



HAL
open science

Stockage thermochimique de l'énergie solaire concentrée à partir de matériaux innovants par réactions solide-gaz réversibles

Laurie Andre

► To cite this version:

Laurie Andre. Stockage thermochimique de l'énergie solaire concentrée à partir de matériaux innovants par réactions solide-gaz réversibles. Chimie inorganique. Université de Perpignan, 2017. Français. NNT: 2017PERP0049 . tel-01806335

HAL Id: tel-01806335

<https://theses.hal.science/tel-01806335>

Submitted on 2 Jun 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par
UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Préparée au sein de l'école doctorale
Énergie et Environnement
Et de l'unité de recherche
CNRS-PROMES

Spécialité :

Discipline : Chimie
Spécialité : Chimie Inorganique et matériaux

Présentée par

Laurie Emmanuelle André

Stockage thermochimique de l'énergie solaire
concentrée à partir de matériaux innovants
par réactions solide-gaz réversibles

Soutenue le 29 novembre 2017

devant le jury composé de

M. Michel CABASSUD, Pr. LGC, Toulouse

Rapporteur

Mme. Lingai LUO, DR. LTN, Nantes

Rapporteur

M. Laurent CASSAYRE, CR. LGC, Toulouse

Examineur

M. Sylvain MAURAN, Pr. CNRS-PROMES, Perpignan

Examineur

M. Gilles FLAMANT, DR. CNRS-PROMES, Odeillo

Examineur

M. Stéphane ABANADES, DR. CNRS-PROMES, Odeillo

Directeur de thèse

THESE

Délivré par
UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Préparée au sein de l'école doctorale
Énergie et environnement
Et de l'unité de recherche
CNRS-PROMES

Spécialité :

Discipline : Chimie
Spécialité : Chimie Inorganique et matériaux

Présentée par

Laurie Emmanuelle André

Stockage thermochimique de l'énergie solaire
concentrée à partir de matériaux innovants
par réactions solide-gaz réversibles

Soutenue le 29 novembre 2017

devant le jury composé de

M. Michel CABASSUD, Pr. LGC, Toulouse	Rapporteur
Mme. Lingai LUO, DR. LTN, Nantes	Rapporteur
M. Laurent CASSAYRE, CR. LGC, Toulouse	Examineur
M. Sylvain MAURAN, Pr. CNRS-PROMES, Perpignan	Examineur
M. Gilles FLAMANT, DR. CNRS-PROMES, Odeillo	Examineur
M. Stéphane ABANADES, DR. CNRS-PROMES, Odeillo	Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadrant, Stéphane Abanades, qui m'a permis de progresser grâce à son expérience sur les fours solaires et sur les cycles solide-gaz, et à sa présence régulière lors de ces trois années. Ses conseils et sa patience m'ont été d'une grande aide pour la valorisation de mon travail.

J'aimerais également remercier Gilles Flamant, sans qui je n'aurais pu rencontrer Laurent Cassayre, avec qui ce fut un réel plaisir de travailler, et que je tiens également à remercier pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et pour sa motivation contagieuse qui fut une influence très positive dans mon travail.

Ce travail de thèse fait partie d'un projet européen, STAGE-STE, et je souhaite remercier les personnes, que j'ai rencontrées lors des réunions dans le cadre de ce projet, avec qui ce fut un plaisir d'en apprendre plus sur la recherche dans le domaine du stockage solaire au travers de nos très intéressantes discussions.

Je tiens également à remercier les membres du jury pour avoir accepté de consacrer du temps afin de juger mon travail, en particulier Lingai Luo et Michel Cabassud en tant que rapporteurs.

Enfin, j'aimerais remercier toutes les personnes du four solaire dont l'amitié et la bonne humeur ont été d'une grande valeur pour travailler dans un environnement agréable tout au long de ces années.

Sommaire

Introduction générale	11
Chapitre 1 : État de l'art	14
1. Principe des centrales solaires thermodynamiques	15
1.1. Cycle de Rankine	20
1.2. Cycle de Brayton	20
1.3. Cycle combiné	21
1.4. Cycle Stirling	22
2. Les fluides caloporteurs	22
3. Les différents types de concentrateurs	24
3.1. Systèmes à concentration ponctuelle	24
3.1.1 Four solaire	24
3.1.2. Concentrateur parabolique (Dish).....	26
3.1.3. Centrale solaire à tour	27
3.2. Systèmes à concentrateurs linéaires.....	28
3.2.1. Cylindro-parabolique	28
3.2.2. Collecteur linéaire de Fresnel	29
4. Les récepteurs	30
4.1. Récepteur surfacique.....	30
4.2. Récepteur volumique	31
4.3. Récepteur à particules	32
4.4. Le Tube Dewar	33
5. Stockage thermique de l'énergie solaire concentrée.....	33
5.1. Le stockage utilisant la chaleur sensible.....	34
5.1.1. Stockage actif direct.....	34
5.1.2. Stockage actif indirect.....	38
5.1.3. Stockage passif.....	38
5.2. Le stockage utilisant la chaleur latente	39
5.3. Le stockage thermochimique	41
5.4. Comparaison des trois voies de stockage thermique	46
5.5. Conclusion : Avantages du stockage thermochimique	48
6. Références	49

Chapitre 2 : Sélection des matériaux adaptés au stockage de l'énergie solaire à haute température	55
1. Systèmes à base de sulfates	57
2. Systèmes à base d'hydroxydes	59
3. Systèmes à base de carbonates	61
4. Systèmes à base d'oxydes métalliques	63
4.1. Oxydes simples	63
4.2. Les systèmes à base d'oxydes mixtes	66
4.3. Les systèmes à base de pérovskites	67
5. Sélection de systèmes à fort potentiel pour le stockage thermochimique et discussion	68
5.1. Sélection basée sur des critères requis définis	68
5.2. Détermination des températures de transition et validation expérimentale	69
5.3. Influence de la mise en forme sur la stabilité au cyclage	76
5.4. Influence de la méthode de synthèse	79
6. Conclusion	80
7. Références	81
Chapitre 3 : Systèmes à base d'oxydes mixtes	88
1. Synthèse et caractérisation	89
2. Etude du système Co-Cu-O	89
2.1. Etude TG des cycles à base d'oxydes mixtes Co-Cu-O	91
2.2. Caractérisation structurale	96
2.3. Capacité de stockage de l'oxygène	98
2.4. Températures caractéristiques du système	100
2.5. Enthalpie de réaction (DSC)	102
2.6. Discussion/conclusion	103
3. Etude du système Co-Fe-O	104
3.1. Etude TG des cycles à base d'oxydes mixtes Co-Fe-O	106
3.2. Caractérisation	110
3.3. Capacité de stockage de l'oxygène	111
3.4. Températures caractéristiques du système	114
3.5. Enthalpie de réaction (DSC)	117
3.6. Conclusion	118

4. Etude du système Mn-Fe-O	118
4.1. Etude TG des cycles à base d'oxydes mixtes Mn-Fe-O	119
4.2. Caractérisation structurale	121
4.3. Capacité de stockage de l'oxygène.....	122
4.4. Températures caractéristiques du système.....	126
4.5. Enthalpie de réaction (DSC).....	127
4.6. Conclusion	128
5. Etude du système Co-Mn-O	129
5.1. Etude TG des cycles à base d'oxydes mixtes Co-Mn-O	130
5.2. Caractérisation structurale	134
5.3. Capacité de stockage de l'oxygène.....	135
5.4. Températures caractéristiques du système.....	136
5.5. Enthalpie de réaction (DSC).....	138
5.6. Conclusion	139
6. Etude du système Mn-Cu-O	140
6.1. Etude TG des cycles à base d'oxydes mixtes Mn-Cu-O	141
6.2. Caractérisation structurale	143
6.3. Capacité de stockage de l'oxygène.....	144
6.4. Températures caractéristiques du système.....	145
6.5. Enthalpie de réaction (DSC).....	147
6.6. Conclusion	148
7. Conclusion générale.....	148
8. Références	149

Chapitre 4 : Systèmes à base de pérovskites	152
1. Introduction.....	153
2. Méthode de synthèse et caractérisation.....	154
3. Etude expérimentale des différents systèmes	158
3.1. Systèmes $\text{SrBO}_{3-\delta}$ (B = Fe, Co et Mn).....	158
3.2. Systèmes $\text{BaBO}_{3-\delta}$ (B = Fe, Co et Mn)	160
3.3. Substitution partielle des sites A et B	161
3.4. Substitution simultanée des sites A et B.....	164
3.5. Systèmes $\text{AMnO}_{3-\delta}$ (A = Ca, Sr).....	169

4. Conclusion.....	171
5. Références	172
Chapitre 5 : Systèmes à base d'hydroxydes et de carbonates	175
1. Systèmes à base d'hydroxydes de Ca, Sr, Ba.....	176
1.1. Etude du système $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$	176
1.2. Etude du système $\text{Sr(OH)}_2/\text{SrO}$	178
1.3. Etude du système $\text{Ba(OH)}_2/\text{BaO}$	181
1.4. Conclusion.....	184
2. Systèmes à base de carbonates de Ca, Sr, Ba	184
2.1. Systèmes à base de BaCO_3/BaO	186
2.2. Systèmes à base de CaCO_3/CaO	191
2.3. Systèmes à base de SrCO_3/SrO	195
2.4. Caractérisation des matériaux.....	201
2.5. Analyse cinétique des réactions de calcination	204
2.6. Conclusion	207
3. Références	208
Chapitre 6 : Essais en réacteur solaire à lit mobile	212
1. Introduction.....	213
2. Dispositif expérimental	213
3. Résultats expérimentaux.....	219
3.1. Influence de l'inclinaison du tube.....	220
3.2. Influence de la température	221
3.3. Influence du débit de poudre	221
3.4. Influence de l'atmosphère gazeuse.....	222
4. Conclusion.....	222
5. Références	223
Conclusion générale et Perspectives.....	225

Introduction générale

L'utilisation des énergies fossiles répond majoritairement, de nos jours, à la demande mondiale en énergie. L'augmentation des prix, ainsi que le lien établi entre les émissions de CO₂, inhérentes à la combustion des énergies fossiles et réchauffement climatique, pousse désormais la recherche vers des alternatives plus écologiques et vers les énergies renouvelables. Pour répondre à cette problématique, plusieurs options ont été et sont toujours en développement, à savoir, entre autres, l'énergie hydraulique, l'énergie éolienne, l'énergie solaire, le recyclage, le traitement et la valorisation des déchets,... Le solaire concentré associé à un cycle thermodynamique (Concentrated Solar Power (CSP)) et combiné au stockage de l'énergie thermique (Thermal Energy Storage (TES)) se présente comme une alternative écologique pour la production d'électricité et la substitution des combustibles fossiles par une source d'énergie solaire.

Le stockage de l'énergie thermique est un élément clé pour les centrales CSP en raison de l'aspect intermittent de la distribution d'électricité dû aux variations de la demande aux cours de la journée et des saisons. Le stockage d'énergie thermique dans les centrales solaires permet la production d'électricité en fonction des besoins durant les heures non ensoleillées, en stockant l'énergie solaire dans un matériau solide stable pendant les heures d'ensoleillement.

Trois voies émergent dans le domaine du stockage de l'énergie solaire : le stockage utilisant la chaleur latente, la chaleur sensible, et le stockage thermochimique. Le stockage par chaleur latente utilise la chaleur latente des matériaux à changement de phase et se concentre principalement sur les transitions de phase solide-liquide. Le stockage par chaleur sensible repose généralement sur l'utilisation de sels fondus comme moyen de stockage, ces derniers servent également de fluide caloporteur dans les centrales CSP. Les systèmes de stockage par chaleur sensible sont actuellement commercialisés, à la différence des systèmes utilisant le stockage par chaleur latente et le stockage thermochimique qui sont respectivement à l'échelle pilote et à l'échelle de développement en laboratoire. Néanmoins, un des inconvénients accompagnant le stockage par chaleur sensible est qu'il nécessite de grandes quantités de matériau de stockage, ce qui peut devenir très coûteux lorsque le système est porté à grande échelle et que les sels fondus ne sont pas stables à haute température. En utilisant les étapes exothermique et endothermique de réactions réversibles, le stockage par voie thermochimique présente des avantages spécifiques par rapport aux deux autres voies car il est possible d'atteindre des plus hautes densités de stockage d'énergie et de réaliser un stockage sur de plus longues durées sans perte en utilisant la voie thermochimique.

L'énergie emmagasinée et restituée correspond à l'enthalpie de la réaction qui est stockée dans les produits de la réaction pendant la charge du matériau (énergie stockée sous forme de liaisons chimiques), qui peut ensuite être libérée pendant la décharge si la réaction est réversible. Certains avantages liés à l'utilisation du stockage d'énergie thermochimique sont, entre autres, l'accès à une densité de stockage élevée, la possibilité de stocker l'énergie à température ambiante dans des liaisons chimiques, le stockage à long terme dans une grande plage de température (jusqu'à plus de 1000°C), et une température de restitution constante.

Le défi principal actuel est de développer des systèmes thermochimiques avec de hauts taux de conversion, des réactions rapides au niveau cinétique et des performances de matériaux stables au cours de plusieurs cycles.

Les centrales solaires thermiques sont déjà largement exploitées dans le cadre de la production d'électricité par cycles thermodynamiques (centrales à sels fondus ou vapeur). L'augmentation des rendements de cycle est aujourd'hui le principal enjeu et nécessite le développement d'une nouvelle génération de centrales solaires, opérant à plus haute température pour le fluide caloporteur (cycles à gaz) et incluant un stockage thermique. Dans ce cadre, le stockage thermochimique est particulièrement adapté puisqu'il permet d'atteindre des températures de fonctionnement non accessibles par les autres modes de stockage.

Les objectifs de ces travaux de recherche portent sur la détermination, la sélection et l'amélioration de matériaux pouvant être utilisés pour le stockage thermochimique de l'énergie solaire à haute température (400-1200°C) à travers des réactions solide-gaz réversibles. La thèse a été financée dans le cadre du projet européen STAGE-STE (WP9.2) et s'est déroulée au grand four solaire d'Odeillo.

Le premier chapitre présente tout d'abord le principe des centrales solaires thermodynamiques et les différents composants associés (types de concentrateurs, récepteurs, fluides caloporteurs, systèmes de stockage thermique, cycles thermodynamiques). Un état de l'art du stockage thermique de l'énergie solaire par voie thermochimique est ensuite détaillé.

Le second chapitre porte ensuite sur l'évaluation et la sélection des différents types de matériaux envisageables pour le stockage thermochimique. Cette sélection est supportée par des calculs thermodynamiques ainsi que par des validations expérimentales des matériaux retenus afin de déterminer les propriétés nécessaires pour un stockage d'énergie efficace (températures de transition, enthalpie de réaction, taux de conversion et réversibilité des réactions...).

Les chapitres 3 à 5 portent sur l'étude détaillée et l'optimisation des performances des différents systèmes thermochimiques. Ils concernent respectivement des matériaux à base d'oxydes métalliques mixtes (chapitre 3), de pérovskites (chapitre 4), d'hydroxydes et de carbonates (chapitre 5).

Le chapitre 6 concerne l'étude expérimentale d'un réacteur solaire pour démontrer la possibilité de stocker de l'énergie par voie thermochimique dans un matériau de façon continue sous atmosphère contrôlée, et de récupérer ce matériau converti en sortie. Un concept de réacteur solaire adapté à ce type d'application impliquant le traitement de particules réactives en continu a été démontré.

Chapitre 1 :

État de l'art

Les énergies fossiles proviennent de la combustion de combustibles fossiles riches en carbone, sous la forme d'hydrocarbures. Enfouis dans le sol depuis plusieurs millions d'années et exploités pour la production d'énergie par l'être humain, il s'agit d'une source d'énergie non renouvelable, c'est-à-dire qui met beaucoup plus de temps à se renouveler par rapport au rythme où elle est consommée, et qui s'épuise rapidement. Leur extraction et leur utilisation est à l'origine de problèmes environnementaux, comme par exemple la production de CO₂ lors de leur combustion (gaz à effet de serre). La raréfaction des ressources de matières premières nécessaires à un mode de vie reposant majoritairement sur les énergies fossiles conduit les générations actuelles à se lancer dans le développement d'alternatives, l'exploitation d'énergies renouvelables, c'est-à-dire dont le renouvellement est plus rapide que l'exploitation à l'échelle humaine. Parmi plusieurs d'entre elles (comme par exemple l'énergie éolienne, hydraulique, houlomotrice, géothermique, biomasse ...) se trouve l'énergie solaire qui représente une source d'énergie renouvelable infinie.

1. Principe des centrales solaires thermodynamiques

L'énergie solaire est une ressource dont une majeure partie reçue par la terre, 1361 W/m² en entrée dans l'atmosphère, est absorbée par l'atmosphère, ou réfléchi, mais dont une quantité très importante atteint néanmoins la surface terrestre (Fig. 1), à savoir en moyenne 1 W/m² sans prendre en compte les nuages (Fig. 2). Toutefois, le rayonnement atteignant la surface terrestre est dilué et ne se répartit pas de façon égale (Fig. 3). De plus, les radiations sont réparties sur tout le spectre électromagnétique, et presque la moitié est dans l'infrarouge (Fig. 2). C'est pourquoi le rayonnement doit être concentré pour que son énergie puisse être exploitée. Dans cette logique, on remarquera également que seul le rayonnement solaire direct (DNI : Direct Normal Irradiation) est exploitable pour une utilisation de chaleur à haute température produite par concentration optique du rayonnement.

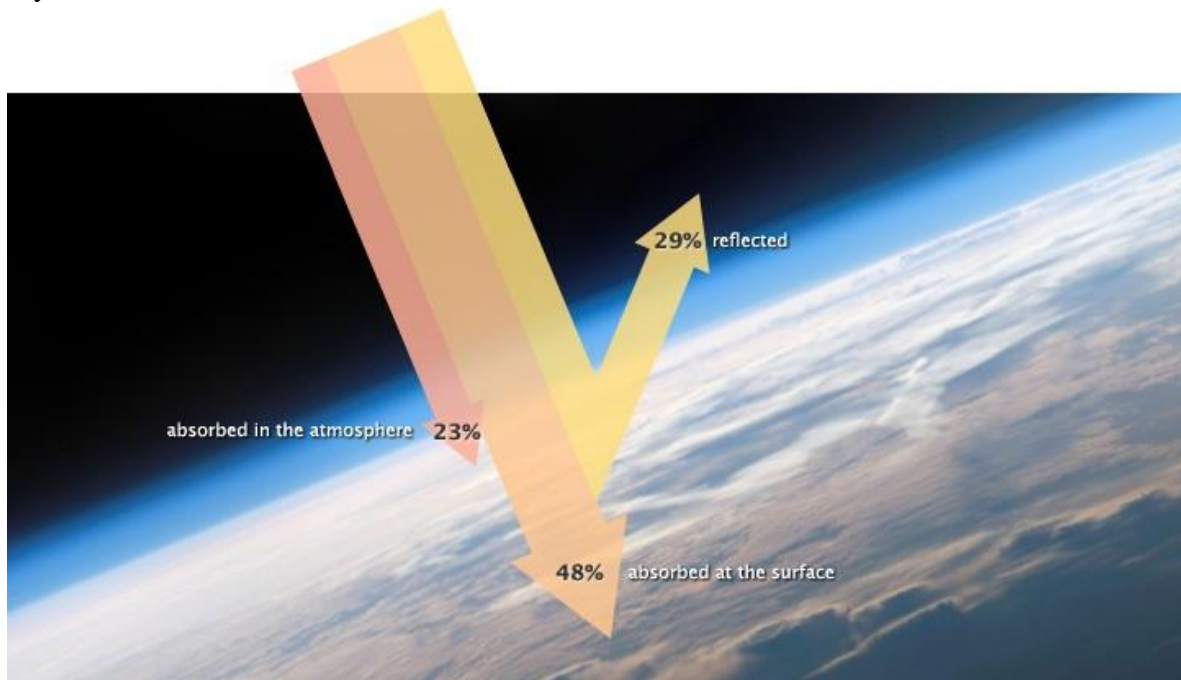


Figure 1. Rayonnement solaire reçu par la terre ^[1].

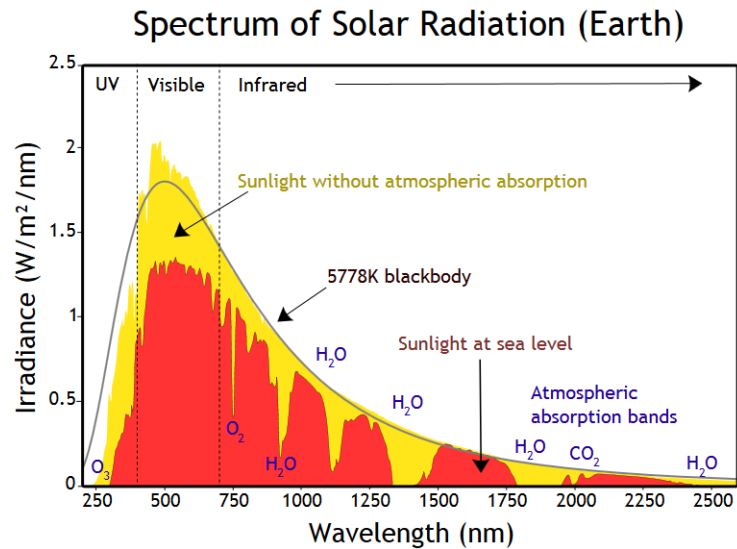


Figure 2. Spectre des radiations solaires sur terre [3].

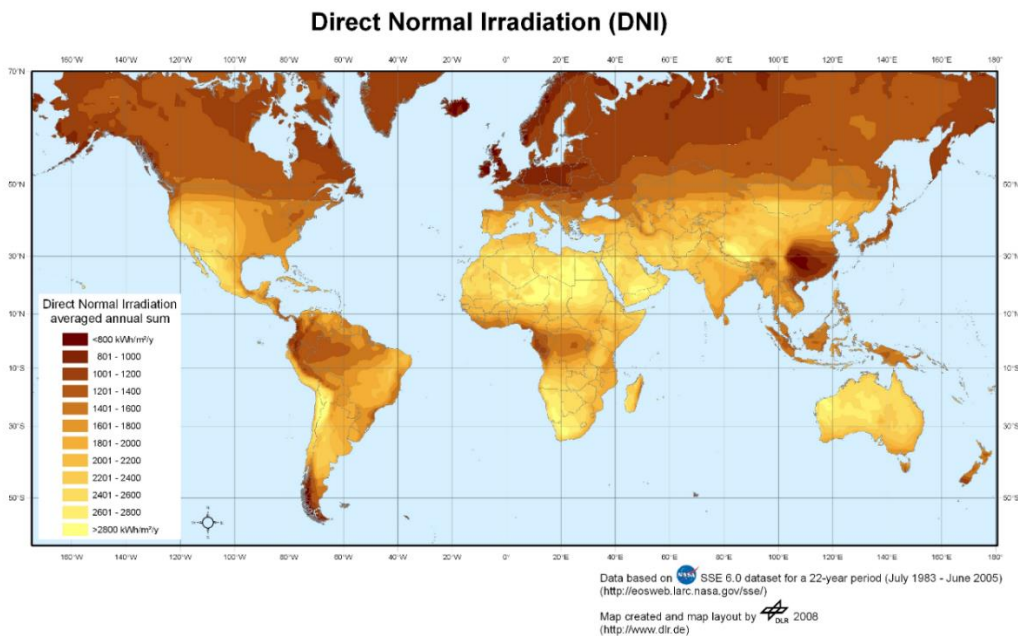


Figure 3. Répartition de l'irradiation solaire sur terre [2].

Deux méthodes générales sont mises en œuvre pour exploiter l'énergie solaire et produire de l'électricité : le photovoltaïque et le solaire concentré. La première convertit directement les rayons de lumière reçus (photons) en électricité grâce à des panneaux solaires (Fig. 4a). Efficace, fiable, cette méthode est déjà commercialisée mais ne permet pas le stockage de l'énergie pour une utilisation en différé. Le second concentre les rayons lumineux au moyen de miroirs paraboliques (Fig. 4b). L'énergie solaire concentrée (CSP : Concentrated Solar Power) ainsi obtenue permet alors de chauffer un fluide caloporteur (HTF : Heat Transfer Fluid ; huile, eau, gaz, sels fondus) qui, comme son nom l'indique, transporte la chaleur nécessaire à la génération de vapeur qui fera fonctionner une turbine associée à un générateur.

