, les données présentées dans les figures sont sous-échantillonnées, soit en temps (typiquement tous les 10 s), soit en température (tous les 5 ou 10 °C) selon le type de représentation. Ces données sont collectées pour analyser le comportement des matériaux.

À $t = 0$ s, le système est uniformément à température ambiante et la tension est appliquée aux bornes des deux électrodes. Le courant circule à travers la plaque, parallèlement aux plans de graphène, générant de la chaleur par effet Joule. Cet effet chauffe le matériau jusqu'à l'équilibre thermique, où la puissance dissipée $P = RI^2$ est équilibrée par les pertes par convection et rayonnement. Le refroidissement de l'échantillon après coupure du courant dépend des mêmes mécanismes de transfert thermique et de la température ambiante.

3. Résultats et discussion

Cette section présente les résultats expérimentaux obtenus pour les matrices de graphite et le composite MOF/graphite, ainsi que leur interprétation. Les évolutions thermiques et électriques des matrices de graphite sont d'abord évaluées, puis l'effet de la teneur en graphite et du courant appliqué. Enfin, les performances du composite MOF/graphite et sa stabilité après chauffage sont discutées.

3.1. Matrices de graphite

Cette section présente les résultats électrothermiques obtenus sur les matrices de graphite seules. Les mesures de température et de la résistance ont été effectuées pour différentes masses volumiques et intensités, afin d'évaluer la reproductibilité du chauffage par effet Joule et l'influence des paramètres physiques de la matrice. Les résultats sont illustrés en trois parties : d'abord l'évolution de la température pour une matrice et la reproductibilité des cycles, ensuite la résistance électrique en fonction de l'intensité pour une matrice, et enfin l'effet de la masse volumique sur les performances électrothermiques.

3.1.1. Reproductibilité

La figure 5 décrit la variation de la température et de la tension durant 5 cycles de chauffage et de refroidissement pour la matrice de graphite de masse volumique 100 kg/m³. Trois matrices ont été étudiées, les résultats bruts pour cette masse volumique sont présentés afin de confirmer la reproductibilité des mesures. Le chauffage a été limité à 115 °C, correspondant à la température maximale d'intérêt pour la désorption du CO₂ dans le composite, au-delà de laquelle le MOF commence à se dégrader.

La montée en température se fait de manière asymptotique, vers un équilibre entre la puissance électrique générée par effet Joule et les pertes thermiques. Le bilan énergétique peut être

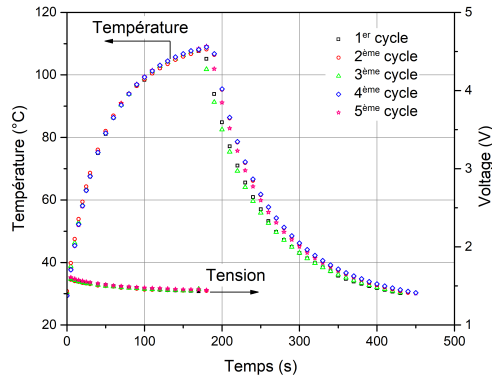


Figure 5 : Évolution de la température et de la tension en fonction du temps pour la matrice GNE. $\rho = 100 \text{ kg/m}^3$; $I = 10 \text{ A}$.

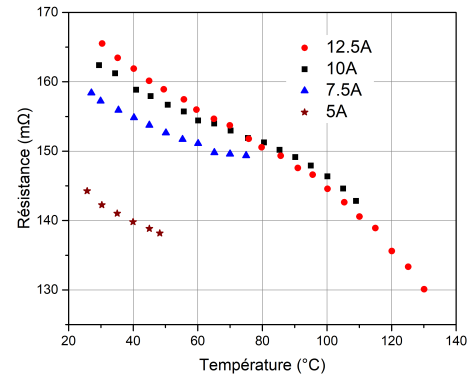


Figure 6 : Variation de la résistance en fonction de la température pour la matrice GNE. $\rho = 100 \text{ kg/m}^3$; $I = 5, 7.5, 10 \text{ et } 12.5 \text{ A}$.

exprimé par :

$$mC_p \frac{dT}{dt} = RI^2 - hA(T - T_{\text{amb}}) - \sigma A\varepsilon(T^4 - T_{\text{amb}}^4) \quad (1)$$

La pente de montée en température diminue lorsque les pertes par convection et rayonnement deviennent plus importantes, et la température se stabilise progressivement lorsque la puissance thermique libérée par effet Joule devient égale aux pertes. Le refroidissement est assuré par la convection naturelle avec l'air ambiant et les pertes radiatives.