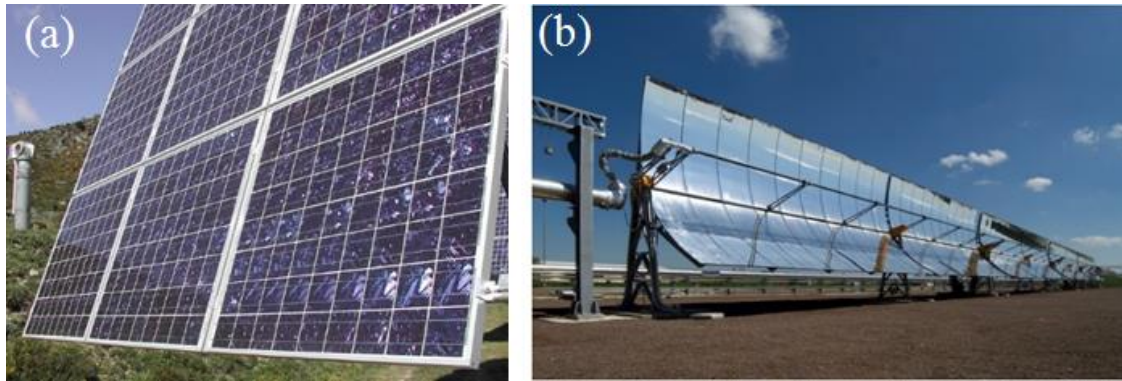


Figure 4. Exemples de (a) Panneau photovoltaïque, (b) CSP : cylindro-parabolique (parabolic trough).

Illimitée, l'énergie solaire pourrait être un soutien considérable dans le domaine de la production d'électricité. Néanmoins, un des challenges rencontrés lors de l'exploitation de l'énergie solaire est son intermittence. En effet, il est impossible d'exploiter cette énergie la nuit, ou lorsque les conditions météorologiques ne le permettent pas (ciel couvert) car seule l'énergie solaire directe est exploitable. De ce fait, si l'énergie solaire concentrée doit devenir une alternative durable, notamment pour la production d'électricité correspondant à la demande et aux heures de pics de consommation, il devient impératif de développer des techniques fiables et efficaces pour le stockage et le transport de cette énergie. Cette étude porte sur un moyen de stockage innovant de l'énergie solaire nommé stockage thermo-chimique, qui est basé sur des réactions réversibles solide-gaz à haute température. Dans ces réactions, les gaz concernés sont notamment O_2 (air), CO_2 ou $H_2O_{(g)}$. La nature de ces gaz influe sur la sélection des composants d'une centrale thermodynamique pouvant bénéficier de ce stockage thermo-chimique solide-gaz. Une description générale de centrales thermodynamiques et de leurs composants est présentée dans ce chapitre.

Les centrales thermodynamiques à concentration (Fig. 5) se prêtent au stockage de l'énergie thermique dont le niveau de température varie en fonction du type de concentrateur utilisé (Fig. 5). Dans un premier temps, un concentrateur se charge de recevoir le rayonnement solaire et de le concentrer sur un récepteur, on transforme alors l'énergie solaire (rayonnement) en puissance thermique (chaleur). Dans un deuxième temps, le matériau de stockage, un fluide caloporteur ou un réactif solide, permet de stocker et redistribuer l'énergie thermique reçue par le récepteur. Cette énergie, utilisée directement ou stockée, sert par exemple à produire de la vapeur d'eau qui alimente une turbine. Enfin, la dernière étape est la conversion de l'énergie thermique en énergie mécanique, transformée en électricité grâce à une turbine couplée à un générateur électrique.

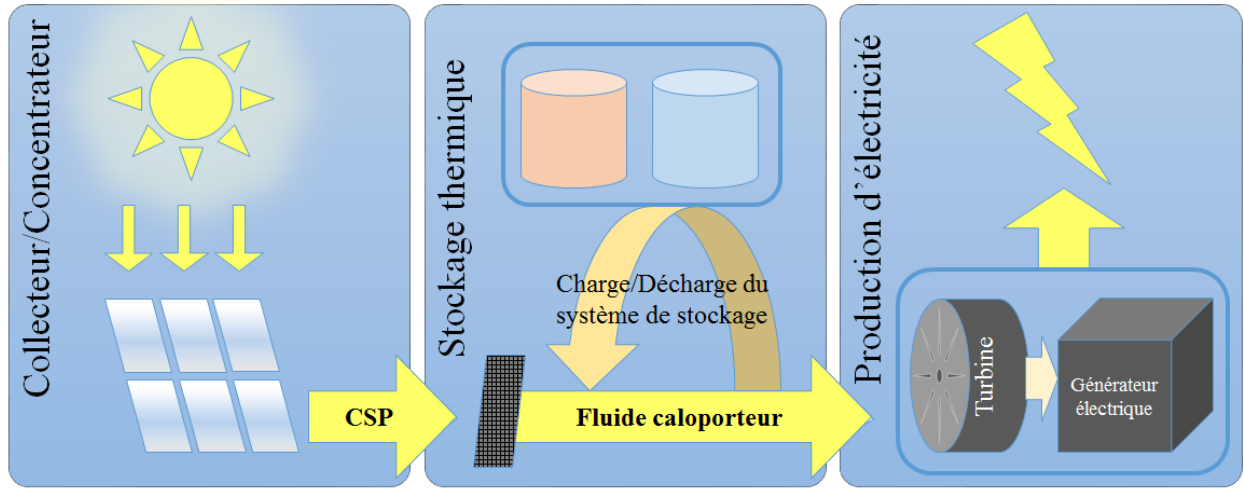


Figure 5. Schéma de centrale solaire thermodynamique

Chaque type de concentrateur est plus efficace dans une gamme de température en particulier (Tableau 1). L'efficacité globale du système η_{sys} (Eq. 1) est estimée en considérant l'efficacité du champ solaire (concentrateurs) η_{sf} , l'efficacité du récepteur η_{rec} (Eq. 2), l'efficacité maximale théorique définie selon le cycle de Carnot η_{Carnot} (Eq. 3), ainsi que l'efficacité du cycle thermodynamique η_{Cycle} .

$$\eta_{\text{sys}} = \eta_{\text{sf}} \times \eta_{\text{rec}} \times \eta_{\text{Carnot}} \times \eta_{\text{Cycle}} \quad (1)$$

avec

$$\eta_{\text{rec}} = \left(\alpha_{\text{sol}} - \frac{\varepsilon \sigma T_{\text{rec}}^4}{I_0 C} \right) \quad (2)$$

et

$$\eta_{\text{Carnot}} = \left(1 - \frac{T_{\text{amb}}}{T_{\text{rec}}} \right) \quad (3)$$

où α_{sol} le coefficient d'absorption solaire, ε est l'émissivité hémisphérique totale, σ est la constante de Boltzmann ($5,7 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}^{-4}$), T_{rec} est la température au récepteur en K, T_{amb} est la température ambiante en K, I_0 est le rayonnement solaire incident (DNI) en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$, et C est le facteur de concentration du rayonnement solaire.

Les courbes d'efficacité obtenues pour chaque système par rapport à la température du récepteur donnent une estimation de la température optimale pour laquelle on peut atteindre la plus haute efficacité pour un type de concentrateur utilisé (Fig. 6). L'efficacité du système η_{sys} est améliorée lorsque η_{Carnot} augmente, et η_{Carnot} augmente lorsque l'écart entre la température ambiante et la température du récepteur augmente. A plus hautes températures, les pertes radiatives sont prépondérantes et l'efficacité diminue.

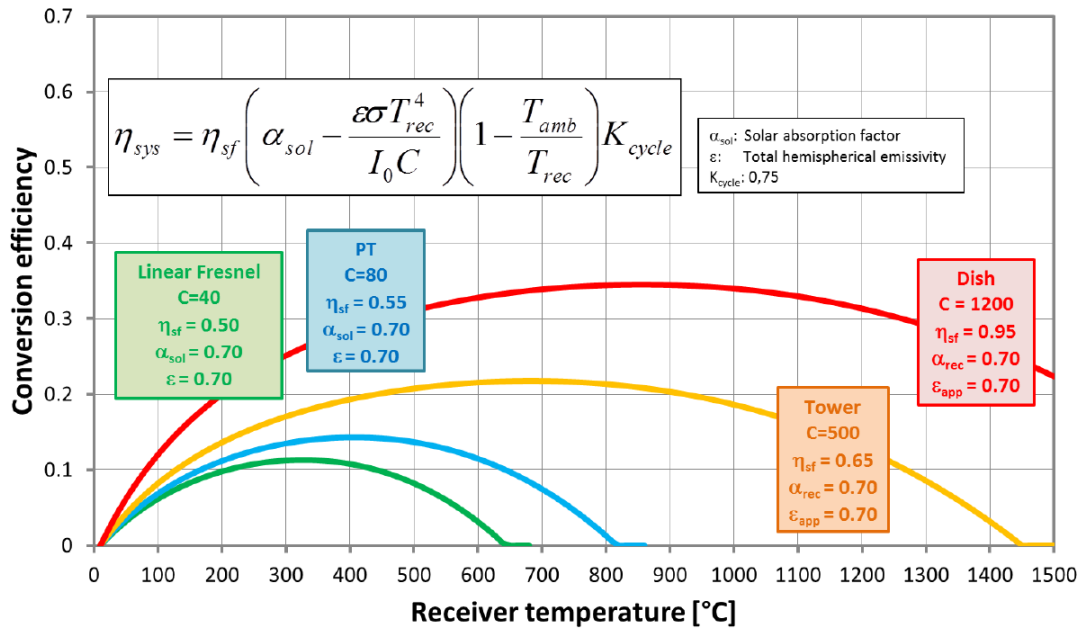


Figure 6. Efficacité de conversion en fonction des systèmes solaires à concentration et de la température de travail du récepteur [4].

Tableau 1. Performances typiques des procédés CSP [5].

	Cylindro-parabolique	Linéaire Fresnel	Centrale à tour		Concentrateur parabolique		
Puissance (MW)	10 - 200	10 - 200	10 - 150		0,01 - 0,4		
Concentration	70 - 80	25 - 100	300 - 1000		1000 - 3000		
Température opératoire (°C)	200 - 500		600 - 1000				
Rendement max. solaire (%)	21 (e)	20 (p)	20 (e)	35 (p)	29 (e)		
Rendement solaire annuel (%)	10 - 15 (e)	17 - 18 (p)	9 - 11 (p)	8 - 10 (e)	15 - 25 (p)	16 - 18 (e)	18 - 23 (p)
Rendement cycle thermique (%)	30 - 40 ST	30 - 40 ST	30 - 40 ST	45 - 55 CC	30 - 40 Stirling	45 - 55 GT	
Facteur de capacité (%)	24 (e)	25 - 70 (p)	25 - 70 (p)		25 (p)		
Surface utilisée au sol ($m^2 MW h^{-1} an^{-1}$)	6 - 8	4 - 6	8 - 12		8 - 12		

(e) : expérimenté; (p) : prototype; ST : turbine à vapeur; CC : cycle combiné; GT : turbine à gaz.

Rendement solaire : puissance électrique générée / puissance incidente;

Facteur de capacité: nombre d'heures de fonctionnement par an / 8,760 (nombre d'heures total par an).

Une brève description des cycles thermodynamiques utilisés en centrales solaires est présentée ci-après, où l'efficacité mentionnée est le rendement du bloc de production (production d'électricité de chaque cycle). Les cycles utilisés correspondent au type de turbine installé dans le système, utilisant la détente d'un gaz ou de vapeur d'eau pour faire fonctionner la turbine. Combinés aux applications CSP, on trouvera le cycle de Rankine, le cycle de Joule aussi nommé de Brayton, le cycle combiné Rankine/Brayton, et le cycle Stirling.

1.1. Cycle de Rankine

Dans une centrale solaire utilisant un cycle de Rankine pour la production d'électricité (Fig. 7), de l'eau, le fluide caloporteur, est chauffée par CSP pour être transformée en vapeur et faire fonctionner une turbine à vapeur. Il est possible d'utiliser un autre type de fluide caloporteur, comme par exemple des sels fondus, et de transférer à l'eau la chaleur emmagasinée au moyen d'un échangeur de chaleur. Les quatre étapes d'un cycle Rankine conventionnel sont :

- 1→2 : la compression adiabatique et réversible de l'eau
- 2→3 : la vaporisation isobare et irréversible de l'eau
- 3→4 : la détente adiabatique et réversible de la vapeur
- 4→1 : la liquéfaction isobare et irréversible de la vapeur

Les systèmes utilisant un cycle de Rankine offrent une efficacité de 37-42% à des températures comprises entre 300°C et 565°C. Ce cycle peut être utilisé dans le cas du stockage thermochimique avec un matériau réactif de stockage opérant dans cette gamme de température, mais il n'est pas adapté pour du stockage thermique à haute température (~1000°C). Ce système nécessite l'utilisation de tubes alimentés en eau à haute pression, impliquant des problèmes éventuels de corrosion.

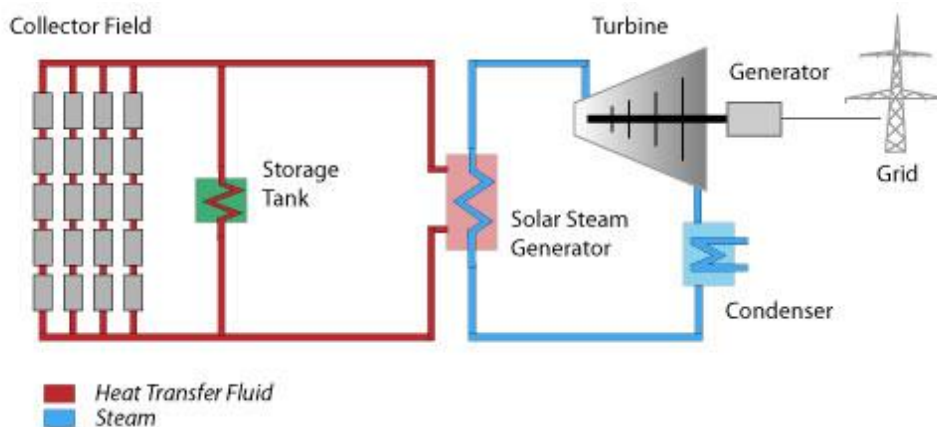


Figure 7. Centrale solaire avec stockage et cycle de Rankine [6].

1.2. Cycle de Brayton

Le cycle de Joule, ou cycle de Brayton (Fig. 8), se compose de transformations similaires au cycle de Rankine, mis à part que le fluide utilisé reste toujours à l'état gazeux et alimente une turbine à gaz. En quatre étapes, un cycle classique de Brayton se présente comme suit :

- 1→2 : compression adiabatique réversible (isentropique) du gaz dans un compresseur
- 2→3 : réchauffement isobare dans la chambre à combustion/récepteur solaire
- 3→4 : détente adiabatique réversible (isentropique) dans la turbine
- 4→1 : refroidissement isobare du gaz

Dans un cycle ouvert, l'air ambiant est aspiré et comprimé à hautes pression et température dans un compresseur. Dans une chambre à combustion, l'air est chauffé encore plus grâce à la combustion d'un mélange air-carburant avant d'être utilisé dans la turbine à gaz. A l'étape 4→1,

le gaz refroidi est libéré directement dans l'atmosphère. Dans un cycle fermé le gaz circule en boucle fermée dans le système, et le gaz qui ressort de la turbine est redirigé vers le compresseur. Dans ce type de cycle, un échangeur de chaleur est utilisé pour chauffer le gaz, et aucun produit de combustion ne circule. Le cycle fermé de Brayton est préférable pour des applications en centrales solaires qui nécessitent des fluides caloporteurs capables de fonctionner à haute température. L'efficacité d'un système utilisant un cycle Brayton se situe aux alentours de 50-55% à des températures comprises entre 600°C et 800°C.

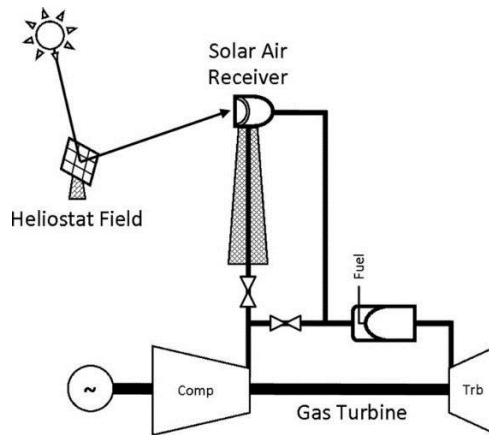


Figure 8. Turbine à gaz dans une installation solaire [7].

1.3. Cycle combiné

Le but d'un cycle combiné est d'améliorer l'efficacité de la production d'électricité à partir de l'énergie solaire concentrée (Fig. 9) en utilisant l'excès de chaleur ressortant de la turbine à gaz d'un cycle Brayton pour faire fonctionner un cycle vapeur (Rankine). Ce type de cycle permet d'obtenir une efficacité de 60% et fonctionne aux environs de 1300°C (turbine).

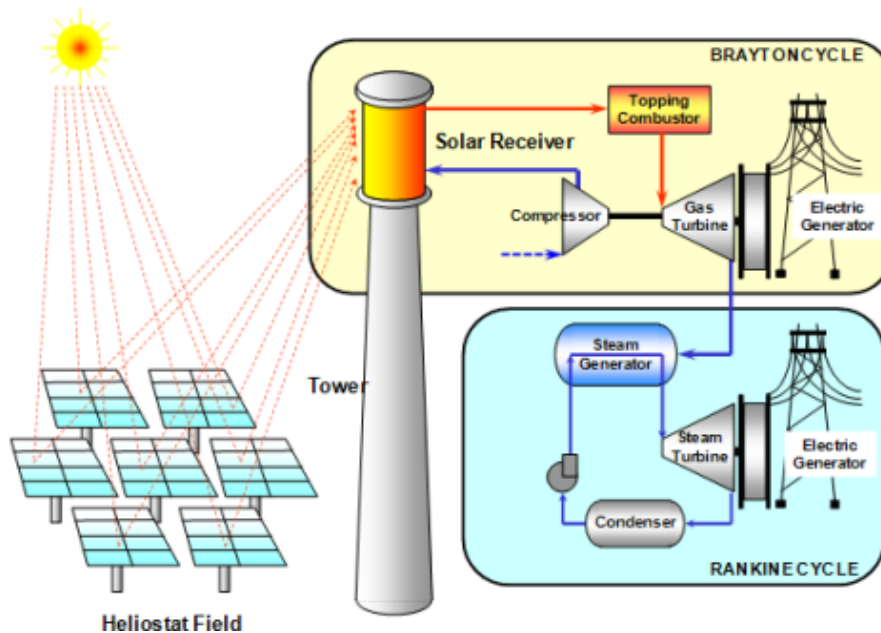


Figure 9. Cycle combiné Brayton-Rankine [8].

1.4. Cycle Stirling

Le cycle Stirling est utilisé dans les technologies CSP avec le concentrateur parabolique, aussi nommé Dish, ou Dish-Stirling. Le moteur Stirling fonctionne avec des pistons (Fig. 10) et un gaz de travail. Un régénérateur est utilisé pour améliorer le rendement du cycle : un échangeur de chaleur transfère au gaz, pendant le chauffage, la chaleur libérée durant le refroidissement. Le cycle Stirling se déroule en quatre étapes :

- 1→2 : Compression isotherme du gaz
- 2→3 : Chauffage isochore du gaz
- 3→4 : Détente isotherme du gaz
- 4→1 : Refroidissement isochore du gaz

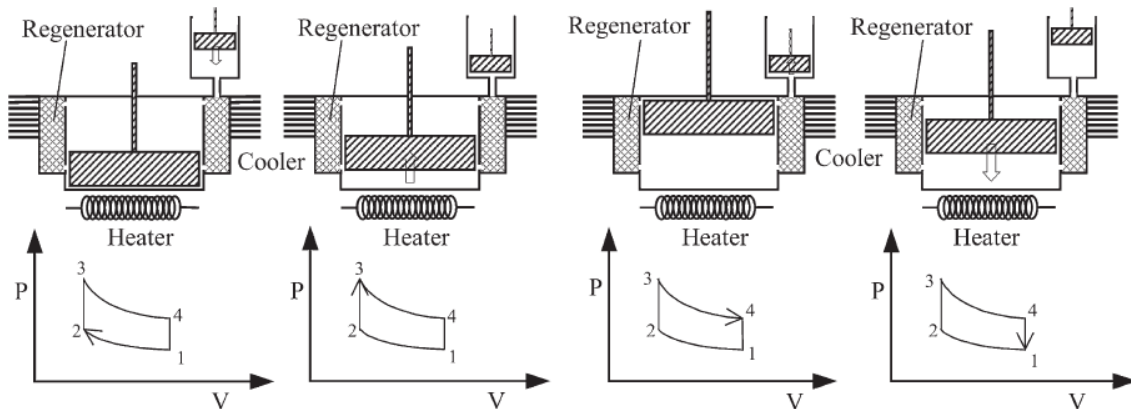


Figure 10. Fonctionnement d'un moteur Stirling ^[9].

2. Les fluides caloporteurs

Le choix du fluide caloporteur dépend du type d'application visée et de la gamme de température nécessaire au fonctionnement du système. Travailler à hautes températures permet d'obtenir une meilleure efficacité pour une centrale solaire, mais cela nécessite également de travailler avec des matériaux capables de résister aux hautes températures, notamment pour la résistance du récepteur, ce qui concerne également les fluides caloporteurs qui doivent être performants aux températures imposées au système. Comme une grande quantité de fluide caloporteur est requise dans une centrale solaire thermodynamique, il est important de trouver un compromis entre coût et performances. Les principales caractéristiques recherchées pour un fluide caloporteur sont ^[10-13] :

- Point de fusion peu élevé.
- Point d'ébullition élevé.
- Bonne stabilité thermique.
- Pression de vapeur peu élevée à hautes températures (< 1 atm)
- Faible corrosion avec les alliages métalliques (matériaux des tubes dans lesquels circulent le HTF).
- Faible viscosité.
- Conductivité thermique élevée.
- Capacité de stockage de la chaleur élevée.
- Coût peu élevé.

Un fluide caloporteur peut être un liquide ou un gaz, on peut également utiliser un écoulement de particules solides en suspension. Il est possible de classer les principaux types de fluides caloporteurs par groupe selon leurs propriétés. Une liste non-exhaustive est présentée ci-dessous avec une estimation de leur température maximale de fonctionnement ^[10, 13, 14] (Fig. 11) :

- 300-565°C ; l'eau, sous forme liquide et vapeur.
- 400°C ; les produits organiques.
- 400°C ; les huiles thermiques (ex : Therminol® VP-1, Dowtherm®), minérales ou synthétiques.
- 400-900°C ; les sels fondus (ex : Sel solaire, Hitec XL® : $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 et KNO_3 en ratio en masse 42:15:43).
- 1000°C ; les gaz pressurisés (air, CO_2 , He, H_2) et fluides supercritiques (s- CO_2 , s- H_2O).
- 800°C (Na) -1600°C (LBE: Lead-Bismuth Eutectic); les métaux liquides (sodium (Na), alliage plomb-bismuth (LBE)).
- 1600°C (SiC); suspension de particules.

Parmi les liquides, les sels fondus représentent le type de fluide caloporteur le plus étudié notamment grâce à sa large gamme de température, à sa capacité thermique, sa faible pression de vapeur, et ses bonnes propriétés physique et thermique à haute température. Néanmoins, les sels fondus sont corrosifs, ce qui reste un problème important à étudier.

L'air utilisé en tant que fluide caloporteur présente l'avantage de ne pas être limité en température d'opération, de ne pas être toxique, d'être disponible et gratuit, et présente une faible viscosité en comparaison des autres types de fluides caloporteurs. C'est un avantage pour l'air, même s'il possède une conductivité thermique plus faible que d'autres fluides comme les sels fondus ou les métaux liquides ^[13]. De plus, il est possible d'atteindre des températures de l'ordre de 1000°C en utilisant l'air comme fluide caloporteur, ce qui est recherché en stockage de l'énergie solaire concentrée. Récemment, des recherches sont effectuées en centrale à tour (Jülich ^[115]) sur le stockage thermique, en chauffant de l'air (HTF) à pression atmosphérique qui sert à générer de la vapeur d'eau. Les expériences menées ont également pour objectif d'utiliser cet air chaud pour la réaction RedOx réversible de l'oxyde de cobalt (situé également à l'intérieur de la tour) pour le stockage thermochimique. Pour atteindre de plus hautes températures, on peut utiliser l'air comprimé, via un système de compresseurs, à très haute pression (100 à 300 bar), qui sera chauffé puis détendu dans une turbine qui entraîne un générateur. Un autre gaz intéressant est le CO_2 supercritique (s- CO_2) qui a le potentiel pour être utilisé à hautes températures et peut, comme l'air, servir de fluide caloporteur et de fluide de travail dans une turbine à gaz. À cause des hautes pressions requises, le s- CO_2 ne peut pas fonctionner avec des cylindro-paraboliques mais peut être utilisé dans les centrales à tour ^[13].

L'air, le CO_2 et l'eau sont des fluides caloporteurs intéressants pour le stockage thermochimique à haute température. L'air peut servir de fluide caloporteur et de réactif pour le stockage thermochimique basé sur des couples d'oxydes, et il en est de même pour le CO_2 lorsque l'on travaille avec des systèmes à base de carbonates. Toutefois, le coefficient de transfert de chaleur de l'air reste le plus faible pour les fluides caloporteurs, avec 200-400 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ pour l'air, comparé à 20 000-40 000 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ pour les métaux fondus comme le sodium pouvant être utilisés

à haute température ($\sim 880^{\circ}\text{C}$), ou à $5\,000\text{--}9\,000\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ pour les sels fondus ($\sim 560^{\circ}\text{C}$) [16]. Le coefficient de transfert de chaleur pour le CO_2 est lui aussi faible, $400\text{--}700\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, mais un peu plus élevé que pour l'air. Le stockage thermochimique à base d'hydroxydes peut quant à lui utiliser la vapeur d'eau comme fluide caloporteur et comme réactif, à plus basses températures. Des études récentes [13, 14] présentent une description détaillée et plus approfondie des fluides caloporteurs utilisés dans les centrales solaires à concentration.

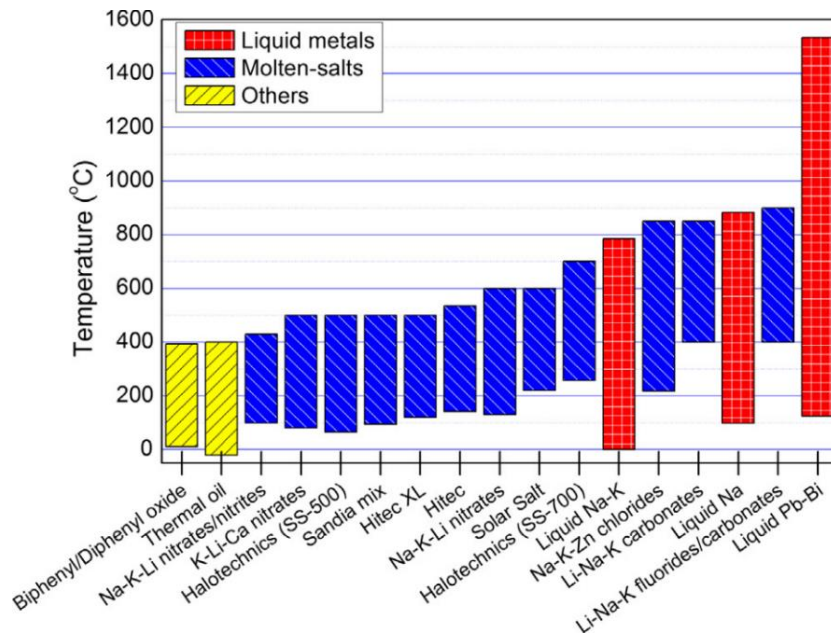


Figure 11. Comparaison des températures d'opération de fluides caloporteurs [13].

3. Les différents types de concentrateurs

Pour exploiter l'énergie solaire, il est nécessaire de développer des concentrateurs optiques pour obtenir de l'énergie solaire concentrée (CSP). Plusieurs types de concentrateurs ont été conçus (héliostat, cylindro-parabolique, miroirs linéaires de Fresnel, miroir parabolique) et sont aujourd'hui utilisés à des fins scientifiques et/ou commerciales, et chacun permet d'atteindre des températures plus ou moins élevées en fonction de l'usage qui leur a été prévu. Les différents types de concentrateurs sont présentés ici en même temps que le type de stockage pouvant leur être associé.

3.1. Systèmes à concentration ponctuelle

3.1.1. Four solaire

Un four solaire utilise l'énergie solaire captée au moyen d'un ou plusieurs héliostats (Fig. 12a) qui suivent la course du soleil sur deux axes et réfléchissent les rayons du soleil sur une parabole fixe qui concentre à son tour cette énergie sur un récepteur placé au point focal de la parabole (Fig. 12b). Ce système permet d'atteindre des très hautes températures en fonction de la taille de l'installation. Il est possible d'atteindre des températures supérieures à 3500°C avec un four de la taille du grand four solaire d'Odeillo de 1 MW (Fig. 113). Mis en service en 1970 et symbole mondial de l'énergie solaire, le grand four solaire d'Odeillo est uniquement utilisé à des fins de

recherche scientifique. Un four solaire n'est actuellement pas utilisé pour la production d'électricité, toutefois le récepteur peut contenir un matériau de stockage, permettant de poursuivre des recherches sur le stockage à haute température.

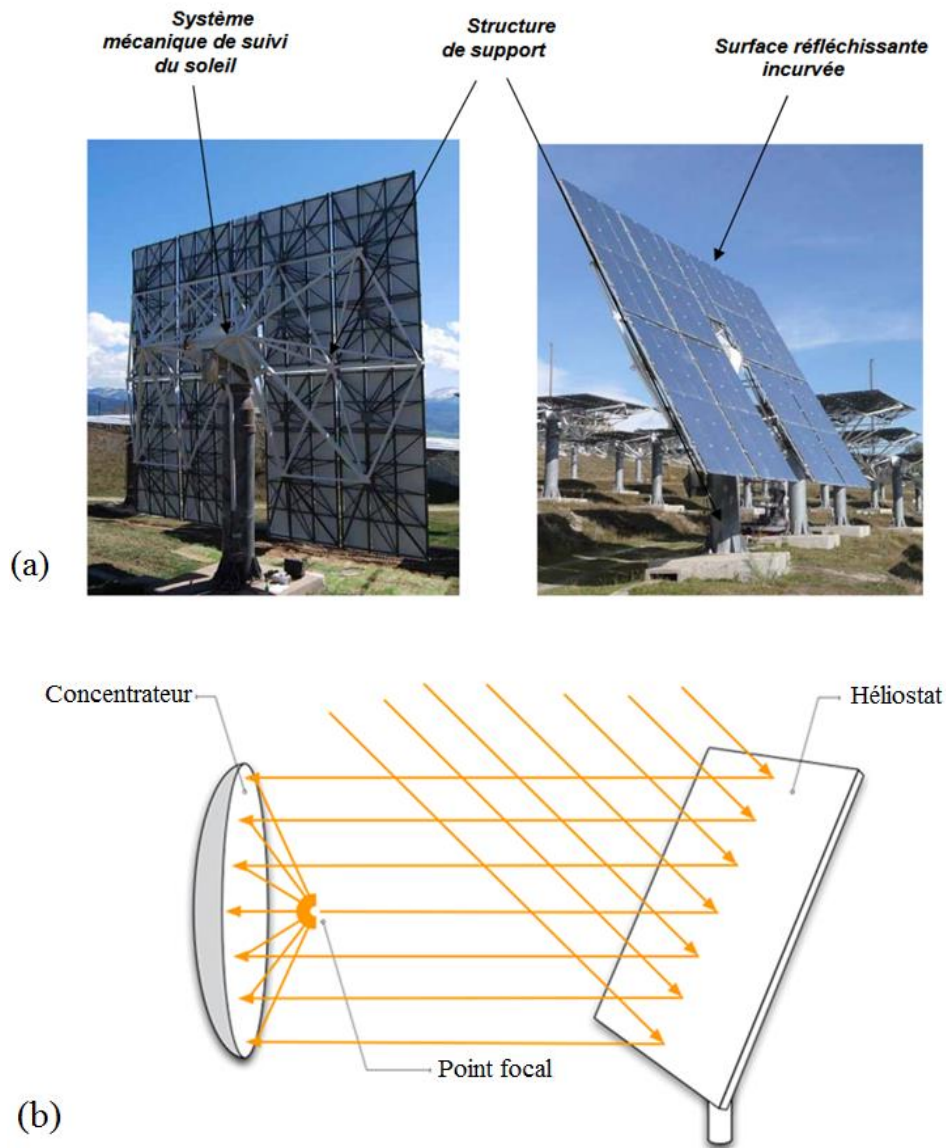


Figure 12. (a) Présentation d'un héliostat, (b) schéma de fonctionnement d'un four solaire avec concentrateur à double réflexion ^[17].



Figure 13. Grand four solaire d'Odeillo.

3.1.2. Concentrateur parabolique (Dish)

Le concentrateur parabolique de type Dish est constitué d'un miroir parabolique qui suit la course du soleil sur deux axes et concentre directement les rayons du soleil sur un récepteur placé à son point focal (Fig. 14 et 15). Ce système permet d'atteindre de plus hautes températures ($>750^{\circ}\text{C}$) qu'avec un cylindro-parabolique ou qu'avec un concentrateur linéaire de Fresnel, car toute l'énergie est concentrée en un seul point. Un Dish peut être relié soit à une machine à vapeur, soit à un moteur Stirling qui utilise la compression de gaz à haute température pour produire de l'énergie mécanique (puis en électricité au travers d'un générateur). Le Dish-Stirling n'est couplé à aucun système de stockage, mais des études sont en cours pour en développer ^[18]. Ce système représente 2% des centrales solaires thermodynamiques utilisées industriellement.

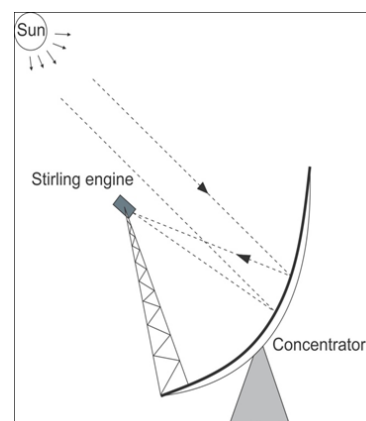


Figure 14. Concentrateur Dish-Stirling ^[19]

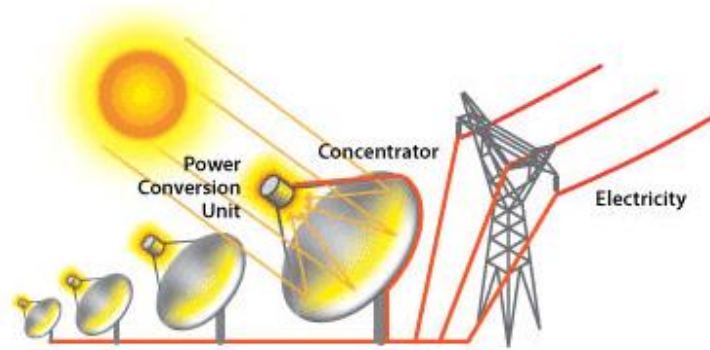


Figure 15. Schéma de concentrateurs solaires Dish-Stirling pour la production d'électricité ^[20].

3.1.3. Centrale solaire à tour

Une centrale à tour consiste en un ensemble d'héliostats qui traquent le soleil au cours de la journée, avec un suivi sur deux axes, pour concentrer ses rayons sur un récepteur placé en haut d'une tour (Fig. 16, 17). L'énergie ainsi concentrée sert à produire de la vapeur pour faire fonctionner une turbine et produire de l'électricité. Ce type de système peut également utiliser comme fluide caloporteur des fluides à capacité calorifique élevée tels que du sodium liquide ou des sels fondus. Le fluide caloporteur chauffé peut être stocké en grandes quantités pour produire de l'électricité sur demande. Un système de stockage utilisé avec les sels fondus consiste en deux cuves de stockage direct (sels fondus à 550°C), une cuve chaude pour stocker les sels fondus emmagasinant la chaleur et une cuve froide pour stocker les sels fondus dont la chaleur stockée a été utilisée. L'utilisation de l'air pressurisé comme fluide caloporteur dans les centrales à tour est étudié, avec un récepteur fermé. L'air pressurisé, stable aux hautes températures, permet de travailler aux alentours de 1000°C. On rencontre par contre des problèmes liés à la résistance des matériaux à haute température et parfois à leur oxydation par l'air à ces températures, surtout en présence de traces de vapeur d'eau. Les tours solaires peuvent atteindre des températures allant en moyenne de 250°C à 650°C, et l'objectif est de fonctionner au-dessus de 750°C avec un stockage thermique pour augmenter les rendements de cycle dans la prochaine génération de centrales à tour (centrales de 3^{ème} génération). Les centrales solaires à tour représentent 15% des centrales solaires thermodynamiques.

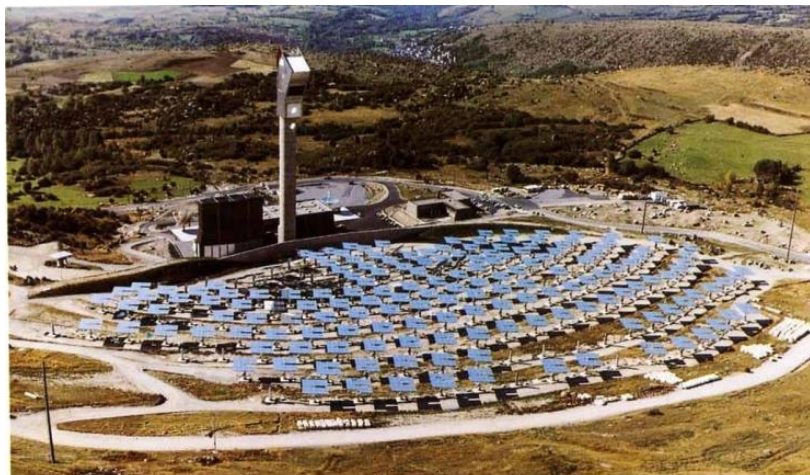


Figure 16. Centrale à tour Thémis.

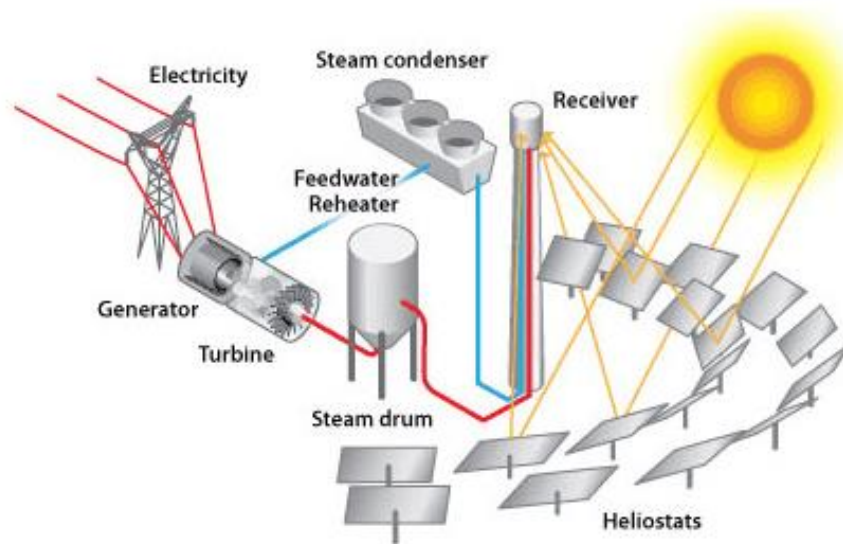


Figure 17. Schéma d'une tour à concentration utilisée pour la production d'électricité [20].

3.2. Systèmes à concentration linéaire

3.2.1. Cylindro-parabolique

Le système de capteur cylindro-parabolique est un ensemble de miroirs courbes alignés qui suivent la course du soleil (sur un seul axe) et concentrent les rayons du soleil sur un ensemble de tubes Dewars (tube à double enveloppe sous vide) (Fig. 18 et 19) contenant un fluide caloporteur (huile, huile de synthèse, eau/vapeur) et positionné à la focale des miroirs. Ce type d'installation qui est utilisé en production commerciale, à des températures optimales aux alentours de 290-550°C, est souvent hybride, nécessitant l'utilisation de combustible fossile la nuit (maximum autorisé de 27%). Le système de stockage utilisé consiste soit en deux cuves (Fig. 18) de stockage indirect (sels fondus à 380°C) et nécessite un échangeur de chaleur pour transférer la chaleur entre le fluide caloporteur (huile) et le matériau de stockage (sels fondus), ou de deux cuves de stockage direct (sels fondus à 550°C). Ce système présente la possibilité d'utiliser l'air pour le système de refroidissement. Ce type d'installation nécessite une grande surface au sol, avec la longueur des tubes qui est liée à la température souhaitée en sortie (Fig. 18). Cette technologie est la plus mature et représente 74% des centrales solaires thermodynamiques.

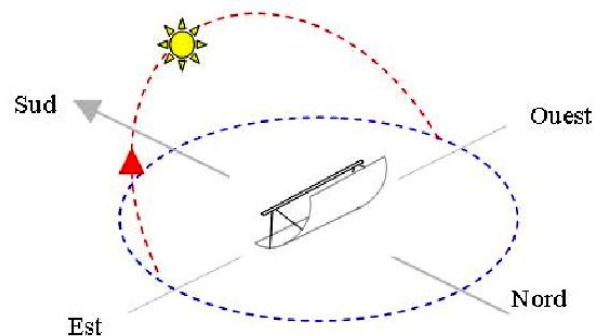


Figure 18. Concentrateur solaire cylindro-parabolique [21].

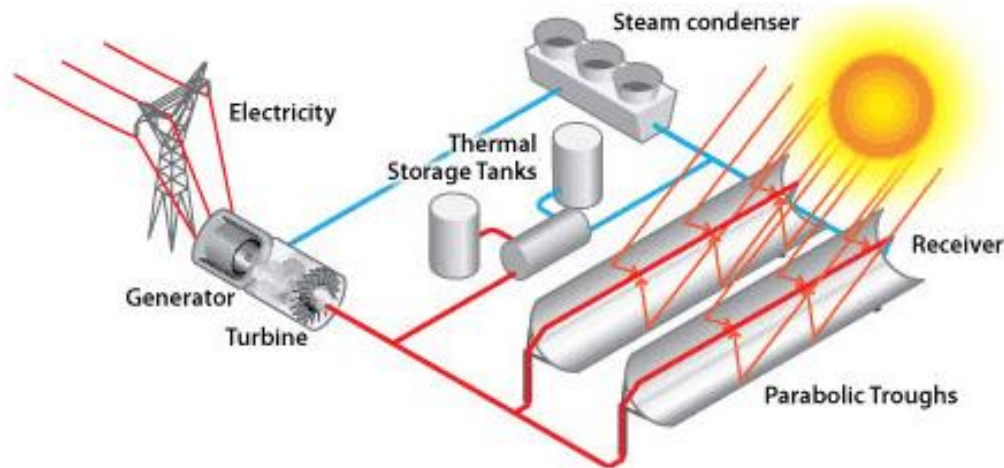


Figure 19. Schéma d'une installation solaire utilisant des cylindro-paraboliques pour la production d'électricité ^[20].

3.2.2. Collecteur linéaire de Fresnel

Le concentrateur à miroirs de Fresnel est semblable au cylindro-parabolique mais il utilise une succession de miroirs plans, légèrement courbes, qui sont orientés pour reproduire une forme parabolique et concentrer le rayonnement solaire à la place d'un miroir parabolique. Le concentrateur linéaire de Fresnel consiste en plusieurs miroirs plans (Fig. 20) qui concentrent les rayons du soleil sur un tube horizontal unique contenant un fluide caloporteur pour obtenir une température de fluide entre 250°C et 400°C. Comme pour les cylindro-paraboliques, ils ne se déplacent que selon un seul axe. Chaque miroir peut suivre la trajectoire du soleil pour en concentrer les rayons sur le tube absorbteur. Comparé au concentrateur cylindro-parabolique, le concentrateur linéaire de Fresnel est moins efficace, mais il possède des miroirs plats qui coutent moins cher en élaboration que des miroirs paraboliques, ce qui le rend plus abordable. Le concentrateur linéaire de Fresnel ne possède pas de système de stockage mais possède une chambre de stockage à court terme (< 10 min) de la vapeur pour la régulation du flux. L'utilisation de sels fondus avec ce système est théoriquement possible mais pas encore prouvée. L'utilisation de cette technologie représente 9% des centrales solaires thermodynamiques.

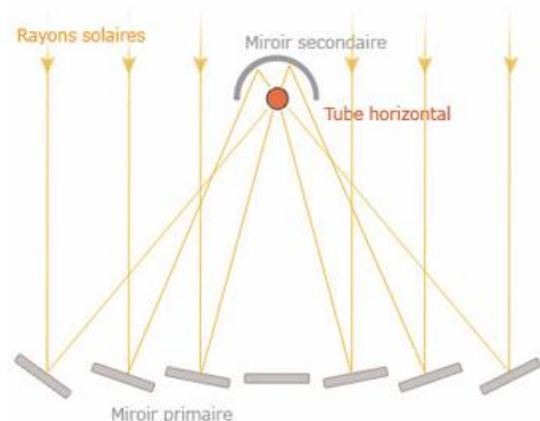


Figure 20. Installation solaire avec miroirs de Fresnel ^[22].

4. Les récepteurs

L'énergie concentrée par les concentrateurs est absorbée par un récepteur pour pouvoir ensuite être utilisée ou stockée. Il s'agit du composant d'une centrale solaire qui doit supporter les températures les plus élevées et qui est soumis à des régimes transitoires violents (variations d'ensoleillement). Plusieurs types de récepteurs existent ^[23-25], principalement utilisés dans les centrales à tour. Le tube Dewar du système cylindro-parabolique peut être considéré comme un récepteur car il en joue le rôle, même s'il est toutefois bien différent des récepteurs utilisés dans les centrales à tour.

4.1. Récepteur surfacique

Les récepteurs surfaciques absorbent le flux solaire non pas dans un volume mais sur une surface, puis la chaleur est transmise au reste du volume de l'absorbeur par conduction et enfin, elle est transférée au fluide de travail par convection. A cause des pertes, radiatives et convectives que subit un récepteur surfacique, il est préférable de placer l'absorbeur à l'intérieur d'une cavité (Fig. 21a). La cavité peut être constituée de canaux où circule le fluide, et peut servir au préchauffage du fluide de travail avant que l'absorbeur ne soit alimenté. Pour des récepteurs surfaciques pressurisés, un récepteur tubulaire est préféré (Fig. 21b), constitué d'un réseau de tubes formant une cavité ou tapissant une paroi. Cet ensemble de tubes est parcouru par un fluide et est soumis au flux solaire concentré.

Enfin, un récepteur surfacique plat absorbe le flux solaire sur une surface plane ou sur un ensemble de surfaces planes (modules) disposées au sein d'une cavité. La disposition des modules peut être élaborée selon des configurations différentes en fonction des échanges gaz-paroi à optimiser. Parmi les avantages des récepteurs surfaciques, on compte leur simplicité, l'absence de hublot, et la possibilité de pouvoir utiliser de nombreux fluides caloporteurs (air, eau, sels fondus, particules,...). Par contre, ils présentent d'importantes pertes thermiques par émission.

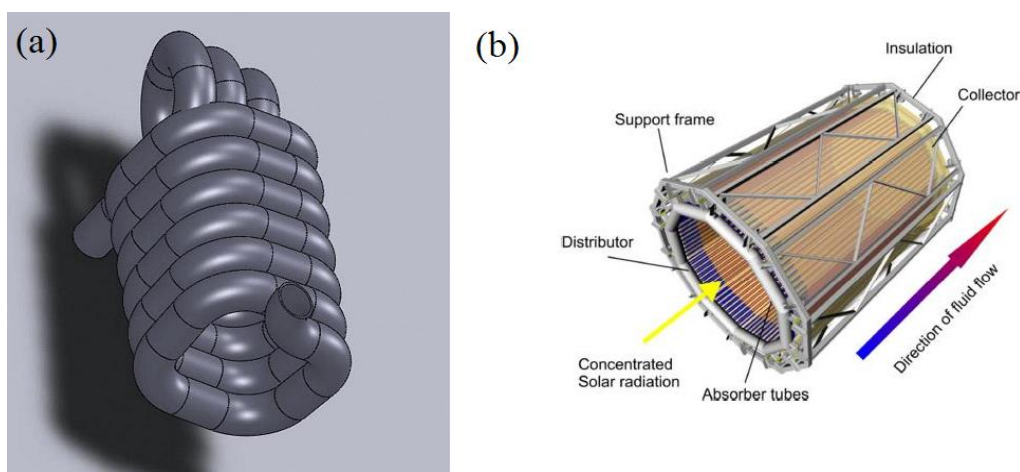


Figure 21. Concept (a) d'une cavité active rectangulaire ^[26], (b) concept d'un récepteur tubulaire à air ^[27].