Durant ces mesures, le courant est maintenu constant à 10 A. La tension appliquée diminue légèrement au cours du temps, car la résistance électrique de la matrice diminue avec la température. Le potentiel disponible appliqué reste largement suffisant pour maintenir le courant constant, ce qui sera utile pour les expérimentations suivantes où nous examinerons l'évolution de la résistance électrique en fonction de la température et du courant appliqué.

3.1.2. Résistance électrique au cours de la charge pour différentes intensités

Comme indiqué précédemment, la tension diminue légèrement au cours du temps alors que le courant reste constant. Cette diminution est directement liée à la diminution de la résistance électrique du matrice avec l'augmentation de la température, ce qui est confirmé par la figure 6.

La figure 6 présente courbes de résistance électrique de la matrice calculée à partir de la loi d'Ohm en fonction de la température pour des courants de 5, 7.5, 10 et 12.5 A. On observe que, pour une intensité donnée, la résistance diminue avec la température. Pour des intensités plus élevées, la résistance est légèrement plus importante à la même température, mais la tendance générale reste identique. La diminution globale de la résistance électrique résulte de l'augmentation de la conductivité électrique de la matrice et de la diminution de résistance de contact entre la matrice et les électrodes par dilatation thermique des deux matériaux.

Ces résultats sont cohérents avec des mesures récentes de conductivité électrique en fonction de la température sur des matrices similaires, qui montrent également une augmentation de la conductivité avec la température, confirmant l'interprétation des variations de résistance électrique [15].

3.1.3. Influence de la masse volumique de graphite

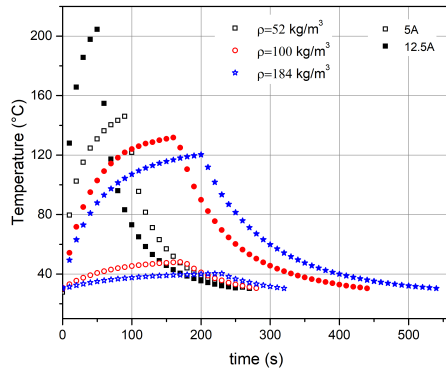


Figure 7 : Évolution de la température en fonction du temps pour les trois matrices GNE. $\rho = 52, 100$ et 184 kg/m^3 ; $I = 5$ (symboles vides) et 12.5 A (symboles pleins).

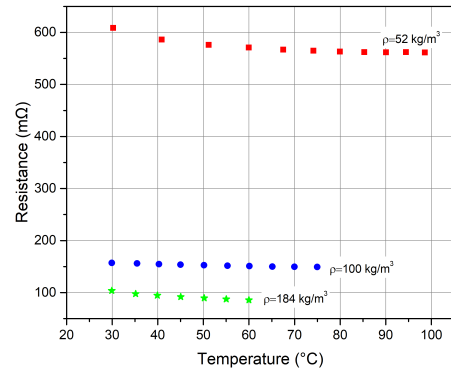


Figure 8 : Variation de la résistance en fonction de la température pour les trois matrices GNE. $\rho = 52, 100$ et 184 kg/m^3 ; $I = 7.5 \text{ A}$.

La figure 7 présente l'évolution de la température en fonction du temps pour les trois matrices GNE de masse volumique $52, 100$ et 184 kg/m^3 , pour deux courants appliqués, 5 et 12.5 A . On observe que les matrices les moins denses chauffent plus rapidement, et que l'augmentation du courant entraîne une température plus élevée, ce qui est cohérent avec la relation de puissance électrique $P = RI^2$.

L'influence de la masse volumique s'explique par le bilan thermique : $mC_p \frac{dT}{dt} \propto RI^2$. Pour une masse volumique plus élevée, la structure est plus anisotrope et les plans de graphène sont mieux alignés radialement, parallèlement à la direction du courant électrique. Cet alignement favorise la conduction électrique le long des plans de graphène, augmentant la conductivité électrique et diminuant la résistance du matériau. Par conséquent, à une intensité de courant donnée, les matrices de plus faible masse volumique présentent un échauffement plus important.

Cette tendance est confirmée par la figure 8, qui illustre la variation de la résistance électrique en fonction de la température de l'échantillon pour les trois masses volumiques. Pour la matrice de 52 kg/m^3 , presque isotrope, la résistance diminue de 608.53 à $561.60 \text{ m}\Omega$. Pour les matrices plus denses et anisotropes, la résistance est beaucoup plus faible : entre 157.22 et $149.36 \text{ m}\Omega$ pour 100 kg/m^3 et entre 103.63 et $85.81 \text{ m}\Omega$ pour 184 kg/m^3 .

Ces deux figures montrent de manière cohérente que la masse volumique des matrices joue un rôle crucial sur leur réponse électrothermique, via l'évolution de la température et la diminution de la résistance électrique.