4.2. Récepteur volumique

Les récepteurs volumiques (Fig. 22) absorbent l'énergie solaire concentrée dans leur volume, et contiennent des milieux poreux (structure mousse, fibres ou nid d'abeille ^[28-30]) métalliques ou céramiques (ex : SiC) laissant entrer le flux à l'intérieur du volume où circule le fluide. Les récepteurs volumiques peuvent, en théorie, fonctionner à des températures comprises entre 500 et 800°C environ, voire possiblement 1000°C selon les matériaux utilisés. Ces systèmes nécessitent des améliorations pour pallier aux problèmes de durée de vie des matériaux absorbeurs, d'instabilité de l'écoulement à l'intérieur du volume absorbeur, et pour en améliorer les performances thermiques ^[24-25, 32-33]. Ce type de récepteur nécessite souvent un hublot transparent en face avant afin de mettre le fluide caloporteur sous pression, sauf si on travaille à pression atmosphérique, et limiter les pertes de charge ^[31]. Dans le cas de récepteurs volumiques ouverts (à pression atmosphérique), il est nécessaire de soit procéder à un échange thermique avec un gaz sous pression, ce qui requiert un échangeur de chaleur supplémentaire pour que la chaleur de l'air à pression atmosphérique soit transmise au gaz sous pression qui alimente la turbine à gaz, soit procéder à la compression du fluide à haute température dans un système fermé qui peut ainsi alimenter directement la turbine, ce qui peut amener des contraintes supplémentaires ^[24, 34].

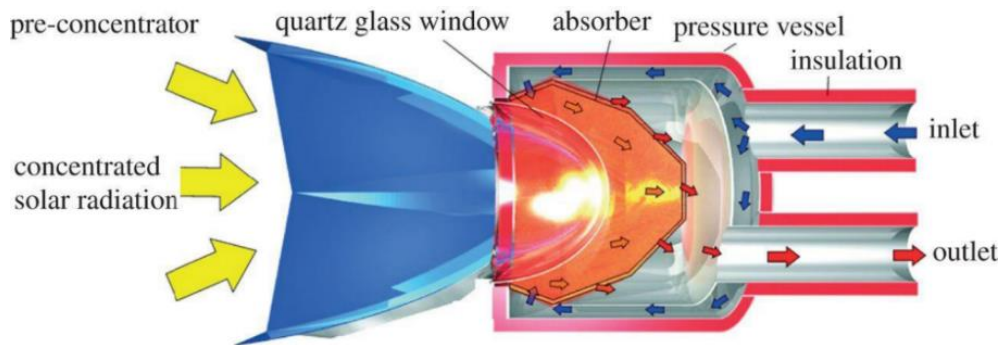


Figure 22. Concept d'un absorbeur volumique du rayonnement (air pressurisé) ^[34].

La conception d'absorbeurs volumétriques où l'air est aspiré et chauffé (700-800°C) est en développement (Fig. 23). Pour atteindre de plus hautes températures, un système utilisant de l'air pressurisé, soumis à de nouvelles contraintes dues à la pression ^[34], fait l'objet de recherches et développement. La compression rapide de l'air permet de libérer de la chaleur, d'après la loi des gaz parfaits, qui peut être utilisée pour préchauffer le gaz à pression atmosphérique entrant dans le système. Le gaz déjà préchauffé demande moins d'énergie pour atteindre plus facilement des températures plus élevées et une meilleure efficacité. La compression adiabatique est préférée pour limiter les pertes de chaleur et gagner en efficacité. Utiliser une compression efficace du gaz pour préchauffer ce dernier permet de remplacer l'utilisation de combustibles. La chauffe du gaz ainsi compressé permet d'augmenter la masse volumique du gaz et d'augmenter la production de la turbine.

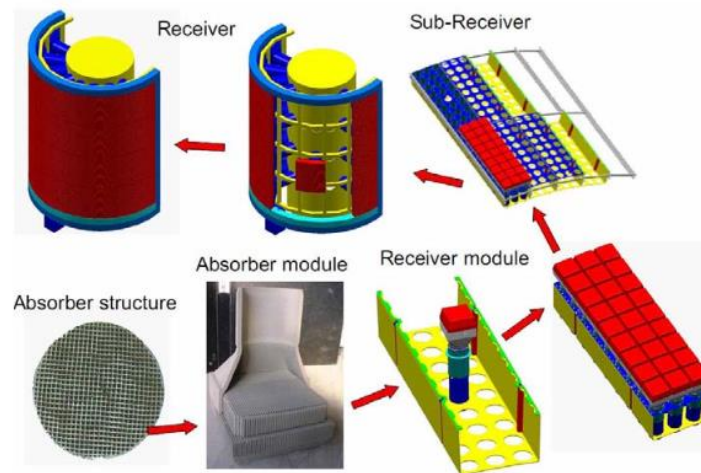


Figure 23. Schéma d'un absorbeur volumétrique pour un récepteur à air. HITRec (High Temperature air Receiver) développé par la DLR pour la centrale à tour de Jülich [15, 23, 35].

Quand on compare les absorbeurs surfaciques et volumiques, les absorbeurs volumiques présentent l'avantage, en plus des avantages cités dans le paragraphe précédent, de pouvoir utiliser un fluide caloporteur traversant directement un milieu poreux (Fig. 24). Si par exemple ce milieu poreux est recouvert d'un matériau pour le stockage thermique, alors le fluide caloporteur traverse directement le matériau et lui transmet sa chaleur. Tescari *et al.* (2014) ont par exemple étudié ce principe avec de la cordiérite en nid d'abeille chargée en oxyde de cobalt pour que ce dernier puisse stocker la chaleur du fluide caloporteur au travers de réactions redox réversibles [36].

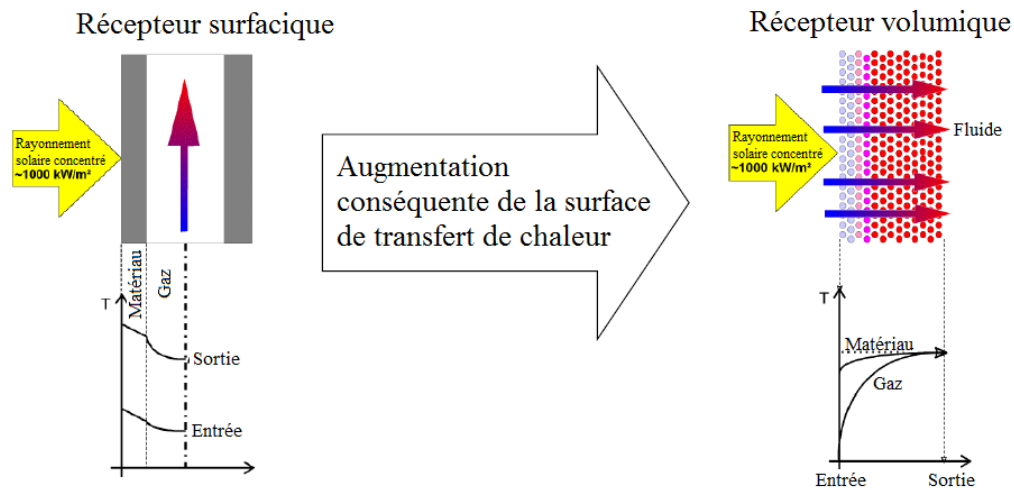


Figure 24. Comparaison du récepteur surfacique et du récepteur volumique [37].

4.3. Récepteur à particules

Le concept d'un récepteur à particules permet de limiter les pertes par émission, en utilisant un lit de particules (TaC, ZrB₂, SiC,...) irradié par le flux solaire concentré. L'absorption du flux se fait par les particules, dans le volume du lit. Le lit peut être rotatif, fluidisé ou tomber par gravité. Un hublot transparent en face avant est souvent nécessaire pour empêcher les particules de quitter le récepteur [31].

4.4. Le tube Dewar

Dans le cas d'une technologie cylindro-parabolique ou réflecteur linéaire de Fresnel, le tube contenant le fluide caloporteur fait directement office de récepteur, puisqu'il absorbe l'énergie solaire concentrée pour chauffer le fluide caloporteur qui le traverse. Il s'agit d'un tube métallique recouvert d'un revêtement améliorant sa capacité d'absorbeur, et placé sous vide à l'intérieur d'un autre tube en verre (Fig. 25). Le tube Dewar est nommé ainsi d'après le physicien et chimiste James Dewar, et utilise la technologie utilisée dans son invention (1892) : le « vase Dewar » ou « vase de Dewar ».

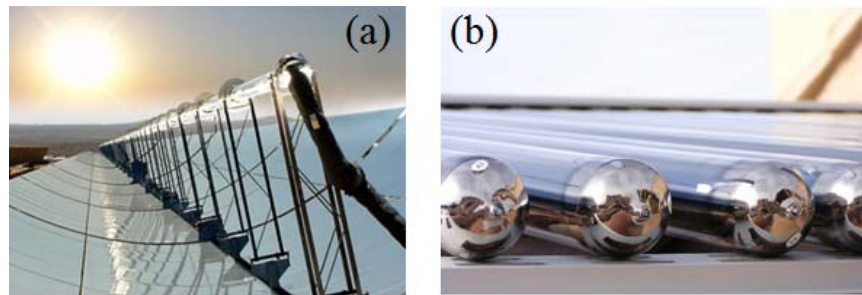


Figure 25. (a) Capteurs cylindro-paraboliques (tube Dewar au centre de la focale des miroirs) de la centrale Nevada Solar One ^[38], (b) tubes Dewar seuls.

5. Stockage thermique de l'énergie solaire concentrée

Le stockage de l'énergie solaire concentrée peut être mis en œuvre par trois voies connues :

- le stockage utilisant la chaleur sensible (SHS, sensible heat storage) de matériaux inertes,
- le stockage utilisant la chaleur latente (LHS, latent heat storage) des matériaux à changement de phase (MCP),
- le stockage thermochimique (TCES, thermochemical energy storage) utilisant l'enthalpie d'une réaction réversible.

Contrairement au stockage thermochimique, le stockage de l'énergie solaire par chaleur latente et sensible est un procédé thermophysique. Dans les centrales solaires thermodynamiques, les systèmes de stockage de l'énergie thermique peuvent être actifs ou passifs.

- Actif : le matériau de stockage circule dans la centrale. Ce type de stockage se divise lui-même en deux sous parties.
 - o Le stockage direct : le matériau de stockage circule dans le champ solaire ;
 - o Le stockage indirect : le matériau de stockage ne circule pas dans le champ solaire
- Passif : le matériau de stockage ne circule pas dans le procédé. L'énergie thermique lui est transférée par le fluide caloporteur via un échangeur de chaleur.

Chaque voie de stockage thermique de l'énergie solaire met en œuvre des systèmes variés et différents matériaux de stockage qui sont présentés ci-après (Fig. 26).

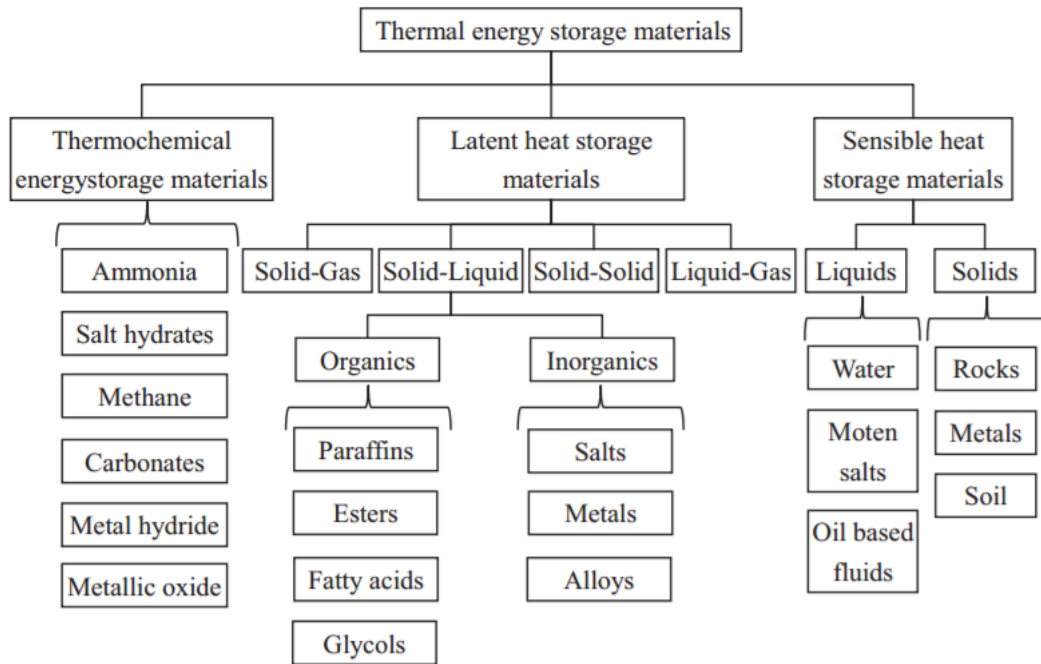


Figure 26. Schéma récapitulatif des trois voies du stockage thermique ^[39].

5.1. Le stockage utilisant la chaleur sensible

Le stockage par chaleur sensible utilise la chaleur sensible du matériau de stockage, ce qui implique que la température du moyen de stockage augmente avec la chaleur transférée. Ce type de stockage non isotherme accumule une quantité de chaleur dans le matériau proportionnelle à sa masse et à sa capacité calorifique (Eq. 4):

$$E_{\text{sensible}} = m \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (4)$$

Le stockage de l'énergie solaire utilisant la chaleur sensible repose généralement sur l'utilisation de liquides ou de matériaux solides inertes (Tableau 2). Les sels de nitrate fondu sont le matériau de stockage le plus utilisé dans ce type de stockage. Plusieurs mélanges ont été développés au cours des années, comptant parmi eux le plus utilisé nommé « sel solaire » et composé de 36 mol% KNO_3 et de 64 mol% NaNO_3 ^[40]. Le principal facteur limitant des sels de nitrate fondu est leur stabilité thermique. De plus, les parties métalliques du système peuvent être soumises à une oxydation accélérée à température élevée à cause des impuretés qui sont présentes dans les produits de combustion, quand la surface du métal est recouverte d'une fine couche de sel fondu en atmosphère oxydante ^[41].

5.1.1. Stockage actif direct

Dans le cas du stockage direct, le fluide caloporteur sert également au stockage de l'énergie (sels fondus, eau, huile, huile synthétique). Il est possible d'utiliser un champ solaire pour générer de la vapeur d'eau pour du stockage direct actif ^[42-44], ce système de stockage est utilisé dans l'industrie pour équilibrer la demande et la génération de vapeur. Les accumulateurs de vapeur sont

particulièrement adaptés à la génération de vapeur par voie solaire, fournissant une vapeur saturée à des pressions allant jusqu'à 100 bars (Fig. 27), profitant ainsi de la grande capacité de stockage volumétrique de l'eau liquide (jusqu'à 1,2 kWh/m³). Un accumulateur de vapeur peut aussi être chargé indirectement, nécessitant alors l'utilisation d'un fluide caloporteur, fonctionnant à basse pression, différent de l'eau. Par exemple, la centrale solaire PS10 à Séville (Espagne) utilise un cycle vapeur, avec un système de stockage composé de quatre cuves pouvant stocker jusqu'à 12 MWh_{th}, pour une durée d'une heure [42, 43]. La centrale solaire PS20, également située près de Séville, fut mise en service en 2009 et dispose d'un grand nombre d'améliorations par rapport à PS10, avec une puissance de 20 MW un récepteur à haute efficacité et un meilleur système de stockage de l'énergie thermique. La centrale solaire d'Ivanpah en fonctionnement depuis 2014 et située dans le désert de Mojave en Californie, a une capacité de 392 mégawatts (MW) et utilise 173500 héliostats, focalisant l'énergie solaire sur des générateurs de vapeur, situés sur trois tours solaires centrales.

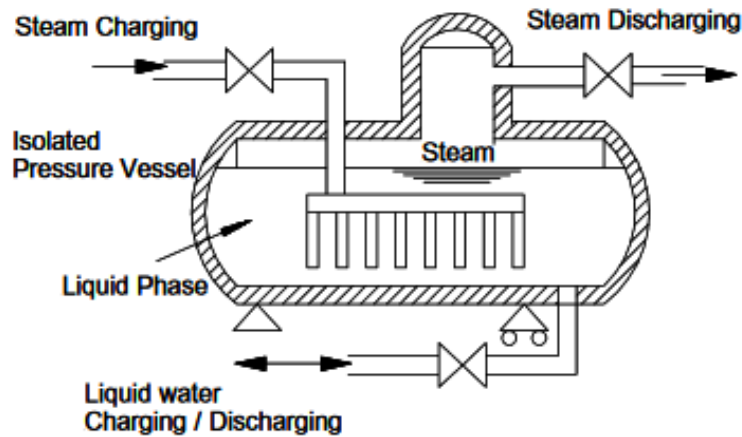


Figure 27. Schéma d'un accumulateur de vapeur [43].

Il existe également un système de stockage par voie sensible appelé thermocline [44-48] qui consiste en une cuve de stockage avec un gradient de température (300-400°C). La cuve est remplie de roches et de sable, traversée par un fluide caloporteur (huile). La cuve présente ainsi une couche chaude dans la partie supérieure, une couche froide dans la partie inférieure, et un gradient de température entre ces deux couches appelé thermocline (Fig. 28). Ce gradient dépend des propriétés du matériau de stockage, ainsi que des débits du fluide caloporteur qui circule dans la cuve. Par exemple, sur la mini centrale solaire pilote, utilisant la technologie cylindro-parabolique, installée au laboratoire PROMES-CNRS, la cuve de stockage thermocline est remplie de sphères d'alumine. Lors de la charge, une huile, le fluide caloporteur, est chauffée (300°C) et envoyée vers le haut de la cuve de stockage pour lui transférer sa chaleur. Lors de la décharge, de l'huile froide (220°C) est envoyée dans la cuve par le bas, permettant d'extraire l'huile chaude par le haut, qui sera ensuite envoyée dans un système de génération de vapeur. La thermocline fait encore l'objet de recherches car cette technologie nécessite des travaux d'amélioration et d'optimisation [46-49].

Tableau 2. Exemple des différents types de matériaux utilisés pour le stockage par chaleur sensible et latente, et de leurs propriétés physiques ^[40].

Storage Medium	Specific Heat (kJ/kg-K)	Latent or Reaction Heat (kJ/kg)	Density (kg/m ³)	Temperature Range (°C)		Gravimetric Storage Density (kJ/kg)
				Cold	Hot	
Sensible Energy Storage—Solids						
Concrete	0.9	–	2200	200	400	315
Sintered bauxite particles	1.1	–	2000	400	1000	385
NaCl	0.9	–	2160	200	500	315
Cast iron	0.6	–	7200	200	400	210
Cast steel	0.6	–	7800	200	700	210
Silica fire bricks	1	–	1820	200	700	350
Magnesia fire bricks	1.2	–	3000	200	1200	420
Graphite	1.9	–	1700	500	850	665
Aluminum oxide	1.3	–	4000	200	700	455
Slag	0.84	–	2700	200	700	294
Sensible Energy Storage—Liquids						
Nitrate salts (ex. KNO ₃ -0.46NaNO ₃)	1.6	–	1815	300	600	560
Therminol VP-1 [®]	2.5	–	750	300	400	875
Silicone oil	2.1	–	900	300	400	735
Carbonate salts	1.8	–	2100	450	850	630
Caloria HT-43 [®]	2.8	–	690	150	316	980
Sodium liquid metal	1.3	–	960	316	700	455
Na-0.79K metal eutectic	1.1	–	900	300	700	385
Hydroxide salts (ex. NaOH)	2.1	–	1700	350	1100	735
Latent Energy Storage						
Aluminum	1.2	397	2380	–	660	397
Aluminum alloys (ex. Al-0.13Si)	1.5	515	2250	–	579	515
Copper alloys (ex. Cu-0.29Si)	–	196	7090	–	803	196
Carbonate salts (ex. Li ₂ CO ₃)	–	607	2200	–	726	607
Nitrate salts (ex. KNO ₃ -0.46NaNO ₃)	1.5	100	1950	–	222	100
Bromide salts (ex. KBr)	0.53	215	2400	–	730	215
Chloride salts (ex. NaCl)	1.1	481	2170	–	801	481
Fluoride salts (ex. LiF)	2.4	1044	2200	–	842	1044
Lithium hydride	8.04	2582	790	–	683	2582
Hydroxide salts (ex. NaOH)	1.47	160	2070	–	320	160

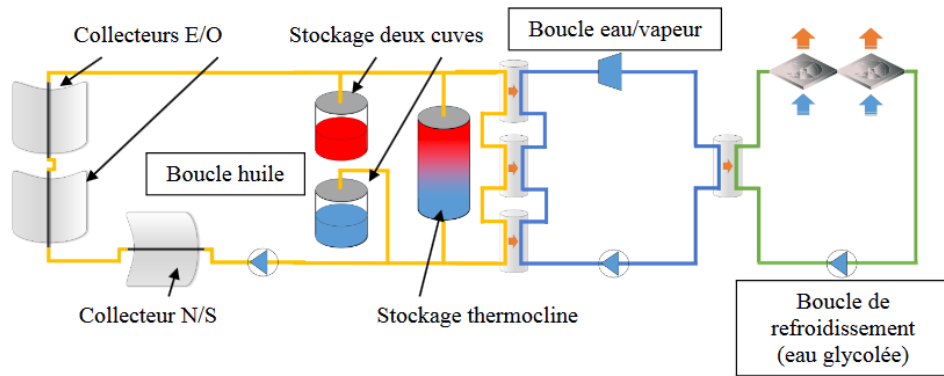


Figure 28. Schéma de l'installation cylindro-parabolique avec thermocline du laboratoire PROMES-CNRS [47].

En Californie, les neuf centrales solaires SEGS (Solar Energy Generating Systems), construites entre 1984 et 1991, utilisent un système direct à deux cuves permettant une capacité de stockage de 3h [43, 50]. Ce système utilise une huile minérale appelée Caloria, spécifiquement élaborée pour cette application, qui est stockée dans deux cuves, une froide et une chaude. Dans la cuve chaude, l'huile est stockée après avoir été chauffée par les concentrateurs solaires à 307°C, et dans la cuve froide l'huile est stockée à 240°C après avoir déchargé son énergie pour la génération d'électricité. En 1999, cette huile a pris feu et a détruit l'installation, poussant à l'utilisation actuelle d'huiles synthétiques. Ce type d'installation a l'avantage d'utiliser la même huile comme fluide caloporteur et pour le stockage. Hélas, cela est également un désavantage aux vues du coût que l'importante quantité d'huile nécessaire à remplir les cuves implique (Fig. 29). Jusqu'en 1988, Solar One produisait de l'électricité au moyen d'un cycle à vapeur, mais elle fut fermée à cause d'une efficacité de stockage de l'énergie trop faible. Solar One fut ensuite repensée et convertie en Solar Two en 1995. Solar Two (Dagget, Californie), utilisait des sels fondus pour le stockage thermique avec deux cuves de stockage (Fig. 29). Cette installation fut prévue pour fournir 3h de stockage en énergie, avec une température haute à 565°C, et une température basse à 290°C. La capacité totale de la centrale était de 105 MWh_{th}. Les huiles étant hautement inflammables, et les huiles synthétiques représentant un coût considérable, Solar Two choisit les sels fondus comme moyen de stockage en utilisant un mélange de 60% de nitrate de sodium (NaNO₃) et 40% de nitrate de potassium (KNO₃). L'activité de Solar Two a été arrêtée en 1999 et l'installation a été démolie en 2009.



Figure 29. Exemple de cuve de stockage. Ici, deux cuves de stockage de sels fondus [50].

À Séville, Solar Tres (Gemasolar) a basé sa technologie sur Solar One et Solar Two pour devenir une centrale solaire commerciale inaugurée en 2011, pour la production d'électricité. Utilisant également deux cuves de sels fondus (NaNO_3 , KNO_3), la centrale peut stocker 600 MWh et permet 15h de stockage ^[43, 51], à des températures comprises entre 288°C et 565°C. Crescent Dunes (Tonopah, Nevada) est une centrale à tour plus récente, à usage commercial, possédant également un système de stockage basé sur les sels fondus. La centrale a été lancée fin 2015 et possède une capacité de stockage de 10h. La centrale solaire Noor I (Ouarzazate, Maroc), dotée d'une capacité de stockage de 3h basée sur les sels fondus, fut mise en service au début de l'année 2016 et concentre l'énergie au moyen de cylindro-paraboliques. Les travaux des centrales Noor II, III et IV sont en cours, et Noor III utilisera la technologie thermo-solaire avec tour, offrant une capacité de stockage de 8h. La centrale à tour Atacama-1 (Désert d'Atacama, Chili) doit être mise en service courant 2017 et démontrer une capacité de stockage de 18h utilisant également les sels fondus ^[52].

5.1.2. Stockage actif indirect

Dans le cas du stockage indirect, l'énergie est transférée du fluide caloporteur, une huile de synthèse, au matériau de stockage, ex. les sels fondus, au moyen d'un échangeur de chaleur.

Andasol I est une centrale solaire basée sur la technologie cylindro-parabolique, en Andalousie (Espagne). Le fluide caloporteur utilisé est de la vapeur d'eau chauffée à sa température supercritique, qui transfère sa chaleur via un échangeur de chaleur aux sels fondus (NaNO_3 , KNO_3) stockés dans deux cuves, une chaude à 384°C, une froide à 291°C ^[43, 50, 53]. La capacité de stockage d'Andasol I est d'environ 1010 MWh_{th}, ce qui équivaut à 7,5h de production d'électricité.

Les systèmes de stockage par chaleur sensible sont utilisés avec les cylindro-paraboliques et les tours à concentration, et ils sont actuellement les seuls systèmes commercialisés. Néanmoins, un des inconvénients accompagnant le stockage par chaleur sensible est qu'il nécessite de grandes quantités de matériau de stockage, ce qui peut devenir très coûteux lorsque le système est porté à grande échelle. Le prix d'un stockage par chaleur sensible peut être réduit en utilisant une configuration de stockage hybride (thermocline) utilisant des phases liquides mais aussi solides pour le stockage.

5.1.3. Stockage passif

Le stockage thermique par utilisation d'un solide (béton) a été étudié à la Plataforma Solar d'Almería (PSA) (2003) par la DLR (Deutsches Zentrum für Luft - und Raumfahrt) ^[54-57] pour des températures de stockage aux environs de 325°C. Le but de ce projet était de développer un matériau de stockage par voie sensible efficace et peu coûteux. Les matériaux de stockage sont conditionnés sous forme de lit granulaire ou matriciel fixe et l'échange de chaleur est réalisé par un fluide caloporteur qui transfère sa chaleur via un échangeur de chaleur ou qui traverse directement le matériau de stockage poreux.

Lorsque le fluide caloporteur est un gaz, comme sa capacité calorifique est faible comparé au matériau de stockage, sa contribution au stockage est négligeable. Lorsque le fluide caloporteur est un liquide, sa contribution au stockage n'est pas négligeable et le système est appelé dual. Le béton est le matériau solide le plus utilisé, car il présente des propriétés de résistance mécanique élevée, un faible coût, il est abondant et facile à utiliser, et surtout sa capacité calorifique est élevée ^[54-58].

Il existe d'autres matériaux qui peuvent être considérés comme les roches, le sable ou encore les matériaux réfractaires comme la silice ou l'alumine [25, 54-58]. Une technologie utilisant l'intégration de gazéification de la biomasse à un système avec turbine à gaz est étudiée pour le stockage de l'énergie solaire (Fig. 30). La biomasse séchée est transformée en gaz combustible permettant d'alimenter la turbine à gaz. Une technique de stockage de l'énergie basée sur le retraitement de déchets amiantés (résidus de la fabrication d'acier, de cendres volantes) sous la forme d'une poudre noire métallique est développée. Cette poudre possède des propriétés similaires à celles des fluides caloporteurs et des propriétés thermophysiques proches des liquides, mais elle ne présente pas de transition de phase, solide-liquide, et peut rester stable à hautes températures.

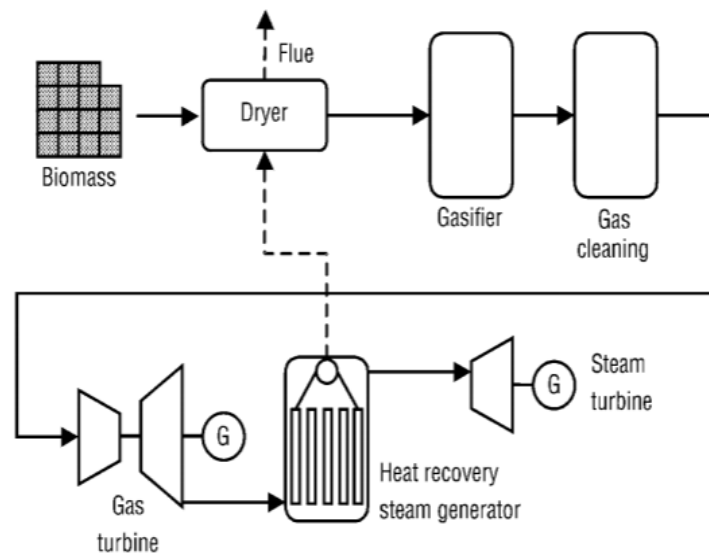


Figure 30. Schéma d'un cycle avec turbine à gaz intégrant la gazéification de biomasse [59].

5.2. Le stockage utilisant la chaleur latente

Le stockage de l'énergie solaire utilisant la chaleur latente se sert de la chaleur latente des matériaux à changement de phase (MCP) (Tableau 3) et se concentre principalement sur les transitions de phase solide-liquide, en partie dû aux difficultés supplémentaires qu'apporte le stockage de gaz avec les transitions de phase liquide-gaz. Lors de la transition de phase, le matériau absorbe ou libère une quantité de chaleur liée à la transformation appelée enthalpie de changement d'état (ΔH), aussi appelée chaleur latente, rapportée à la quantité de matière mise en jeu. L'énergie stockée et restituée dépend ainsi de la masse du matériau et s'exprime selon (Eq. 5) :

$$E_{\text{latent}} = m \cdot \Delta H_{\text{S-L}} \text{ ou } \Delta H_{\text{L-G}} \quad (5)$$

Lors de la chauffe, le matériau accumule d'abord une quantité d'énergie sensible lui permettant d'atteindre sa température de changement de phase, lors de laquelle la chaleur ne sert plus à augmenter la température du matériau mais sert à fournir l'énergie nécessaire au changement de phase. A ce moment-là, le système est isotherme et stocke l'énergie thermique lors de la réaction. Cela signifie qu'en stockant la chaleur latente, on stocke également une partie de chaleur sensible.

La quantité totale de chaleur (Q) stockée peut être définie comme suit, par exemple pour un changement de phase solide-liquide (Eq. 6) :

$$Q = \int_{T_{\text{initiale}}}^{T_{\text{fusion}}} m c_{p,S} dT + m \Delta H_{S-L} + \int_{T_{\text{fusion}}}^{T_{\text{finale}}} m c_{p,L} dT \quad (6)$$

Le stockage thermique par transition de phase est en développement, à l'échelle pilote, et n'est pas encore commercialisé. Des études ont été menées sur le développement de stockage, pour cylindro-parabolique et tour à concentration, utilisant des sels de nitrate et de carbonate. Pour le Dish-Stirling, le développement de sels de fluorure, et de chlorures, et hybrides est en cours de développement. D'autres matériaux métalliques à changement de phase, et qui peuvent être utilisés pour travailler à plus haute température, tels que les alliages d'aluminium-silicium (87,8Al-12,2Si ; 80Al-20Si ; 70Al-30Si ; 60Al-40Si ; 45Al-40Si-15Fe et 17Al-53Si-30Ni ^[60]) ou encore par exemple l'alliage Al-34%Mg-6%Zn étudié par Sun *et al.* (2006) ^[61]. La transition solide-solide est la plus simple à mettre en œuvre compte tenu du fait qu'elle n'implique pas d'expansion volumique, limitant les risques de fuite ou de surpression, du fait que la transformation se fait au niveau de la maille du composé. Cette transformation met en jeu une chaleur latente comparable à celle des transitions de phase solide-liquide. Quelques exemples des matériaux à changement de phase solide-solide sont par exemple des polymères de polyuréthanes ^[62-63]. Cependant, peu de matériaux à changement de phase solide-solide respectant les conditions nécessaires au stockage thermique ont été identifiés, présentant souvent une chaleur latente plus faible que leurs homologues à changement de phase solide-liquide, ou n'étant parfois pas stables thermiquement. Les transformations liquide-gaz sont les plus attractives avec leur chaleur latente élevée, mais présentent des risques liés au changement de volume conséquent associé à l'évaporation du liquide et ne sont donc pas utilisées pour le stockage. Enfin, les matériaux à changement de phase solide-liquide présentent un bon équilibre entre capacité de stockage et sécurité. La chaleur latente de fusion est plus faible que celle pour l'évaporation, mais un changement de phase solide-liquide limite l'expansion volumique et l'augmentation de pression qui sont problématiques.

En 2007, le concept CLHS (Cascade Latent Heat Storage) est réétudié ^[43, 64-65] montrant la supériorité du modèle par rapport à un système de stockage par chaleur latente classique. Le concept du CLHS est d'utiliser une succession de matériaux à changement de phase (Fig. 31) pour profiter au maximum de la montée en température, en enchaînant plusieurs paliers de transformation. Ce système a été élaboré pour des centrales solaires fonctionnant avec des cylindro-paraboliques, mais en adaptant les MCP utilisés, il serait possible de l'adapter pour des centrales à tour. Comparé au système LHS classique, le CLHS permet d'obtenir la même capacité de stockage en utilisant une quantité plus faible de sels fondus qu'une installation à deux cuves. Toutefois, si la faisabilité du système a été démontrée, sa complexité n'a pas permis son développement.

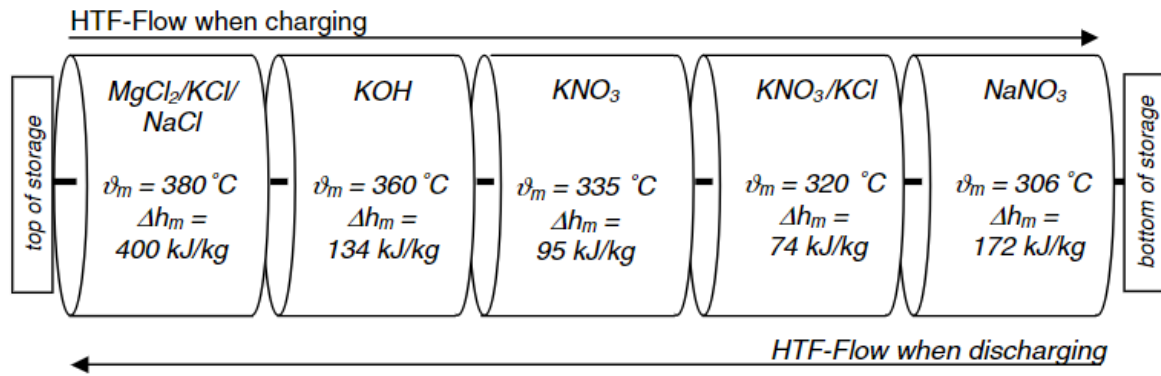


Figure 31. Concept de système CLHS proposé par Dinter et al (1991) ^[65-66].

5.3. Le stockage thermo-chimique

Le stockage chimique de la chaleur rassemble plusieurs voies possibles (Fig. 32). Le stockage thermo-chimique est séparé par Bales *et al.* (2008) ^[67] en procédés de sorption d'une part, et en réactions thermo-chimiques d'autre part.

La sorption peut être définie comme un phénomène de fixation ou de capture d'un gaz ou vapeur par une substance à l'état condensé (solide ou liquide) appelé sorbant. Le phénomène de sorption peut être thermo-physique ou thermo-chimique. Le terme sorption est un terme général comprenant l'adsorption et l'absorption (Fig. 33). L'absorption est définie comme un phénomène dans lequel un liquide ou un gaz pénètre un solide ou un liquide, mais considérant les applications pour le stockage, ce terme fait souvent référence à l'absorption d'un gaz par un liquide. De la même manière, l'adsorption désigne généralement un phénomène de liaison d'un gaz sur la surface d'un solide ou d'un matériau poreux, alors qu'une définition plus générale réfère à la fixation d'un gaz ou d'un liquide à la surface d'une autre substance. L'adsorption est séparée en deux types : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption ou réaction chimique solide-gaz). Les procédés de chimisorption offrent des chaleurs de sorption plus élevées que la physisorption mais peuvent être irréversibles ^[67-68].

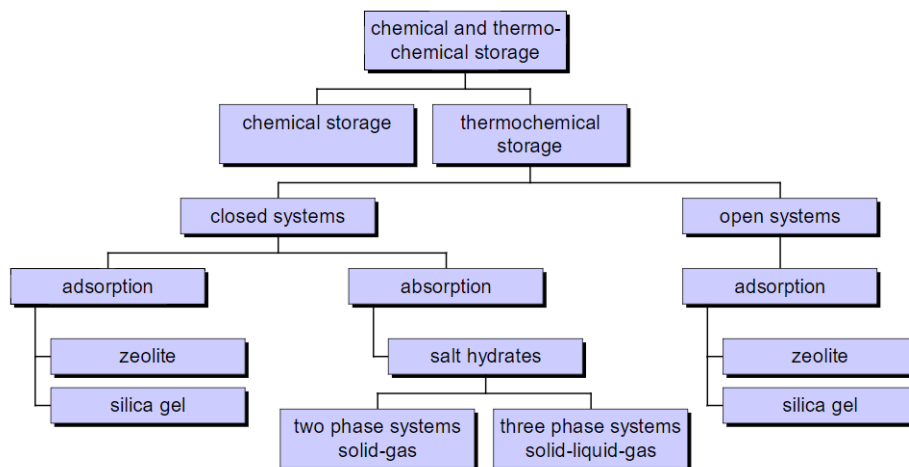


Figure 32. Classification des procédés chimiques et thermo-chimiques pour le stockage de la chaleur ^[68-70].

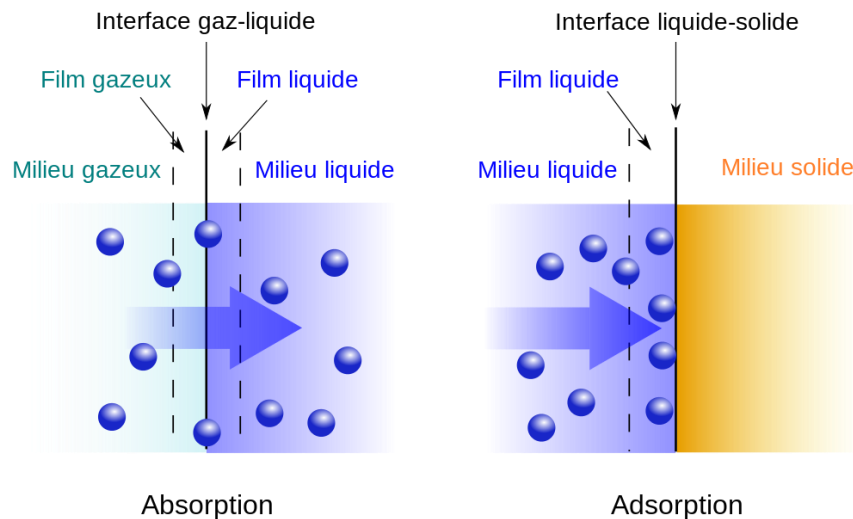


Figure 33. Différence entre absorption et adsorption ^[69].

Les procédés de sorption peuvent être utilisés en circuits ouverts ou fermés. Dans les systèmes ouverts, qui fonctionnent à pression atmosphérique, le fluide de travail est renvoyé dans l'environnement, ce qui signifie que seule l'eau (vapeur) peut être utilisée pour ces systèmes. En revanche, les matériaux isolés et les fluides circulant dans des circuits fermés caractérisent les systèmes fermés. Les systèmes fermés permettent d'atteindre de plus hautes températures que les systèmes ouverts. Toutefois, la régénération des systèmes fermés nécessite généralement un niveau plus élevé de température que les systèmes ouverts. Dans des systèmes fermés qui fonctionnent sous vide, la présence de gaz non condensable peut réduire fortement la performance du système ^[68].

La réaction thermochimique utilise de la chaleur pour déclencher une réaction chimique endothermique réversible. L'énergie ainsi stockée peut être libérée en utilisant la réaction inverse, exothermique, nécessitant parfois l'utilisation d'un catalyseur.

Le stockage thermochimique emmagasine l'énergie sous forme de liaisons chimiques lors de réactions réversibles, par exemple solide-gaz. L'avantage des réactions solide-gaz sont les taux de réaction élevés, la possibilité d'utilisation de dispositifs compacts et les temps de réaction très courts dans certains cas. Un cycle thermochimique de stockage utilise la chaleur produite dans un récepteur solaire, lorsqu'il est en activité pendant les heures d'ensoleillement, pour activer une réaction chimique endothermique qui se doit d'être totalement réversible, permettant ainsi une restitution totale de l'énergie thermique via la réaction inverse, exothermique, durant les heures non ensoleillées (Fig. 34).

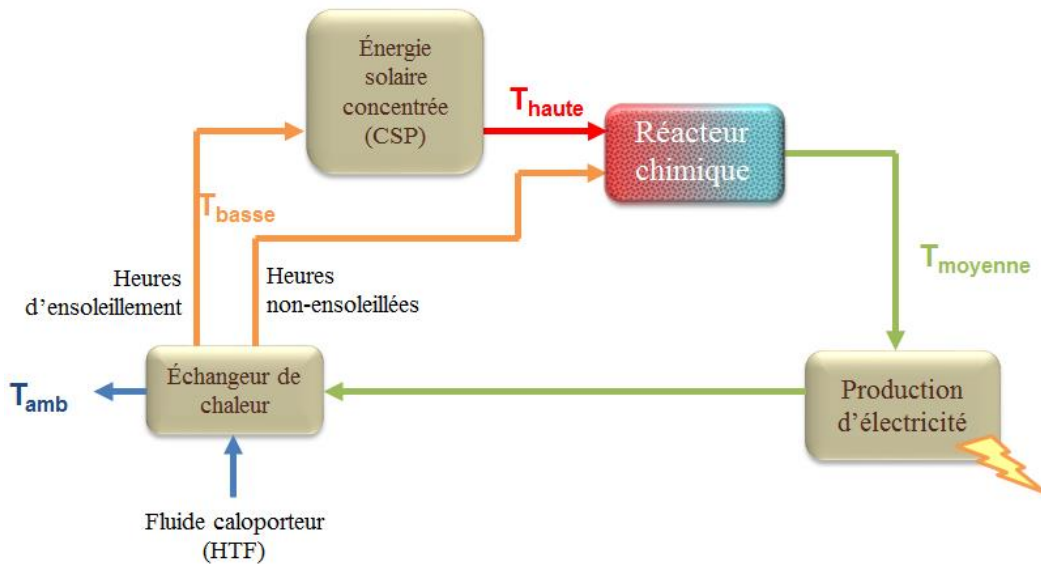


Figure 34. Stockage de l'énergie solaire par voie thermochimique.

Le stockage de l'énergie sous forme de liaisons chimiques présente l'avantage de pouvoir stocker l'énergie sur de longues périodes, sans pertes. Ce système est propice au stockage inter-saisonnier. Toutefois, un désavantage du stockage thermochimique est la perte d'énergie sensible nécessaire pour combler la différence de température existant entre l'étape de stockage (charge) et l'étape de libération de l'énergie (décharge). Le stockage thermochimique est le moins avancé parmi les trois systèmes de stockage thermique de l'énergie solaire existant, étant toujours à l'échelle de développement en laboratoire. Ce type de stockage pourrait être couplé à une centrale à tour ^[15, 35], à un Dish parabolique ^[40], ou à des cylindro-paraboliques ^[56].

Le principe des cycles thermochimiques a été proposé pour la première fois par Funk et Reinstorm ^[71] en 1966 dans le cadre de la production d'hydrogène par dissociation de l'eau, et il peut être appliqué au stockage thermochimique de la chaleur. Les cycles thermochimiques sont nommés ainsi car leurs réactifs sont régénérés et réutilisés. Lors de la charge, un composé $A(s)$ est chauffé par la chaleur produite dans un récepteur solaire et se décompose pour former les produits $B(s)$ et $C(g)$ lors d'une réaction endothermique (Fig. 35).

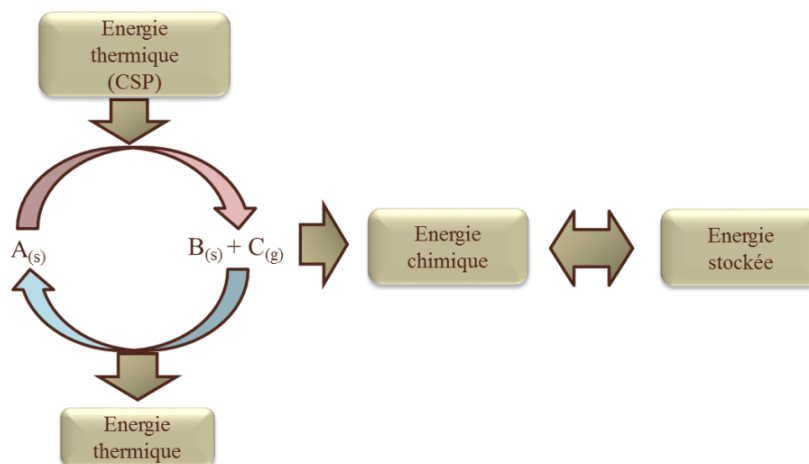


Figure 35. Cycle de stockage de chaleur par voie thermochimique.

L'énergie thermique est stockée dans le produit B(s) sous forme d'énergie chimique (liaisons chimiques). La somme des énergies sensibles des matériaux et de la chaleur libérée par la réaction inverse (réaction exothermique) représente la quantité d'énergie (E) qui peut être stockée dans une réaction chimique du type $A_{(s)} + \Delta H_r \rightleftharpoons B_{(s)} + C_{(g)}$, selon la relation (Eq.7) :

$$E = \sum_{i=1}^N \int_{T_i}^{T_f} m_i \cdot C_{p_i} \cdot dT + n \cdot \Delta H_r \quad (7)$$

avec E la quantité d'énergie stockée (J), C_p la capacité calorifique à pression constante ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$), n le nombre de moles de réactif (mol), et ΔH_r l'enthalpie de la réaction ($J \cdot mol^{-1}$).

Le produit B(s) peut être isolé séparément du gaz C(g) de sorte qu'il soit possible de le stocker indéfiniment en tant que solide stable avec un minimum d'effet sur l'environnement. De façon très avantageuse, le solide B(s) peut être refroidi et stocké à température ambiante, ce qui réduit les problèmes de réservoirs de stockage avec, notamment, pas de préoccupation à avoir concernant l'isolation du produit (pas de pertes thermiques si stockage à température ambiante), la présence de fluides corrosifs ou de problèmes liés au stockage de matériaux à haute température. Lors de la décharge, le produit B(s) est remis en présence du gaz C(g) à plus basse température pour libérer l'énergie stockée durant une réaction exothermique. La réversibilité des réactions peut être utilisée pour le transport de l'énergie thermique. Le transport de la chaleur est actuellement basé majoritairement sur le transport sous forme de chaleur sensible ou de chaleur latente (en développement). Ce type de transport est néanmoins limité en termes de distance en raison de pertes thermiques (5-10 km maximum). Avec le stockage thermochimique utilisant des réactions solide-gaz réversibles, les produits peuvent être stockés à température ambiante suite à la réaction endothermique du matériau, transportés sur de longues distances sans pertes thermiques, et l'énergie peut être ensuite récupérée en utilisant la réaction exothermique du matériau. Il est aussi important de préciser qu'avec l'utilisation du stockage thermochimique de la chaleur, le fluide caloporteur peut également faire partie des réactifs (par exemple, l'air pour les oxydes).

Les types de matériaux utilisés pour le stockage thermochimique varient grandement ^[25, 72] et plusieurs exemples de familles de réactions sont présentés (Tableau 3 à 6). Toutefois, seulement une partie d'entre eux sera considérée pour cette étude, principalement à cause de leur température de réaction trop basse ou trop élevée pour le type d'application recherché, et de problème de corrosion ou de toxicité déjà connus.

Tableau 3. Réactions à base de sulfures, sels d'ammonium et composés organiques ^[72]. Les groupes représentent des réactions I : gaz-gaz ; II : liquide-gaz ; III : solide-gaz.

Reactions	Enthalpy change ΔH (kJ/mol)	Turning temperature T^* (K)	Group
$2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	59	468	I
$\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	98.94	1040	I
$\text{NH}_4\text{F}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HF}(\text{g})$	149.3	499	III
$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$	176	618	III
$\text{NH}_4\text{Br}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HBr}(\text{g})$	188	677	III
$\text{NH}_4\text{I}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HI}(\text{g})$	182	649	III
$\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g})$	337	740	II
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$	90.18	420	I
$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	205	961	I
$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	247	959	I
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	138	1136	I
$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	205	568	I
$\text{C}_7\text{H}_{14}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_8(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	205	549	I

Tableau 4. Réactions à base d'oxydes métalliques et de peroxydes ^[72]. Le groupe III représente des réactions solide-gaz.