Ces résultats montrent l'influence de la masse volumique et du courant sur les performances des matrices de graphite. Ils servent de base pour l'étude des composites MOF/graphite, où l'ajout de MOF introduit d'autres effets sur le comportement thermique et électrique.

3.2. Composites MOF/GNE

Après avoir étudié les matrices de graphite seules, le comportement électrothermique du composite MOF/graphite a été analysé. la température du MOF seul a été mesuré lorsqu'un courant est appliqué puis celle du composite.

Les variations de la température du MOF et du composite MOF/GNE en fonction du temps sont présentées dans la figure 9, ainsi que la variation de l'intensité du courant durant le chauffage du composite. Aucune variation de température du MOF tout seul n'a été observée ($I=0A$) confirmant qu'il est pas un conducteur électrique. En revanche, le composite est le siège d'une augmentation de température jusqu'à environ 110 °C lorsque le courant circule.

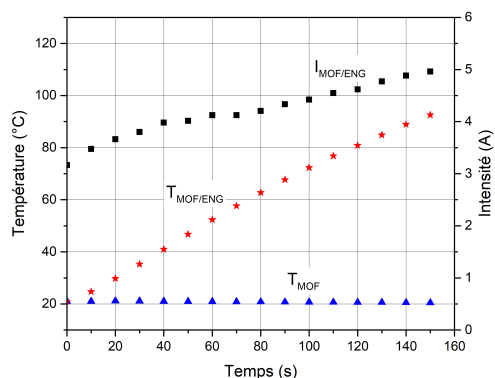


Figure 9 : Variations des températures et du courant pour le MOF et le composite en fonction du temps sous tension continue de 4.6 V.

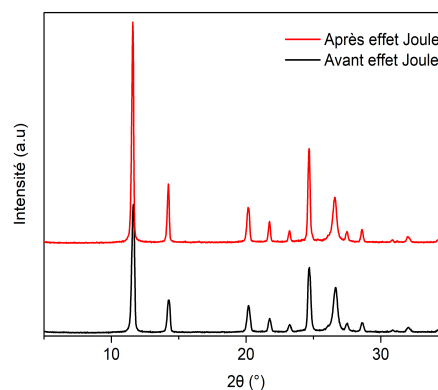


Figure 10 : DRX pour le composite MOF/GNE avant et après chauffage électrothermique

L'effet du graphite dans le composite est illustré par la figure 9 : il offre une conduction électrique et facilite l'atteinte de la température nécessaire pour la régénération du CO_2 dans le MOF, tout en restant en dessous du seuil de dégradation du matériau.

La conversion électrothermique (ETC) in situ, consistant à faire passer un courant électrique à travers le composite, pourrait également dégrader le MOF. Ainsi, un composite MOF/GNE, cyclé 10 fois et maintenu 6 heures supplémentaires à 110°C par ETC a été caractérisé par diffraction des rayons X (DRX). Comme illustré sur figure 10, les diagrammes DRX du composite avant et après traitement ETC sont équivalents, démontrant que le MOF n'est pas dégradé.

Par ailleurs, le graphite permet non seulement de bénéficier d'une conductivité électrique suffisante pour l'ETC, mais aussi d'une conductivité thermique favorable à une homogénéité de la température dans le composite tout en conservant les propriétés après plusieurs cycles.

4. Conclusion et perspectives

Cette étude a montré que les matrices de graphite permettent un chauffage électrothermique par effet Joule, et présentent une montée en température rapide et reproductible, influencée par la masse volumique et le courant appliqué.

L'ajout de graphite au MOF permet de conduire le courant électrique afin d'atteindre les températures nécessaires pour la desorption du CO_2 en utilisant des alimentations électriques à basse tension type PV, ce qui réduit la consommation d'énergie par rapport aux méthodes classiques comme le TSA. Ces résultats démontrent le potentiel des composites MOF/graphite pour des systèmes de capture de CO_2 électrothermiques, offrant une voie vers des procédés efficaces et durables, comme les panneaux photovoltaïques (PV) ou l'éolien. Les mesures DRX confirment que la structure du MOF n'est pas dégradée par le chauffage.

Des travaux futurs seront dédiés à l'optimisation de la composition, la géométrie, l'emplacement des électrodes afin d'améliorer le transfert thermique lors du chauffage électrothermique.