Reactions	Enthalpy change ΔH (kJ/mol)	Turning temperature T^* (K)	Group
$\text{BaO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaO}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	80.9	1011	III
$\text{PbO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{PbO}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	55.1	565	III
$2\text{CuO}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	143.1	1298	III
$\text{MnO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{MnO}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	133.9	1226	III
$\text{Li}_2\text{O}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	38.4	460	III
$\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	99.6	1200	III
$\text{SrO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{SrO}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	48.1	416	III
$\text{MgO}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	752	3360	III
$\text{CaO}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	828	3800	III
$\text{SrO}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	755	3550	III
$\text{BaO}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	729	3600	III
$\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Li}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	906	2650	III
$\text{Na}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Na}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	634	1880	III
$\text{K}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{K}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	544	1652	III
$\text{Rb}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Rb}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	502	1494	III
$\text{Cs}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Cs}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	481	1432	III

Tableau 5. Réactions à base de carbonates et d'hydroxydes ^[72]. Le groupe III représente des réactions solide-gaz.

Reactions	Enthalpy change ΔH (kJ/mol)	Turning temperature T^* (K)	Group
$ZnCO_3(s) \rightleftharpoons ZnO(s) + CO_2(g)$	67	406	III
$MgCO_3(s) \rightleftharpoons MgO(s) + CO_2(g)$	125	670	III
$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$	176	1110	III
$SrCO_3(s) \rightleftharpoons SrO(s) + CO_2(g)$	234	1381	III
$BaCO_3(s) \rightleftharpoons BaO(s) + CO_2(g)$	269	1570	III
$Li_2CO_3(s) \rightleftharpoons Li_2O(s) + CO_2(g)$	224	1390	III
$Na_2CO_3(s) \rightleftharpoons Na_2O(s) + CO_2(g)$	322	2710	III
$K_2CO_3(s) \rightleftharpoons K_2O(s) + CO_2(g)$	394	2585	III
$Rb_2CO_3(s) \rightleftharpoons Rb_2O(s) + CO_2(g)$	405	2634	III
$Cs_2CO_3(s) \rightleftharpoons Cs_2O(s) + CO_2(g)$	408	2655	III
$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons MgO(s) + H_2O(g)$	84	531	III
$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons CaO(s) + H_2O(g)$	109	752	III
$Sr(OH)_2(s) \rightleftharpoons SrO(s) + H_2O(g)$	126	852	III

Tableau 6. Matériaux pour le stockage thermochimique par sorption ^[72]. Les groupes représentent des réactions de chimisorption utilisant IV : des sels d'ammoniac solide-gaz ; V : des hydrures métalliques.

Reactions	Enthalpy change ΔH (kJ/ mol)	Turning temperature T^* (K)	Group
$CaCl_2 \cdot 8NH_3(s) \rightleftharpoons CaCl_2 \cdot 4NH_3(s) + 4NH_3(g)$	41.0	305	IV
$NH_4Cl \cdot 3NH_3(l) \rightleftharpoons NH_4Cl(s) + 3NH_3(g)$	29.4	320	IV
$MnCl_2 \cdot 6NH_3(s) \rightleftharpoons MnCl_2 \cdot 2NH_3(s) + 4NH_3(g)$	47.4	364	IV
$MgCl_2 \cdot 6NH_3(s) \rightleftharpoons MgCl_2 \cdot 2NH_3(s) + 4NH_3(g)$	55.7	408	IV
$LiH(s) \rightleftharpoons Li(s) + 1/2H_2(g)$	88	1220	V
$NaH(s) \rightleftharpoons Na(s) + 1/2H_2(g)$	88	735	V

5.4. Comparaison des trois voies de stockage thermique

Contrairement au stockage de la chaleur sensible et latente, le stockage thermochimique est encore en développement en laboratoire. Toutefois, le stockage par voie thermochimique démontre des avantages spécifiques par rapport aux deux voies précédentes ^[7, 73-76] (Tableau 7).

Tableau 7. Comparaison des voies de stockage en CSP [7, 73-76].

Type de stockage	SHS	LHS	TCES
Densité d'énergie gravimétrique	~ 0,02-0,03 kWh.kg ⁻¹ de matériau	~0,05-0,1 kWh.kg ⁻¹ de matériau	~ 0,5-1 kWh.kg ⁻¹ de réactif
Densité d'énergie volumétrique	~ 50 kWh.m ⁻³ de matériau	~ 100 kWh.m ⁻³ de matériau	~ 500 kWh.m ⁻³ de réactif
Stade de développement	Industriel	Pilote	Laboratoire
Temps de stockage	Limité (Pertes thermiques)	Limité (Pertes thermiques)	Théoriquement illimité
Transport	Distances courtes	Distances courtes	Distances théoriquement illimitées
Technologie	Simple	Moyenne	Complexe
Désavantages	Importantes pertes thermiques au cours du temps. Grande quantité de matériau nécessaire	Importantes pertes thermiques au cours du temps. Matériaux corrosifs. Faible conductivité de la chaleur	Coût d'investissement élevé. Techniquement complexe

5.5. Conclusion : Avantages du stockage thermochimique

Le stockage de chaleur par voie thermochimique est le seul système de stockage parmi les trois voies disponibles à n'être développé qu'à l'échelle du laboratoire, comparé aux LHS et SHS, et nécessite des recherches approfondies pour continuer à se développer. Cette voie présente des avantages pour le stockage thermique qui peut se faire à plus hautes températures et sur de plus longues durées, sans pertes thermiques. Le stockage thermochimique permet également d'atteindre des densités d'énergie de stockage plus élevées grâce à de plus hautes enthalpies de réaction, d'être plus facilement adaptable pour des applications à grande échelle, et également de permettre des durées de stockage plus élevées sous forme de liaisons chimiques ainsi que le transport sur de longues distances à température ambiante. De plus, les réactions exothermiques libèrent la chaleur emmagasinée à température constante et permettent ainsi une uniformité dans la génération d'électricité au travers de procédés industriels qui, combinés avec le stockage de l'énergie solaire, pourraient fournir de l'énergie de façon continue. Un cycle thermochimique peut ainsi être sélectionné pour correspondre à la température de fonctionnement des turbines. Les domaines d'application des cycles thermochimiques sont variés, comme par exemple la production de fuels renouvelables grâce à la dissociation de l'eau ou du CO₂ pour produire de l'hydrogène ou du syngaz ^[77], ainsi que le stockage de l'énergie thermique lorsque l'exploitation de l'effet thermique des réactions est préféré à la production de fuel. Pour développer des centrales solaires thermodynamiques utilisant le stockage solaire thermochimique efficacement, le système doit être développé et adapté à plusieurs niveaux : le concentrateur fixant le niveau de température, le récepteur, le fluide caloporteur, et bien sûr le matériau de stockage. Cette étude se concentre sur le choix, l'étude et le développement du matériau de stockage thermochimique à partir de réactions solide-gaz. La nature des fluides caloporteurs mis en jeu dépend de la nature des matériaux pour le stockage thermochimique. La sélection des systèmes thermochimiques adaptés au stockage de l'énergie dans les centrales solaires à haute température est donc l'objectif du chapitre suivant.

6. Références

- [1] NASA Earth Energy Budget.
<<https://earthobservatory.nasa.gov/Features/EnergyBalance/page4.php>>
- [2] Carte de la répartition du DNI mondial produit par la DLR sur les données de la NASA.
<<http://www.dlr.de/tt/Portaldata/41/Resourcen/dokumente/institut/system/projects/reaccess/ssssss60.jpg>>
- [3] Solar Radiation Spectrum <https://en.wikipedia.org/wiki/Solar_irradiance>.
- [4] Ferriere A., « *Overview of solar receiver design* ». SFERA II, Summer School (2014), Odeillo, France.
- [5] Hoffmann J-F. *Stockage thermique pour centrale solaire thermodynamique à concentration mettant en œuvre des matériaux naturels ou recyclés*. Thèse en énergétique et génie des procédés, sous la direction de V. Goetz et de X. Py. Université de Perpignan via Domitia (2015).
- [6] Schéma de centrales solaire pour la production d'électricité.
<http://www.greenrhinoenergy.com/solar/technologies/cst_systems.php>
- [7] Spellin J., Laumert B., Fransson T. *Optimal gas-turbine design for hybrid solar power plant operation*. J. Eng. Gas Turbine Power. **134(9)** (2012), 9 p.
- [8] ETH (Zürich). KTI Project ALSTOM – Solar driven gas turbine.
<<http://www.prec.ethz.ch/research/solar-power/solargasturbine.html>>
- [9] Kongtragool B., Wongwises S. *A review of solar-powered Stirling engines and low temperature differential Stirling engines*. Renew. & Sus. Energy Rev. **7** (2003), p.131-154.
- [10] Benoit H. *Récepteur solaire tubulaire à suspension dense de particules en écoulement ascendant*. Thèse de doctorat en sciences de l'ingénieur, sous la direction de Gilles Flamant. Université de perpignan via domitia. (2015), 223 p.
- [11] Pacio J., Wetzel T. *Assessment of liquid metal technology status and research paths for their use as efficient heat transfer fluids in solar central receiver systems*. Sol. Energy. **93** (2013), p.11-22.
- [12] Cordaro J.G., Rubin N.C., Bradshaw R.W. *Multicomponent molten salt mixtures based on nitrate/nitrite anions*. J. Sol. Energy. Eng-Trans. ASME (2011) 133:011014.
- [13] Vignarooban K., Xu. X., Arvay A., Hsu K., Kannan A.M. *Heat transfer fluids for concentrating solar power systems – A review*. Applied Energy. **146** (2015), p.383-396.
- [14] Benoit H., Spreafico L., Gauthier D., Flamant G. *Review of heat transfer fluids in tube-receivers used in concentratin solar themal systems : Properties and heat transfer coefficient*. Renew. & Sus. Energy Rev. **55** (2016), p.298-315.
- [115] Singh A., Tescari S., Lantin G., Agrafiotis C., Roeb M., Sattler C. *Solar thermochemical heat storage via Co_3O_4/CoO looping cycle : Storage reactor modelling and experimental validation*. Sol. Energy. **144** (2017), p.453-465.
- [16] Flamant G., Benoit H. « *Heat transfer fluid for concentrated solar system* ». SFERA II, Summer school (2014), Odeillo, France.
- [17] Schéma de concentrateur à double réflexion. <<http://e2s2d.org/img/schema-en.png>>
- [18] Kuravi S., Trahan J., Goswami D.G., Rahman M.M., Stefanakos E.K., *Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants*. Progress in Energy and Combustion Science, **39** (2013), p.285-319.

- [19] Ahmadi M.H., Sayyadi H., *Optimization of power solar dish-stirling: Induces effects of heat source temperature and working fluid temperature in hot side*. *Sus. Energy*. **Vol. 2 n°3** (2014), p.91-101.
- [20] Mendelsohn M., Lowder T., Canavan B. "*Utility-Scale Concentrating Solar Power and Photovoltaics Projects: A Technology and Market Overview*" U.S. National Renewable Energy Laboratory, [NREL/TP-6A20-51137](https://www.nrel.gov/docs/legosti/tp/6A20-51137.pdf), April 2012.
- [21] Gama A., Haddadi M., Malek A., *Etude et réalisation d'un concentrateur cylindro parabolique avec poursuite solaire aveugle*. *Revue des énergies renouvelables*. **Vol. 11 n°3** (2008), p.437-451.
- [22] Schéma d'une centrale solaire à réflecteurs linéaires de Fresnel.
<[http://www.ecosources.info/dossiers/Centrale miroir Fresnel solaire thermodynamique](http://www.ecosources.info/dossiers/Centrale_miroir_Fresnel_solaire_thermodynamique)>
- [23] Grange B. *Modélisation et dimensionnement d'un récepteur solaire à air pressurisé pour le projet PEGASE*. Thèse de doctorat en Energétique et Environnement, sous la direction d'Alain Ferrière. Université de Perpignan. (2012), 255 p.
- [24] Leray C. *Etude du comportement thermique et thermomécanique des récepteurs solaires sous haut flux radiatif*. Thèse de doctorat en Physique, sous la direction de Adrien Toutant. Université de Perpignan. (2017) 153 p.
- [25] Tian Y., Zhao C.Y. *A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications*. *Applied Energy*. **104** (2013), p.538-553.
- [26] Le Roux W., Bello-Ochende T., Meyer J. *The efficiency of an open-cavity tubular solar receiver for a small-scale solar thermal Brayton cycle*. *Energy Conversion and Management*. **Vol. 84** (2014), p.457-470.
- [27] Uhlig R., Flesch R., Gobereit B., Giuliano S., Liedke P. *Strategies enhancing efficiency of cavity receivers*. *Energy Procedia*. **Vol. 49** (2014), p.538-550.
- [28] Kribus A., Gray Y., Grijnevich M., Mittelman G., Mey-Cloutier S., Caliot C. *The promise and challenge of solar volumetric absorbers*. *Sol. Energy*, **110** (2014), p. 463-481.
- [29] Fend T., Ho_schmidt B., Pitz-Paal R., Reutter O., Rietbrock P. *Porous materials as open volumetric solar receivers : experimental determination of thermophysical and heat transfer properties*. *Energy*, **29** (2004), p. 823-834.
- [30] Agrafiotis C., Mavroidis I., Konstandopoulos A., Ho_schmidt B., Stobbe P., Romero M. *Evaluation of porous silicon carbide monolithic honeycombs as volumetric receivers/collectors of concentrated solar radiation*. *Sol. Energy*, **91** (2006), p. 474-488.
- [31] Larrouturou F. *Amélioration des propriétés radiatives de récepteurs solaires surfaciques haute température par microstructuration*. Thèse de doctorat en Sciences de l'ingénieur, sous la direction de Gilles Flamant. Université de Perpignan via domitia. (2015) 156 p.
- [32] Ho C.K., Iverson B.D. *Review of high-temperature central receiver designs for concentrating solar power*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **Vol. 29** (2014), p.35-846.
- [33] Ávila-Marín A.L. *Volumetric receivers in Solar Thermal Power Plants with Central Receiver System technology: A review*. *Sol. Energy*. **Vol. 85** (2011), p.891-910.
- [34] Buck R., Bräuning T., Denk T., Pfänder M., Schwarzbözl P., Tellez F. *Solar-hybrid gas turbine-based power tower systems (REFOS)*. *J. Sol. Energy Eng.* **Vol. 124(1)** (2001), p.2-9.
- [35] Koll G. et al. (2009), *The solar tower Jülich – A research and demonstration plant for central receiver systems*. Proceedings of 15th SolarPACES International Symposium, 15-18 septembre, Berlin, Germany.

- [36] Tescari S., Agrafiotis C., Breuer L., De oliveira L., Neises-von Puttkamer M., Roeb M., Sattler C. *Thermochemical solar energy storage via redox oxides : materials and reactor/heat exchanger concepts*. Energy Procedia **49** (2014), p.1034-1043.
- [37] Hoffschmidt B. *Receivers for Solar Tower Systems*. June 25-27 SOLLAB Summer School (2014), SFERA 2. Font Romeu, France.
- [38] Capteurs cylindro-paraboliques de la centrale Nevada Solar One. Crédit Schott A.G. <http://www.ecosources.info/dossiers/Centrale_solaire_thermique_capteurs_cylindro-paraboliques>
- [39] Liu C., Rao Z. *Challenges in various thermal energy storage technologies*. Science bulletin. **62** (2017), p.231-233.
- [40] Siegel N. P., *Thermal energy storage for solar power production*. Wires energy environ. **1** (2012), p.119-131.
- [41] Couture L. *Etude de la corrosion à haute température d'alliages réfractaires en présence de sels alcalins lors de la conversion thermochimique de la biomasse*. Thèse en matériaux, mécanique, génie civil, électrochimie. Sous la direction d'Yves Wouters. Université de Grenoble (2011).
- [42] Steinmann W-D., Eck M. *Buffer storage for direct steam generation*. Sol. Energy. **80** (2006), p.1277-1282.
- [43] Medrano M., Gil A., Martorell I., Potau X., Cabeza L.F. *State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2 – Case studies*. Renew. & Sus. Energ. Rev. **14** (2010), p.56-72.
- [44] Beasley D.E., Clark J.A., Holstege M.J. *Observations on the decay of a thermocline in a rock bed with no net fluid flow*. J. Sol. Energy Eng. **107(1)** (1985), p.50-53.
- [45] Pacheco J.E., Showalter S.K., Kolb W.J. *Development of a molten-salt thermocline thermal storage system for parabolic trough plants*. J. Sol. Energy Eng. **124(2)** (2002), 7 p.
- [46] Fasquelle T., Falcoz Q., Neveu P. *Etude expérimentale et numérique d'une centrale solaire pilote cylindro-parabolique intégrant un stockage thermocline*. JNES (28, 29 et 30 juin 2016).
- [47] Hoffmann J-F., Fasquelle T., Goetz V., Py X. *A thermocline thermal energy storage system with filler materials for concentrated solar power plants: Experimental data and numerical model sensitivity to different experimental tank scales*. Applied Thermal Eng. **100** (2016), p.753-761.
- [48] Hoffmann J-F., Fasquelle T., Goetz V., Py X. *Experimental and numerical investigation of a thermocline thermal energy storage tank*. Applied Thermal Eng. **114** (2017), p.896-904.
- [49] Yang Z., Flueckiger S.M., Garimella S.V. *Design of molten-salt thermocline tanks for solar energy storage*. Purdue University: Cooling Technologies Research Center (2013).
- [50] Herrmann U., Geyer M., Kistner R., The AndaSol Project, Workshop on Thermal Storage for Trough Power Systems. Feb 20-21, (2002).
- [51] Planta Solar. Informe tecnico annual (2006). Plataforma Solar de Almería (PSA).
- [52] <<http://www.abengosolar.com/export/sites/abengosolar/resources/pdf/Ficha-Atacama-1-en.pdf>>
- [53] Steinmann W.D. *Development of thermal energy storage*. Freiburg (Germany): Workshop of the European Solar Thermal Technology Platform; (2007).
- [54] Laing D., Steinmann W.D., Tamme R., Richter C. *Development and experimental results of thermal energy storage technologies for parabolic trough power plants*. In: Proceedings of EuroSun (2004).

- [55] Geyer M. *Concrete thermal energy storage for parabolic trough plants*. In: Proposal to the 5th Framework Program of the European Union; (1999).
- [56] Tamme R., Laing D., Steinmann W.D., Zunft S. *Innovative thermal energy storage technology for parabolic trough concentrating solar power plants*. In: Proceedings EuroSun 2002, the 4th ISES Europe Solar Congress (2002).
- [57] Tamme R., Laing D., Steinmann W.D. *Thermal energy storage technology for solar process heat applications*. In: Proceedings of the 2nd European Solar Thermal Energy Conference; (2005).
- [58] Oro E., Gil A., De Gracia A., Boer D., Cabeza L.F. *Comparative life cycle assessment of thermal energy storage systems for solar power plants*. *Renewable Energy*. **44** (2012), p. 166-173.
- [59] Larson E.D., Williams R.H., Leal R.L.V. *A review of biomass integrated-gasifier/gas turbine combined cycle technology and its application in sugarcane industries, with analysis for Cuba*. *Energy for Sus.Dev.* **5**(1) (2001), p.54-76.
- [60] Wang Z., Wang H., Li X., Wang D., Zhang Q., Chen G., Ren Z. *Aluminium and silicon based phase change materials for high capacity thermal energy storage*. *Applied Thermal Eng.* **89** (2015), p.204-208.
- [61] Sun J.Q., Zhang R.Y., Liu Z.P., Lu G.H. *Thermal reliability test of Al-34%Mg-6%Zn alloy as latent heat storage material and corrosion of metal with respect to thermal cycling*. *Energy conversion and Management*. **48** (2007), p.619-624.
- [62] Alkan C., Günther E., Hiebler S., Ensari Ö.F., Kahraman D. *Polyurethanes as solid-solid phase change materials for thermal energy storage*. *Sol. Energy*. **86** (2012), p.1761-1769.
- [63] Fu X., Kong W., Zhang Y., Jiang L., Wang J., Lei J. *Novel solid-solid phase change materials with biodegradable trihydroxy surfactants for thermal energy storage*. *RSC Advances*. **84** (2015), p.68881-68889.
- [64] Aceves S.M., Nakamura H., Reistad G.M., Martinez-Frias J. *Optimization of a class of latent thermal energy storage systems with multiple phase-change materials*. *J. Sol. Energy Eng.-Transactions of the ASME*. **120** (1998), p.14-9.
- [65] Michels H., Pitz-Paal R. *Cascaded latent heat storage for parabolic trough solar power plants*. *Sol. Energy*. **81** (2007), p.829-837.
- [66] Dinter, F., Geyer, M., Tamme, R. *Thermal energy storage for commercial application (TESCA), a feasibility study on economic storage systems*. Springer-Verlag, Berlin (1991).
- [67] Bales C., Gantenbein P., Jaenig D., Zondag H. *Final Report of Subtask B "Chemical and Sorption Storage"* : Report B7 of Subtask B (2008).
- [68] Kousksou T., Bruel P., Jamil A., El Rhafiki T., Zeraouli Y. *Energy storage : Applications and challenges*. *Sol. Energy Mats. & Sol. Cells*. **120** (2014), p.59-80.
- [69] Illustration de la différence entre le phénomène d'absorption et d'adsorption, wikipédia. <<https://fr.wikipedia.org/wiki/Sorption>>.
- [70] Hadorn, J.-C., ed. *Thermal Energy Storage for Solar and Low Energy Buildings - State of the Art 2005*, Lleida University: Lleida, Spain. ISBN: 84-8409-877-X.
- [71] Funk J.E., Reinstrom R.M. *Energy requirements in production of hydrogen from water*. *Ind Eng Chem Process Des Dev.* **5**(3) (1966), p.336-342.
- [72] Yan T., Wang R.Z., Li T.X., Wang L.W., Fred I.T. *A review of promising candidate reactions for chemical heat storage*. *Renew. & Sus. Energy Rev.* **43** (2015), p.13-31.

- [73] Pardo P., Deydier A., Anxionnaz-Minvielle Z., Rougé S., Cabassud M. and Cognet P., *A review on high temperature thermochemical heat energy storage*. *Renew. & Sus. Energy Rev.* **32** (2014), p.591-610.
- [74] Abedin A.H., Rosen M.A. *A critical review of thermochemical energy storage systems*. *The open renew. energy J.* **4** (2011), p.42-46.
- [75] Aydin D., Casey S.P., Riffat S. *The latest advancements on thermochemical heat storage systems*. *Renew. & Sus. Energy Rev.* **41** (2015), p.356-367.
- [76] Mahlia T.M.I., Saktisahdan T.J., Jannifar A., Hasan M.H., Matseelar H.S.C. *A review of available methods and development on energy storage; technology update*. *Renew. & Sus. Energy Rev.* **33** (2014), p.532-454.
- [77] Nikulshina V., Hirsch D., Mazzoti M., Steinfeld A. *CO₂ capture from air and co-production of H₂ via the Ca(OH)₂-CaCO₃ cycle using concentrated solar power – Thermodynamic analysis*. *Energy* **31** (2006), p.1715-1725.

Chapitre 2 :
Sélection des matériaux
adaptés au stockage de
l'énergie solaire à haute
température

Le défi principal actuel est de développer des cycles thermochimiques pour le stockage d'énergie à haute température avec de hauts taux de conversion chimique, avec des cinétiques de réaction rapides et avec des matériaux conservant une haute performance au niveau de la réactivité et de la stabilité au cours de plusieurs cycles. La première approche de l'étude consiste en la sélection de composés prometteurs pour le stockage thermochimique à partir de réactions solide-gaz réversibles. Pour être retenus, les composés doivent être compatibles pour une application dans une installation CSP et, pour cela, ils doivent respecter un certain nombre de critères ^[1-4], comme principalement:

- Réversibilité totale de la réaction avec une bonne stabilité au cours des cycles.
- Température de réaction élevée (la température de transition doit être comprise entre 400 et 1200°C).
- Enthalpie de réaction élevée (densité de stockage de l'énergie élevée).
- Cinétique de réaction suffisamment rapide pour l'étape de stockage (charge) et de restitution de l'énergie (décharge).
- Stabilité thermique et chimique à long terme et propriétés mécaniques et thermo-physiques adaptées.
- Grande disponibilité du matériau avec un coût peu élevé pour être utilisable à grande échelle.
- Matériau non toxique et non polluant.
- Absence de réactions secondaires et de sous-produits indésirables.

Le but de ce chapitre est de présenter la procédure de sélection de composés prometteurs pour le stockage thermochimique à partir de réactions solide-gaz réversibles. Une approche théorique basée sur l'équilibre chimique thermodynamique, utilisant les données obtenues avec le logiciel HSC Chemistry ^[5], offre un premier aperçu des matériaux prometteurs pour le stockage de l'énergie thermique (Fig. 1) en fournissant l'enthalpie théorique de la réaction, ainsi que la température de transition des systèmes chimiques. La température de transition est définie comme la température à laquelle l'enthalpie libre de Gibbs devient nulle.

L'étude bibliographique visant à sélectionner les systèmes thermochimiques les plus prometteurs a été publiée dans le journal *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 64, 703-715 ^[5]. Une liste de candidats potentiels montrant une densité d'énergie élevée pour le stockage thermochimique a été établie suivant les critères de domaine de température, réversibilité, et non-toxicité requis. Les matériaux retenus sont essentiellement des oxydes métalliques (ou oxydes mixtes), des carbonates et des hydroxydes alcalino-terreux.

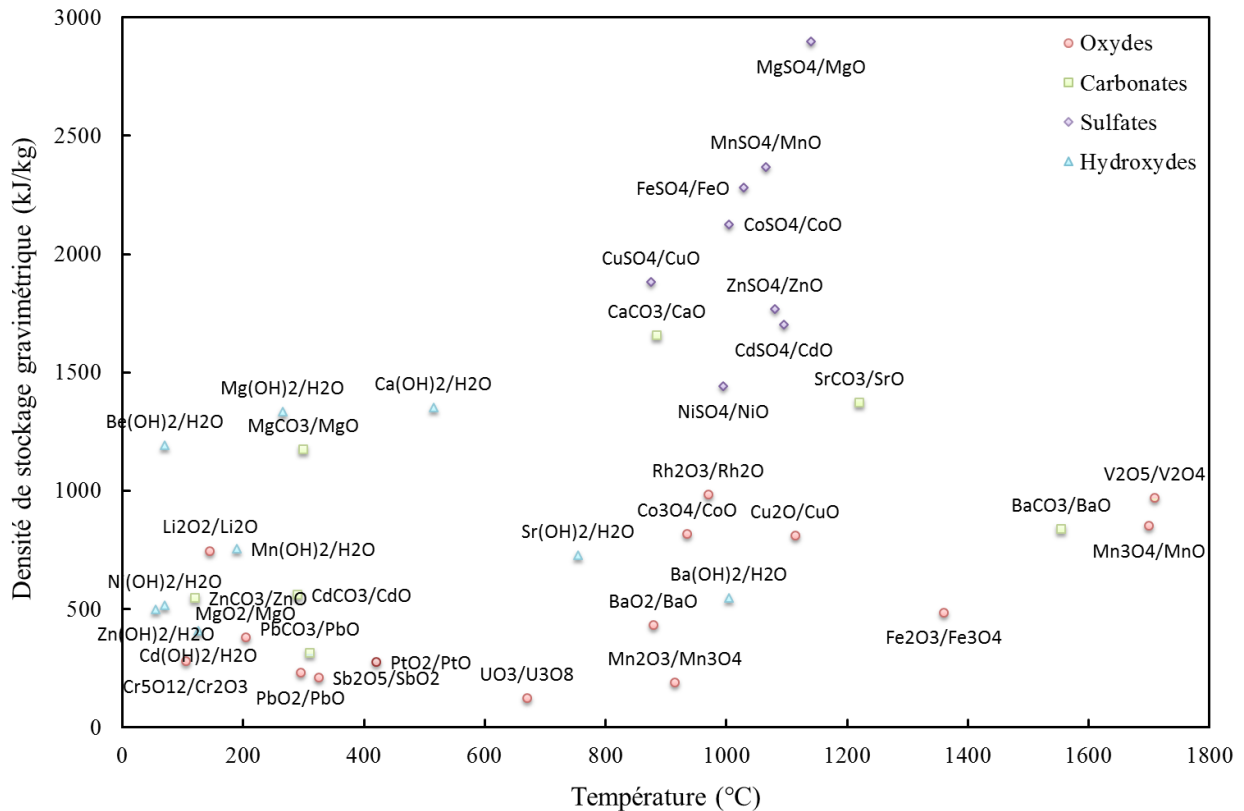
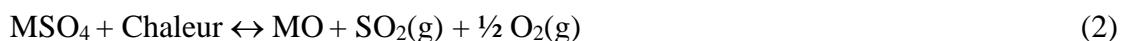


Figure 1. Candidats pour le stockage thermique de l'énergie solaire.

Les principaux composés concernés dans cette étude sont les sulfates, carbonates, hydroxydes et oxydes métalliques. Une étude bibliographique des différents candidats qui paraissent adaptés pour le stockage thermochimique a également été menée. Les résultats obtenus ont été exploités et résumés dans les Tableaux 2, 3, 4 et 5, pour offrir une comparaison du potentiel des différents matériaux (oxydes métalliques, carbonates, sulfates et hydroxydes) pour une application en stockage de l'énergie thermique.

1. Systèmes à base de sulfates

Les sulfates métalliques ont été étudiés pour leur utilité comme moyen de stockage de la chaleur produite par énergie solaire concentrée [6]. Ce sont des candidats potentiels pour le stockage thermochimique de la chaleur car ils présentent de grandes enthalpies de réaction et sont adaptés pour fonctionner avec le solaire concentré puisque les températures de transition d'une majorité d'entre eux sont comprises entre 900 et 1400°C (Tableau 1, valeurs des enthalpies données à la température de transition). Deux types de réaction peuvent être considérés avec les sulfates (Fig. 2) [7] et sont présentés ci-après :



D'après les données thermodynamiques obtenues, exploitées et regroupées dans le tableau 1, la décomposition des sulfates métalliques qui produit $\text{SO}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})$ semble plus adaptée pour le stockage de l'énergie solaire avec des températures de décomposition comprises entre 875°C et 1140°C.

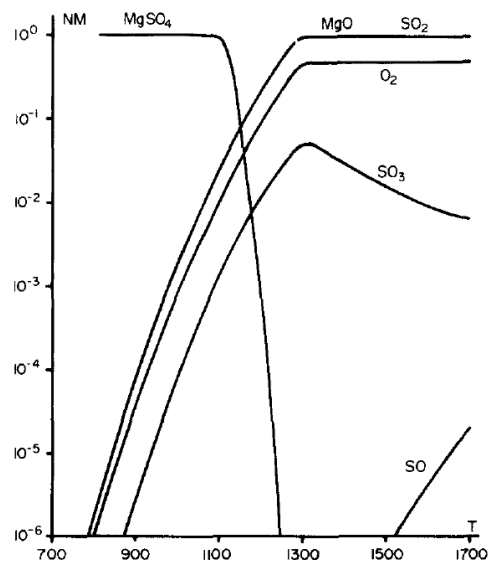


Figure 2. Exemple de variation d'équilibre en nombre de mole (NM) en fonction de la température, $P=1\text{atm}$ [7].

Tableau 1. Capacité de stockage de l'énergie des sulfates métalliques en considérant la possible production soit de $\text{SO}_3(\text{g})$, soit de $\text{SO}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})$

Couple chimique	Température	Enthalpie de	Densité de	Température	Enthalpie de	Densité de
	(°C) (SO_3)	réaction (kJ/mol) (SO_3)	stockage gravimétrique (kJ/kg) (SO_3)	(°C) ($\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$)	réaction (kJ/mol) ($\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$)	stockage gravimétrique (kJ/kg) ($\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$)
<i>MgSO₄/MgO</i>	1360	248.70	2066	1140	348.76	2897.5
<i>MnSO₄/MnO</i>	1215	257.04	1702	1065	357.83	2369.7
<i>FeSO₄/FeO</i>	1165	247.50	1629	1030	346.32	2279.8
<i>CoSO₄/CoO</i>	1130	230.17	1485	1005	329.56	2126.3
<i>CuSO₄/CuO</i>	930	202.31	1267	875	300.37	1881.9
<i>ZnSO₄/ZnO</i>	1315	187.63	1162	1080	285.51	1768.2
<i>CdSO₄/CdO</i>	1270	249.44	1196	1095	354.50	1700.5
<i>NiSO₄/NiO</i>	920	321.37	2076	995	222.75	1439.4

Dans le cadre de leur utilisation pour le stockage de l'énergie thermique (TES), des recherches ont été menées sur les réactions de décomposition des sulfates [7-12]. Tmar *et al.* (1981) [3] ont proposé des réactions réversibles utilisant des sulfates comme media de stockage pour l'énergie solaire, étudiant en particulier la décomposition des sulfates de Al, Cu, Co, Fe, Mg, Ni, et Zn. Tagawa et Saijo (1985) [13] se sont penchés sur les cinétiques et températures de décomposition de plusieurs sulfates. Ils mentionnent la formation de composés intermédiaires comme des oxysulfates ou

oxydes qui sont obtenus tout d'abord dans un plus haut état d'oxydation et qui sont ensuite réduits jusqu'à l'obtention d'un oxyde dans son état final durant la réaction de décomposition. Ce type d'observations a aussi été relevé dans d'autres recherches. Par exemple, Ibanez *et al.* (1984) ^[14] ont démontré que la présence d'un intermédiaire qui peut être formé lors de la décomposition d'un sulfate doit être considérée. Ils ont étudié la décomposition thermique de ZnSO₄ pur, entre 900°C et 980°C et en ont conclu que la décomposition se déroule en deux temps, d'abord la décomposition en oxysulfate, puis la décomposition en ZnO.

D'autres réactions concernant les sulfates hydratés ^[15] pour le stockage de l'énergie thermique, mais à plus basse température, ont été considérées comme l'hydratation/déshydratation de sels métalliques ^[16-21]. Toutefois, les cinétiques de réaction d'hydratation et de déshydratation de ces matériaux restent à améliorer ^[18]. Plus récemment, les composites de zéolite recouverts avec un pourcentage optimum de 15 % en masse de MgSO₄ ont été étudiés pour le stockage thermochimique à basse température, comme par exemple 150°C ^[19] et 265°C ^[20], utilisant l'enthalpie de réaction d'hydratation/déshydratation des matériaux. Même si MgSO₄ ne semble pas capable d'utiliser sa capacité de sorption au maximum, il démontre des résultats prometteurs, avec une capacité de stockage pouvant aller jusqu'à 1090 J/g ^[20] en fonction du support utilisé, pour ce type d'application. Yan *et al.* (2015) ^[21] ont étudié la stabilité et les mécanismes de décomposition de CaSO₄ mixé avec des oxydes tels que SiO₂, Al₂O₃ ou Fe₂O₃ à haute température. Ils ont établi que l'addition de Fe₂O₃ à CaSO₄ augmente son taux de décomposition et réduit la gamme de température de décomposition. Ils ont observé également que l'addition de SiO₂ ou Al₂O₃ abaisse la température de décomposition initiale.

Ces études démontrent le potentiel de l'utilisation des sulfates comme médium de stockage thermochimique de l'énergie. Pourtant, l'utilisation de sulfates présente un problème de corrosion qui doit être pris en compte lors du choix des matériaux pour le système de stockage. Pour cette raison, ces composés n'ont pas été considérés pour la suite de notre étude, notamment dans l'étape de validation expérimentale des matériaux sélectionnés.

2. Systèmes à base d'hydroxydes

Les réactions d'hydratation et de déshydratation peuvent atteindre des capacités de stockage de chaleur élevées et les hydroxydes sont de potentiels matériaux pour le stockage thermochimique. Les deux réactions considérées avec ces systèmes sont comme suit :



Les températures de réaction de ces systèmes varient entre 70°C et 1005°C, mais la plupart des réactions se déroulent à des températures trop basses pour pouvoir être utilisées pour des applications CSP (Tableau 2).

Tableau 2. Capacité de stockage de l'énergie des hydroxydes.

<i>Couple chimique</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Enthalpie de réaction (kJ/mol)</i>	<i>Densité d'énergie gravimétrique (kJ/kg)</i>
<i>Ca(OH)₂/CaO</i>	515	100.177	1352
<i>Mg(OH)₂/MgO</i>	265	77.745	1333
<i>Be(OH)₂/BeO</i>	70	51.276	1191
<i>Mn(OH)₂/MnO</i>	190	67.072	754
<i>Sr(OH)₂/SrO</i>	755	88.581	728.3
<i>Ba(OH)₂/BaO</i>	1005	93.462	545.47
<i>Ni(OH)₂/NiO</i>	70	47.846	516
<i>Zn(OH)₂/ZnO</i>	55	49.609	498.96
<i>Cd(OH)₂/CdO</i>	125	59.952	409.4

Parmi les hydroxydes étudiés, les hydroxydes à base de calcium, strontium, baryum se décomposent à haute température (>400°C). Parmi ces trois hydroxydes, le système Ca(OH)₂/H₂O semble présenter la plus haute capacité de stockage, et il est d'autant plus intéressant que ce matériau est abondant et peu coûteux, ce qui en fait un système intéressant pour le stockage de l'énergie thermique [22, 23]. Schmidt *et al.* (2014) [24] ont effectué des tests sur de grandes quantités de Ca(OH)₂ et ont réussi à atteindre un taux de conversion de 77%. Azpiazu *et al.* (2003) [25] ont réussi à effectuer 20 cycles avant que le matériau ne commence à perdre en efficacité. Schaube *et al.* (2012) [26] ont concentré leurs recherches sur les propriétés cinétiques et thermodynamiques de la réaction réversible de déshydratation/hydratation de Ca(OH)₂/CaO et ont pu observer la stabilité du matériau jusqu'à une centaine de cycles. Une conversion totale a été obtenue avec une enthalpie de réaction de 104.4 kJ/mol à une température d'équilibre de 505°C pour une pression partielle de H₂O de 1 bar.

L'effet d'additifs sur le taux de la réaction et sur la température de décomposition de Ca(OH)₂ a été étudié pour adapter le matériau au stockage thermo-chimique [27]. Pardo *et al.* (2014) [28] sont parvenus à obtenir des densités d'énergies prometteuses en combinant Al₂O₃ avec de la poudre de Ca(OH)₂ et en testant leur matériau en lit fluidisé. Yan et Zhao (2014) [29] ont travaillé sur le dopage du système avec Li et Mg, et démontrent qu'il est possible de diminuer la température et le temps nécessaire à la réaction de déshydratation de Ca(OH)₂ en ajoutant Li. L'hydroxyde de magnésium possède lui aussi une enthalpie de réaction élevée, malgré sa basse température de décomposition. La réaction de décomposition de Mg(OH)₂ a été étudiée [30, 31] et il a été démontré que, contrairement aux prédictions des calculs thermodynamiques, ce matériau ne se déshydrate pas et ne peut pas stocker de l'énergie entre 200 et 300°C. Pour pallier à ce problème, des travaux ont été effectués sur des hydroxydes mixtes, comme par exemple avec Mg_aNi_{1-a}(OH)₂ dont les tests dans la même gamme de température ont montré une bonne capacité à stocker l'énergie en lit fixe. Shkatulov *et al.* (2015) [32] ont quant à eux récemment étudié, dans une gamme de température similaire (250-500°C), la variation de la température de déshydratation des hydroxydes de magnésium et de calcium par l'ajout d'acétate et de nitrates de Li, Na et K. Ca(OH)₂/KNO₃ et Mg(OH)₂/LiNO₃ ont montré les meilleures performances, même pour de faibles quantités (2 % en masse) avec de hautes enthalpies de réaction (1168 kJ/kg et 1315 kJ/kg respectivement), durant 5

cycles. Zamengo *et al.* (2014) [33, 34] ont travaillé sur un composite d'hydroxyde et de graphite expansé (ratio 8:1), compressé en un bloc pour être adapté à un réacteur fonctionnant à 230-240°C, et ont ainsi obtenu une meilleure conductivité thermique du matériau qu'avec un ensemble de pastilles de Mg(OH)₂ pur.

L'intérêt porté aux hydroxydes pour le stockage thermochimique à basse température est fondé, mais leur étude doit être plus approfondie pour pouvoir espérer adapter ce type de système aux centrales solaires qui fonctionnent à plus hautes températures.

3. Systèmes à base de carbonates

Les carbonates ont beaucoup été étudiés pour la capture et le stockage de CO₂ depuis l'intérêt apporté à la réduction de la production de gaz à effet de serre et, de ce fait, la littérature recense une ample quantité de données sur les réactions de calcination/carbonatation des carbonates, surtout sur les composés à base de calcium en particulier. Les carbonates présentent des enthalpies de réaction et des densités de stockage d'énergie élevées [1-5, 35-36], en faisant de bons candidats pour le stockage thermochimique de l'énergie solaire. Les températures théoriques de calcination des carbonates sous CO₂ (p_{CO2} = 1 atm), et les données thermodynamiques obtenues sont présentées dans le tableau 3 et nous permettent d'évaluer les capacités de ces matériaux pour des applications au stockage thermochimique. Les réactions considérées pour le stockage thermochimique avec les carbonates sont comme suit :



Tableau 3. Capacité de stockage de l'énergie des carbonates

<i>Couple chimique</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Enthalpie de réaction (kJ/mol)</i>	<i>Densité d'énergie gravimétrique (kJ/kg)</i>
<i>CaCO₃/CaO</i>	885	165.832	1656.8
<i>SrCO₃/SrO</i>	1220	202.349	1370.65
<i>MgCO₃/MgO</i>	300	98.984	1174
<i>BaCO₃/BaO</i>	1555	165.096	836.6
<i>CdCO₃/CdO</i>	290	96.573	560.1
<i>ZnCO₃/ZnO</i>	120	68.326	544.9
<i>PbCO₃/PbO</i>	310	83.906	314

Parmi les carbonates étudiés (Tableau 3), CaCO₃, SrCO₃, MgCO₃ et BaCO₃ possèdent les densités d'énergie gravimétrique les plus élevées [1-5, 35, 36]. Les cinétiques de calcination de ces carbonates ont été étudiées [37] et la question d'irréversibilité de la réaction a été soulevée [38, 39]. Feng *et al.* (2007) [40] ont procédé à l'indentification de carbonates, de composés hydrotalcites, qui possèdent des températures de réaction inférieures à 300°C [41], et d'oxydes métalliques adaptés à la capture de CO₂. Lors de leur étude, CaO fut considéré comme étant le plus intéressant pour le stockage de

CO₂ à haute température, en termes de propriétés thermodynamiques. Toutefois, ce composé est connu pour sa perte de capacité au cours des réactions réversibles successives, conduisant à une perte conséquente de capacité de stockage de CO₂ au cours de plusieurs cycles de calcination/carbonation [40, 42, 43]. Des moyens ont été examinés, par Liu et al. (2012) [44], pour surmonter le problème de perte de capacité. De récentes recherches sont toujours en cours pour tenter de remédier à cette perte de capacité des composés à base de CaO au moyen, par exemple, d'un prétraitement et hydratation par vapeur ou d'une modification du matériau par différents dopages ou synthèses [46-45]. L'hydratation durant ou après la calcination du matériau semble être une solution possible pour éviter la perte de capacité du matériau, supporté par l'addition d'agents stabilisants. Nikulshina *et al.* (2006) [45] se sont servis de l'hydroxyde de calcium (chaux éteinte) comme capteur de CO₂ pour pallier aux limitations de la réaction de la paire CaCO₃/CaO, mais cela implique un processus en trois étapes :



Kotyczka-Moranska *et al.* (2012) [46] ont comparé différentes méthodes pour améliorer les sorbants à base de CaO pour la capture de CO₂, et les paramètres importants à prendre en compte pour améliorer la sorption de CO₂ par CaO : la taille des particules, la concentration en CO₂, la température du gaz, la température initiale de calcination [46], et la présence de vapeur (H₂O) [47]. Divers additifs et systèmes à base de calcium ont été étudiés pour réduire l'agglomération et le frittage des particules et ainsi améliorer la stabilité et la durabilité des sorbants, comme par exemple CaZrO₃ [48-50], CaO stabilisé par Zr [51], Ca₁₂Al₁₄O₃₃ [52, 53], un composite Ca-Al-CO₃/TiO₂ [54], CaTiO₂/Nano-CaO [55], CaO-MgAl₂O₄ [56], CaO-SiO₂ [57], La₂O₃ [58], et encore Y₂O₃ [59]. La présence de MgO a également démontré comme effet de diminuer la capacité de capture de CO₂ par rapport à l'oxyde de calcium pur [60, 61] mais atténue la perte d'activité de CaO en favorisant la stabilité au cyclage, avec 20-26% en masse de MgO ajouté [46, 62].

Quelques études ont aussi porté sur le carbonate de magnésium pour la capture de CO₂ et sa réactivité a été étudiée [63, 64], mais pour des applications à plus basses températures [65-67]. L'effet de la température de calcination sur la synthèse du MgO mésoporeux a été étudié et il a été montré que des températures plus basses favorisent de plus larges surfaces spécifiques, et améliorent la capacité du matériau à adsorber le dioxyde de carbone [68,69]. Les carbonates montrent donc un potentiel intéressant pour le stockage de l'énergie thermique au travers de réactions réversibles et nécessitent d'être plus amplement étudiés.

4. Systèmes à base d'oxydes métalliques

4.1. Oxydes simples

Les oxydes métalliques ont déjà attiré l'attention pour le stockage thermochimique en raison de leur capacité de stockage gravimétrique importante, ce qui permettrait de diminuer la quantité de matière nécessaire pour du stockage à grande échelle [70]. Les deux étapes d'un cycle d'oxydo-réduction (RedOx) se déroulent comme suit (Eq. 10 et 11) :



Les oxydes métalliques, par leur variété, permettent également d'envisager leur utilisation sur une large gamme de température (environ 145°C à 1700°C) correspondant à leurs températures de réaction, variant d'un système à l'autre (Tableau 4). Les oxydes métalliques possédant une température de réduction trop élevée sont à exclure pour le stockage thermique adapté au CSP (par exemple : TiO₂, Fe₃O₄, NiO, ZnO, SnO₂, Nb₂O₅, Ga₂O₃, MoO₃, WO₃...). Le stockage thermochimique basé sur les réactions RedOx des oxydes métalliques présente un avantage unique, celui de pouvoir utiliser l'air comme fluide caloporteur, permettant de pouvoir faire fonctionner le système en circuit ouvert et avec un fluide caloporteur gratuit et illimité. Ceci n'est pas possible lorsque l'on travaille avec des systèmes basés sur les carbonates ou les sulfates, qui demandent de travailler en boucle fermée et de stocker le fluide caloporteur (CO₂, SO₂). L'utilisation des hydroxydes nécessite également de travailler en boucle fermée avec l'utilisation de vapeur d'eau.

Tableau 4. Capacité de stockage de l'énergie des oxydes métalliques.

<i>Couple RedOx</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Enthalpie de réaction (kJ/mol)</i>	<i>Densité d'énergie gravimétrique (kJ/kg)</i>
<i>Rh₂O₃/Rh₂O</i>	970	249.276	982.1
<i>V₂O₅/V₂O₄</i>	1710	176.594	970.9
<i>Co₃O₄/CoO</i>	935	196.532	816.1
<i>Mn₃O₄/MnO</i>	1700	194.63	850.6
<i>CuO/Cu₂O</i>	1115	64.446	810.2
<i>Li₂O₂/Li₂O</i>	145	34.225	745.9
<i>Fe₂O₃/Fe₃O₄</i>	1360	232.613	485.6
<i>BaO₂/BaO</i>	880	73.258	432.6
<i>MgO₂/MgO</i>	205	21.432	380.6
<i>Cr₅O₁₂/Cr₂O₃</i>	105	126.17	279.1
<i>PtO₂/PtO</i>	420	62.802	276.5
<i>PbO₂/PbO</i>	295	55.234	230.9
<i>Sb₂O₅/SbO₂</i>	325	68.064	210.4
<i>Mn₂O₃/Mn₃O₄</i>	915	90.038	190.1
<i>UO₃/U₃O₈</i>	670	35.232	123

Wong *et al.* (2005) ^[70] se sont penchés sur le potentiel de plusieurs couples d'oxydes métalliques au regard d'une application en stockage thermochimique et mentionnent que peu d'entre eux présentent les propriétés nécessaires pour être utilisés, à savoir Co_3O_4 , BaO_2 , Mn_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 et V_2O_5 , en précisant que c'est l'oxyde de cobalt qui présente la meilleure cinétique de réduction. L'oxyde de cobalt est le matériau le plus prometteur et le plus étudié pour le stockage thermochimique malgré des inconvénients liés à sa potentielle toxicité en tant qu'agent cancérigène et son prix. L'oxyde de cobalt a déjà fait l'objet de tests en réacteur solaire, comme dans un four rotatif directement irradié et un réacteur en nid d'abeille avec un revêtement d'oxyde ^[71, 72]. Neises *et al.* (2012) ^[71] ont étudié les réactions de réduction et de ré-oxydation de l'oxyde de cobalt sous forme de poudre sur trente cycles dans un four rotatif chauffé par CSP, sous air et à 900°C , notant le début de la réduction à 820°C . Lors de ce test, ils ont pu estimer une capacité de stockage de 400 kJ/kg par cycle avec la réduction de seulement la moitié du matériau, attribuant la cause de ce résultat à un brassage des particules insuffisant. Agrafiotis *et al.* (2015) ^[73, 74] ont réalisé une trentaine de cycles ReOx avec une mousse poreuse rigide faite entièrement de Co_3O_4 , qui fut capable de maintenir son intégrité et ses performances RedOx au cours des cycles, contrairement à des pastilles de la même nature ayant été soumises au même traitement et qui arboraient des craquelures après peu de cycles. La température de réduction du couple $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ est confirmée dans leur étude aux alentours de $885\text{-}905^\circ\text{C}$. Il est également mentionné que dans le cas de mousses, ou de pastilles, faites entièrement de Co_3O_4 la totalité du matériau est utilisée pour la réaction thermochimique. Karagiannakis *et al.* (2014) ^[75] ont démontré que des pastilles perforées faites d'oxyde de cobalt avec flux gazeux traversant montrent de meilleures cinétiques de réaction que de la poudre d'oxyde de cobalt grâce à un meilleur transfert de chaleur/matière caractéristique de la morphologie du matériau. Ils observent ainsi une très bonne stabilité du matériau au cours des cycles, et notent des densités d'énergie gravimétriques de 495 kJ/kg et 515 kJ/kg pour la poudre et pour la pastille perforée, respectivement. Lors de ces expériences, la température de réduction sous air est mesurée à 930°C et la température d'oxydation à 880°C .