Références

- [1] IPCC, *Climate Change 2023 : Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC, Geneva, Switzerland, 2023.
- [2] Ministère de la Transition écologique, *Stratégie Nationale Bas-Carbone*, France, 2023.
- [3] M. Essalhi, E.-H. Mahmoud, A. Tayeb, R. A. Al-Qahtani, A. S. Farooqi, and M. Abdelnaby, *Structural design of covalent organic frameworks and their recent advancements in carbon capture applications : A review*, Carbon Capture Science & Technology, vol. 14, p. 100370, 2025. DOI : [10.1016/j.ccst.2025.100370](https://doi.org/10.1016/j.ccst.2025.100370).
- [4] E. Pérez-Botella, S. Valencia, and F. Rey, *Zeolites in adsorption processes : State of the art and future prospects*, Chemical Reviews, vol. 122, pp. 17647–17695, 2022. DOI : [10.1021/acs.chemrev.2c00140](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00140).
- [5] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Özgür Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, and O. M. Yaghi, *Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks*, Science, vol. 329, no. 5990, pp. 424–428, 2010. DOI: [10.1126/science.1192160](https://doi.org/10.1126/science.1192160).
- [6] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks*, Journal of the American Chemical Society, vol. 128, no. 4, pp. 1304–1315, 2006. DOI: [10.1021/ja056639q](https://doi.org/10.1021/ja056639q).
- [7] Y. Li, Y. Bai, Z. Wang, Q. Gong, M. Li, Y. Bo, H. Xu, G. Jiang, and K. Chi, *Exquisitely Constructing a Robust MOF with Dual Pore Sizes for Efficient CO₂ Capture*, Molecules, **28**, 6276 (2023). DOI: [10.3390/molecules28176276](https://doi.org/10.3390/molecules28176276).
- [8] J. Huang, X. Xia, X. Hu, S. Li, and K. Liu, *A general method for measuring the thermal conductivity of MOF crystals*, International Journal of Heat and Mass Transfer, **138**, 11–16 (2019). DOI: [10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.04.018](https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.04.018).
- [9] W. Kukulka, K. Cendrowski, B. Michalkiewicz, E. Mijowska, *MOF-5 derived carbon as material for CO₂ absorption*, RSC Advances, **9**, 18527–18537 (2019). DOI: [10.1039/C9RA01786K](https://doi.org/10.1039/C9RA01786K).
- [10] R. Zhao, L. Liu, L. Zhao, S. Deng, S. Li, and Y. Zhang, *A comprehensive performance evaluation of temperature swing adsorption for post-combustion carbon dioxide capture*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **114**, 109285 (2019). DOI: [10.1016/j.rser.2019.109285](https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109285).
- [11] R. Zhao, S. Deng, S. Wang, L. Zhao, Y. Zhang, B. Liu, H. Li, and Z. Yu, *Experimental and simulation study on energy consumption of temperature swing adsorption for CO₂ capture*, Applied Thermal Engineering, **128**, 818–829 (2018). DOI: [10.1016/j.applthermaleng.2017.09.074](https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.09.074).
- [12] X. Py, R. Olives, and S. Mauran, *Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material*, International Journal of Heat and Mass Transfer, **44**(14), 2727–2737 (2001). DOI: [10.1016/S0017-9310\(00\)00309-4](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(00)00309-4).
- [13] X. Py, E. Daguerre, D. Ménard, *Composites of expanded natural graphite and in situ prepared activated carbons*, Carbon, **40**(8), 1255–1265 (2002). DOI: [10.1016/S0008-6223\(01\)00285-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00285-8).
- [14] S. Palla and N. S. Kaisare, *Evaluating the impact of pellet densification and graphite addition for design of on-board hydrogen storage in a fixed bed of MOF-5 pellets*, International Journal of Hydrogen Energy, **45**(48), 25875–25889 (2020). DOI: [10.1016/j.ijhydene.2020.03.165](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.165).
- [15] Rapport interne LTEn/IREENA ”en cours de rédaction de publication”.
- [16] L. Cooper, T. Hidalgo, M. Gorman, T. Lozano-Fernández, R. Simón-Vázquez, C. Olivier, N. Guillou, C. Serre, C. Martineau, F. Taulelle, D. Damasceno-Borges, G. Maurin, Á. González-Fernández, P. Horcajada, and T. Devic, *A biocompatible porous Mg-gallate metal-organic framework as an antioxidant carrier*, Chem. Commun., **51**, 5848–5851 (2015). DOI: [10.1039/C5CC00745C](https://doi.org/10.1039/C5CC00745C).
- [17] N. Heymans, S. Bourrelly, P. Normand, E. Bloch, H. Mkhadder, L. Cooper, M. Gorman, I. Bouzidi, N. Guillou, G. De Weireld, and T. Devic, *Small-Pore Gallates MOFs for Environmental Applications : Sorption Behaviors and Structural Elucidation of Their High Affinity for CO₂*, J. Phys. Chem. C, **124**(5), 3188–3195 (2020). DOI: [10.1021/acs.jpcc.9b11535](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11535).

Remerciements

Ce travail a bénéficié d’une aide de l’État gérée par l’Agence Nationale de la Recherche portant la référence ANR TEM-MOF.