La même expérience fut reproduite avec cette fois de l'oxyde de manganèse ^[75] et une amélioration de la cinétique fut également observée. La température de réduction sous air est mesurée aux alentours de $920\text{-}1000^\circ\text{C}$, et la température de la ré-oxydation, beaucoup plus lente, est observée à $850\text{-}500^\circ\text{C}$, avec une densité d'énergie gravimétrique de 110 kJ/kg . Il est spécifié que l'étape de ré-oxydation se déroule en deux temps, la ré-oxydation commence durant le refroidissement ($700\text{-}500^\circ\text{C}$) et continue ensuite durant le chauffage du cycle suivant ($500\text{-}850^\circ\text{C}$). Carillo *et al.* (2014) ^[76] se sont également penchés sur l'intérêt du couple $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ pour le stockage thermochimique et ont étudié la durabilité du matériau au cours d'une trentaine de cycles RedOx effectués par thermogravimétrie. Ils soulignent alors la nécessité de prendre en compte l'effet de la taille initiale des particules de cet oxyde sur la cinétique et thermodynamique de la réaction. Des petites particules, en particulier, favoriseraient l'étape de réduction, selon une étude expliquant que diminuer la taille des particules produit une variation dans la limite de stabilité entre Mn_2O_3 et Mn_3O_4 , favorisant la forme réduite ^[77], et contribuant également à abaisser la température d'oxydation du matériau. Le frittage et le grossissement des particules soumises aux cycles thermiques sont des changements produisant une barrière physique la diffusion d' O_2 , réduisant la vitesse et le taux de la ré-oxydation. Les plus petites particules étudiées frittent en formant un matériau dense et compacté, laissant peu de place à la diffusion de l'oxygène, alors des particules plus larges grossissent et forment une structure ressemblant à du corail et présentant des pores plus

larges. L'impact de la taille des particules influe donc sur le phénomène de frittage se déroulant lors des cycles thermiques, changeant la morphologie du matériau au cours des cycles et réduisant plus au moins sa capacité à se ré-oxyder en fonction de la taille initiale des particules. La taille initiale des particules peut être maîtrisée grâce à différentes méthodes de synthèse, permettant d'obtenir une gamme de matériaux de même composition mais de morphologie différente qui démontreront des stabilités différentes lors du cyclage. Carrillo et al. (2014) ^[76] attribuent ainsi les différences de résultats obtenus et publiés sur la cyclabilité du couple Mn_2O_3/Mn_3O_4 aux différences de morphologie, sensible à la méthode de synthèse utilisée, des poudres étudiées.

L'intérêt du couple BaO_2/BaO pour le stockage thermo-chimique a été évalué par Bowrey et Justen (1978) ^[78] en réalisant cinq cycles RedOx avec de la poudre de BaO comme matériau initial, sans noter de dégradation du matériau au cours des cycles, et ils observent un maximum de taux de conversion de 93% pour l'oxydation. La température maximale utilisée lors de cette expérience est de 850°C (à 8°C/min) afin d'éviter la formation d'une croûte à la surface du matériau, ce qui diminuerait la diffusion du dioxygène. Ce système a également été étudié par Fahim et Ford (1983) ^[79], entre 300 et 900°C sous air, avec une poudre commerciale de BaO_2 faite de particules d'environ 0,01 mm. Leurs résultats démontrent une perte de stabilité augmentant avec le nombre de cycles, et ce dès les premiers cycles, qui est attribuée à une barrière de diffusion autour de BaO par la formation de BaO_2 . Plus récemment, Carrillo *et al.* (2016) ^[80] ont retravaillé sur ce couple redox et obtiennent des résultats prometteurs, en cyclant le matériau sur une trentaine de cycles, sous air entre 850°C et 400°C, après un pré-traitement pour éliminer les impuretés de la poudre par calcination à 1000°C sous Ar, impuretés qui sont présentes dans la poudre commerciale utilisée en comparaison. Alors que la poudre commerciale initiale cycle, son taux de ré-oxydation est compris entre 77 et 86%, et la poudre ayant été calcinée auparavant peut effectuer plusieurs cycles avec une conversion totale. Avec une densité d'énergie de 390 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, le couple BaO_2/BaO est un candidat intéressant pour le TCES à températures moyennes (800°C) ^[80]. Toutefois, c'est un système qui demande encore beaucoup de travail sur l'amélioration de la réversibilité de sa réaction.

Le système CuO/Cu_2O fut examiné par Hänchen *et al.* (2012) ^[81] pour la séparation de l'oxygène des gaz inertes. La gamme de température pour la réduction de CuO en Cu_2O est dite se situer entre 1030°C et 1134°C sous air, suggérant la possibilité d'utiliser ce couple RedOx pour le stockage thermique à haute température. Un tube en quartz de 2,8 cm de diamètre rempli avec un lit compacte de laine de Cu pré-oxydée fut placé verticalement dans un four électrique. Un mélange de gaz 1% O_2/Ar est introduit dans le tube par le bas et la température maximale atteinte est de 1300K. Les tests TG (Netsch STA 409) sont effectués sous 20, 1 et 0,1% O_2/Ar . Les cinétiques de réaction étudiées par thermogravimétrie et lors de tests en réacteur, montrent que la vitesse de réaction de la ré-oxydation dépend fortement de la concentration en O_2 du gaz injecté dans le système. La présence de frittage durant la réduction à haute température est aussi mentionnée. Alonso *et al.* (2015) ^[82] ont étudié le couple CuO/Cu_2O , sous air et sous argon, en utilisant un réacteur solaire rotatif. Ils ont remarqué une différence de température de 300°C entre la réduction sous air et sous Ar, la température étant plus élevée sous air. Le taux de conversion rapporté pour l'étape de réduction est de 80% sous argon à 900°C et de 40% sous air à 1000°C. Concernant le taux de conversion pour l'étape d'oxydation, seulement 9% est observé, sous air à 700°C. Ces résultats montrent l'impact des conditions expérimentales, de l'effet de frittage et de la morphologie du matériau sur sa réactivité et sa stabilité. Une réduction des pics de réduction et d'oxydation au cours de plusieurs cycles est observée, plus marquée pour le taux de conversion de l'oxydation, remarquant

une perte dans la fraction de matériau actif à chaque nouveau cycle. La rotation du réacteur permet une meilleure réactivité du matériau par le mélange des particules. Toutefois, durant la réduction, la rotation regroupe les particules en petites sphères, et la présence d'air lors de la réduction augmente ce phénomène, ce qui peut affecter la réaction redox. Le couple redox $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ a été étudié précédemment dans un cycle en trois étapes pour la production d'hydrogène, présentant une température de réduction de 1300°C sous atmosphère inerte à la pression atmosphérique [83]. La cinétique de l'oxydation Fe_3O_4 dans l'air, après réduction, a été étudiée par Monazam *et al.* (2014) [84] entre 750°C et 900°C , montrant un taux de conversion plus élevé lorsque la température augmente, atteignant environ 80% à 900°C .

4.2. Les systèmes à base d'oxydes mixtes

Des systèmes plus complexes sont étudiés dans le but d'améliorer les propriétés et/ou de pallier aux désavantages des oxydes simples démontrant un fort potentiel pour le stockage thermochimique. Généralement, un oxyde secondaire peut être incorporé pour augmenter la concentration en lacunes d'anions dans la maille et ainsi améliorer le transport de l'oxygène. Des différences en degré d'oxydation et taille d'atomes amènent un déséquilibre de charges et des contraintes dans la maille, augmentant les lacunes dans la maille et améliorant le transfert de l'oxygène. Au-delà du dopage des matériaux, la recherche progresse dans le domaine des oxydes métalliques mixtes [85, 86] et des pérovskites [87]. Concrètement, la performance RedOx sur le long terme d'un matériau peut être améliorée en entravant la croissance des grains par l'addition d'un oxyde secondaire. Plusieurs études ont fait l'objet de recherches dans cette optique.

Le cycle RedOx de l'hercynite est utilisé pour la production de H_2 ou CO , et a été évalué par Ehrhart *et al.* (2014) [86] pour une utilisation potentielle en stockage thermochimique, en considérant la réaction suivante : $(\text{Co},\text{Ni})\text{Fe}_2\text{O}_4 + 3 \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Heat} \leftrightarrow (\text{Co},\text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4 + 2 \text{FeAl}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$. Motohashi *et al.* (2008) [88] ont étudié le système à base d'oxyde de cobalt $\text{REBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$, où RE peut être Dy, Y, Yb ou Lu, pour le stockage d'oxygène, mais cette réaction se déroule en dessous de 400°C sous 1 atm de O_2 . Dans cette étude, ils attirent l'attention sur les différences de capacité d'oxygène stocké/libéré en fonction de la terre rare ajoutée. Un oxyde mixte de cérium-zircone a été synthétisé par voie hydrothermale en eau supercritique et étudié pour le stockage de l'oxygène par Kim *et al.* (2007) [89] qui proposent cette méthode comme une voie possible pour l'amélioration de la stabilité thermique et de la capacité de stockage de l'oxygène du matériau, de par sa morphologie, comparé aux oxydes mixtes synthétisés par co-précipitation. L'oxyde d'étain dopé par un alcalino-terreux a également été étudié comme potentiel média de stockage de l'oxygène [90]. Parmi plusieurs alcalino-terreux testés, le SnO_2 dopé avec Ba, synthétisé sous la forme de nanosphères, a été testé à 600°C et a démontré une capacité de stockage d'oxygène élevée, ainsi qu'une bonne stabilité thermique.

Carillo *et al.* (2014) [85] ont étudié les oxydes mixtes $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ et ont comparé leurs performances aux oxydes purs Co_3O_4 et Mn_2O_3 . En conclusion, les oxydes mixtes ont démontré des performances égales ou inférieures à celles des oxydes purs. Block *et al.* (2014) [91] ont étudié l'effet de l'addition d'oxyde de fer à l'oxyde de cobalt, et vice versa, et ont montré que dans tous les cas les oxydes mixtes obtenus ont une enthalpie de réaction plus faible que les oxydes purs. Cependant, ils estiment également que l'addition de 10% d'oxyde de fer à l'oxyde de cobalt permet d'obtenir une

enthalpie de réaction satisfaisante et une meilleure réversibilité de la réaction comparée à l'oxyde de cobalt pur. La réversibilité de la réaction redox de pastilles à base d'oxyde de cobalt avec flux gazeux traversant a été étudiée par Pagkoura *et al.* (2014) ^[92] ; avec l'addition d'alumine, de cérine, d'oxyde de fer, d'oxyde de manganèse, de zircon ou avec du carbure de silicium, en utilisant un flux d'air chauffé entre 800 et 1000°C. Avec 25 %masse de dopage à l'oxyde de cérium, les cinétiques de réactions de l'oxyde de cobalt sont améliorées, mais pas la stabilité thermo-mécanique du matériau structuré. Avec 10 à 20% en masse d'alumine ou d'oxyde de fer ajouté, la pastille d'oxyde de cobalt parvient à garder une bonne stabilité thermo-mécanique au cours de 10 cycles redox tout en maintenant les bonnes performances de l'oxyde de cobalt pour le stockage thermo-chimique.

L'oxyde de manganèse a été plus amplement étudié par Carillo *et al.* (2015) ^[93], pour une application en stockage thermo-chimique, en cherchant à améliorer ses performances avec l'addition d'oxyde de fer. Dans leur étude, l'incorporation d'oxyde de fer n'a pas permis d'éviter le frittage, mais a néanmoins permis d'augmenter la densité de stockage d'énergie du matériau et également d'améliorer et de stabiliser le taux d'oxydation de l'oxyde sur une expérience de 30 cycles redox. Le matériau qui a présenté la réaction de ré-oxydation la plus rapide et la plus stable est le composé mixte de Mn_2O_3 avec l'incorporation de 20% de fer.

4.3. Les systèmes à base de pérovskites

Les oxydes métalliques mixtes à structure pérovskite permettent une mobilité élevée de l'oxygène et la capacité d'absorber et de relacher l'oxygène au cours de cycles avec réduction endothermique et oxydation exothermique. Leurs cinétiques de réduction/oxydation peuvent être améliorées par des substitutions de métaux alcalinaux-terreux en site A ou de cations métalliques en site B avec pour but de créer des lacunes (sous-stoechiométrie en oxygène), ce qui a pour résultat d'obtenir des sites d'absorption de l'oxygène plus accessibles pour la ré-oxydation du matériau. Un travail approfondi sur les pérovskites pourrait amener à de potentielles applications en stockage thermique de l'énergie. Masunaga *et al.* (2012) ^[94] ont étudié des oxydes à base de fer avec une structure pérovskite, pour le procédé d'adsorption de l'oxygène par inversion de pression, et ont trouvé que $Sr_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-\delta}$ présente la capacité de sorption de l'oxygène la plus élevée, à 450°C. Des analyses thermogravimétriques montrent que ces matériaux ont une bonne stabilité lors de cycles de sorption/désorption de l'oxygène. Shen *et al.* (2014) ^[95] ont étudié la structure pérovskite $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ pour le transport de l'oxygène et rapportent que le dopage au cobalt améliore la désorption de l'oxygène par le matériau. En comparaison avec deux autres matériaux substitués sur site A, $La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ et $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$, $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ a démontré une meilleure stabilité et capacité de régénération pendant les cycles de sorption/désorption à 750°C. Galinsky *et al.* (2015) ^[96] ont étudié $Ca_{1-x}Sr_xMnO_3$ et $Ca_{1-x}Ba_xMnO_3$ pour la même application. Alors que l'incorporation de Ba dans $CaMnO_3$ ne semble avoir aucun effet, l'ajout de Sr dans $CaMnO_3$, quant à lui, a permis au matériau de supporter plus d'une centaine de cycles redox isothermes à 850°C. Lin *et al.* (2009) ^[97] ont étudié un matériau à structure pérovskite, $Sr_{0.5}Ca_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_3$, pour la capture de CO_2 à haute température. Ils ont observé une différence de comportement du matériau pour la sorption de CO_2 en dessous et au dessus de 750°C. En dessous de 750°C, la cinétique de sorption dépend de la température et de la pression de CO_2 , alors qu'au dessus de 750°C la capacité

de sorption de CO₂ diminue avec l'augmentation de la température et la diminution de la pression de CO₂. Gupta *et al.* (2015) ^[98] ont étudié la capacité de nano-CaFeO_{2.5} à capturer du CO₂ des gaz chauds d'échappement. Ils n'ont remarqué aucune perte de capacité de capture du CO₂ au cours d'une trentaine de cycles de carbonation/calcination, dans une atmosphère de CO₂ à 500°C. Le matériau commence sa régénération sous air à 650°C et commence à recapturer du CO₂ à 450°C.

Certains oxydes mixtes présentent une capacité d'échange de l'oxygène élevée avec un effet thermique notable pendant les réactions redox, et constituent ainsi une alternative importante à considérer pour le stockage thermique de l'énergie solaire à haute température. Plus de recherches sont nécessaires dans ce domaine pour permettre de proposer un système de stockage thermochimique optimal, adapté à l'énergie solaire concentrée.

5. Sélection de systèmes à fort potentiel pour le stockage thermochimique et discussion

Plusieurs candidats ont été sélectionnés parmi les composés stoechiométriques présentés précédemment, en fonction de leur densité de stockage gravimétrique élevée et de la température requise pour leur réaction, pour servir d'éléments de base à la recherche et le développement de matériaux pour le stockage thermochimique à haute température à base de réactions solide-gaz réversibles. Les réactions à base d'oxydes mixtes ou non-stoechiométriques (cas des pérovskites) ne sont pas considérées dans cette sélection.

5.1. Sélection basée sur des critères requis définis

Pour être éligible pour des applications en CSP à haute température, la température minimum de décomposition considérée est de 400°C, pour une bonne compatibilité avec les technologies cylindro-parabolique et centrales à tour à plus hautes températures.

Les candidats pré-sélectionnés doivent respecter un certain nombre de critères, comme par exemple avoir un prix peu élevé et ne pas être toxiques. La non-toxicité pour l'environnement et/ou pour l'homme est considérée en premier, en se basant sur les informations disponibles dans les fiches de sécurité des produits. PbO₂, PbCO₃, CdCO₃, Be(OH)₂ et UO₃ ne seront donc pas pris en compte dans la suite de la sélection à cause de leur toxicité. Les sulfates ne sont également plus considérés par la suite car ils démontrent des problèmes de toxicité et de corrosivité des oxydes de soufre gazeux libérés durant la décomposition. En ce qui concerne Cr₂O₁₂, Li₂O₂, MgO₂ et Sb₂O₅, les températures de transitions sont trop basses pour une récupération de la chaleur qui soit efficace. Dans la famille des hydroxydes et des carbonates, les composés suivants sont également éliminés de la sélection à cause de températures de réaction trop basses : MgCO₃, ZnCO₃, Mg(OH)₂, Mn(OH)₂, Ni(OH)₂, Zn(OH)₂ et Cd(OH)₂. Le coût des matières premières et de traitement de PtO₂ et Rh₂O₃ est trop élevé pour que l'utilisation de ces matériaux dans une application à grande échelle soit viable, ils ne seront donc pas considérés.

Les candidats restants sont : CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , CuO , V_2O_5 , BaO_2 , Mn_2O_3 et Mn_3O_4 .

Parmi cette sélection, Co_3O_4 et Sr(OH)_2 sont les plus coûteux, mais ces deux composés sont gardés dans la sélection. Enfin, également dans cette sélection, V_2O_5 possède un point de fusion bien en dessous de la température de transition (690°C), résultat observé expérimentalement en chauffant de la poudre commerciale de V_2O_5 sous $20\% \text{O}_2/\text{Ar}$ jusqu'à 1400°C , ce qui rend ce composé inexploitable pour le cyclage dans des réactions redox réversibles. BaO_2 possède également un point de fusion bas (450°C), ce qui semble peu adapté pour la réoxydation de BaO , mais des résultats récents ont montré que ce couple redox pouvait toutefois être utilisé pour le stockage d'énergie de façon réversible [79, 80].

5.2. Détermination des températures de transition et validation expérimentale

Les températures de transition des composés sélectionnés ont été estimées à partir de données thermodynamiques et validées grâce à des mesures expérimentales. Pour les espèces considérées, le diagramme d'Ellingham a été utilisé pour une première évaluation des conditions requises pour obtenir des réactions complètes (Fig. 3, 4 et 5). Dans le cas des oxydes métalliques, l'air peut être utilisé comme réactif et fluide caloporteur. C'est pourquoi la droite $\Delta G^\circ = RT \cdot \ln(P_{\text{O}_2})$, correspondant au gaz réactif O_2 pour une pression partielle de 20%, est incluse dans le diagramme pour déterminer les températures de transition dans une composition de l'atmosphère qui soit représentative (pour comparaison, les mêmes pressions partielles de vapeur d'eau et de CO_2 sont considérées).

De façon générale, on peut observer que la température de dissociation diminue quand la pression partielle du gaz réactif diminue (Fig. 3, 4, 5). La variation de la température de transition pour les oxydes en fonction des variations de pression a également été représentée selon le diagramme de Van't Hoff (Fig. 6) où l'on observe aisément la diminution de la température (augmentation de $1/T$) de réaction avec la diminution de la pression.

Les températures théoriques de transition obtenues pour chaque composition d'atmosphère sont données dans le tableau 5. Comme observé précédemment dans la littérature, on remarque qu'un changement de phase est présent en dessous de la température de transition pour les oxydes de vanadium et de baryum, ce qui les rend inadaptés pour des applications en TES. On peut également noter que les températures de transition de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ et $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$ sont trop élevées pour une application pratique en stockage couplé au CSP.

Tableau 5. Températures théoriques de transition des composés métalliques sélectionnés, avec 20% de gaz réactif.

<i>Catégorie</i>	<i>Couple chimique</i>	<i>Température de transition (°C)</i>
<i>Oxydes</i>	BaO ₂ /BaO	775
	Co ₃ O ₄ /CoO	790
	Mn ₂ O ₃ /Mn ₃ O ₄	820
	CuO/Cu ₂ O	1025
	Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	1290
	Mn ₃ O ₄ /MnO	1575
<i>Carbonates</i>	CaCO ₃ /CaO	785
	SrCO ₃ /SrO	1090
	BaCO ₃ /BaO	1365
<i>Hydroxydes</i>	Ca(OH) ₂ /CaO	445
	Sr(OH) ₂ /SrO	625
	Ba(OH) ₂ /BaO	820

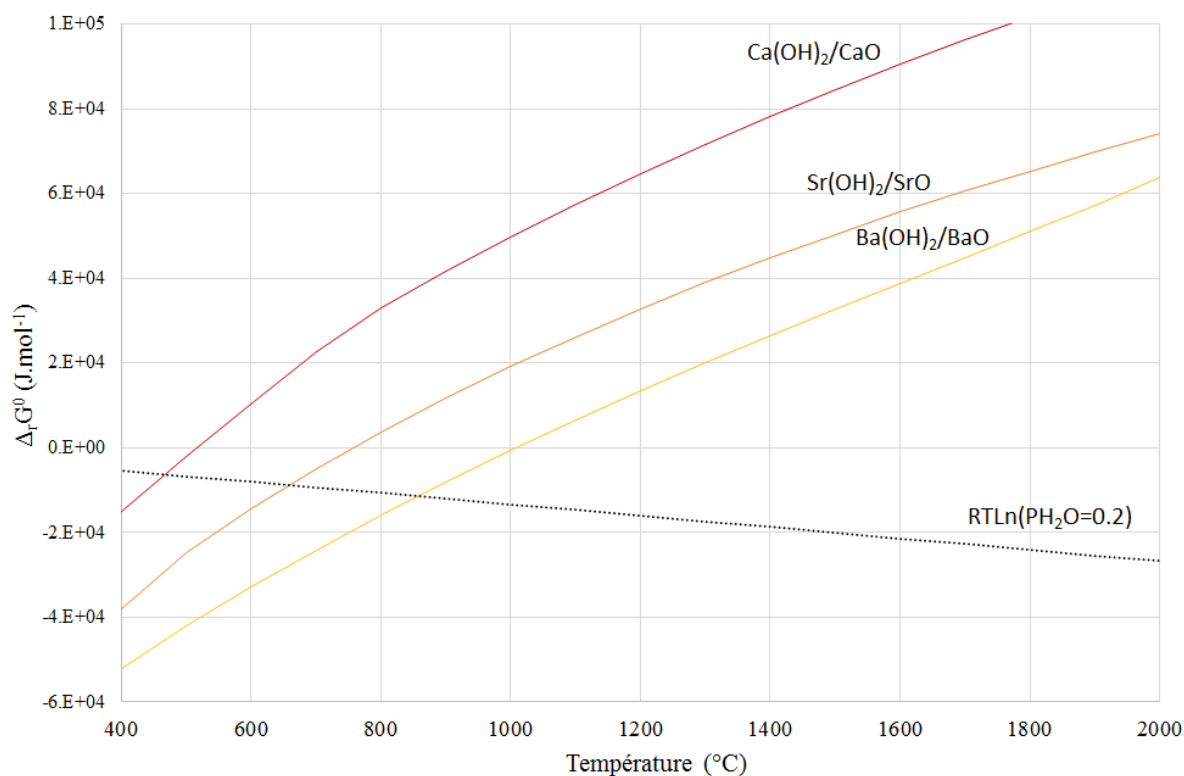


Figure 3. Diagramme d'Ellingham pour les hydroxydes sélectionnés.

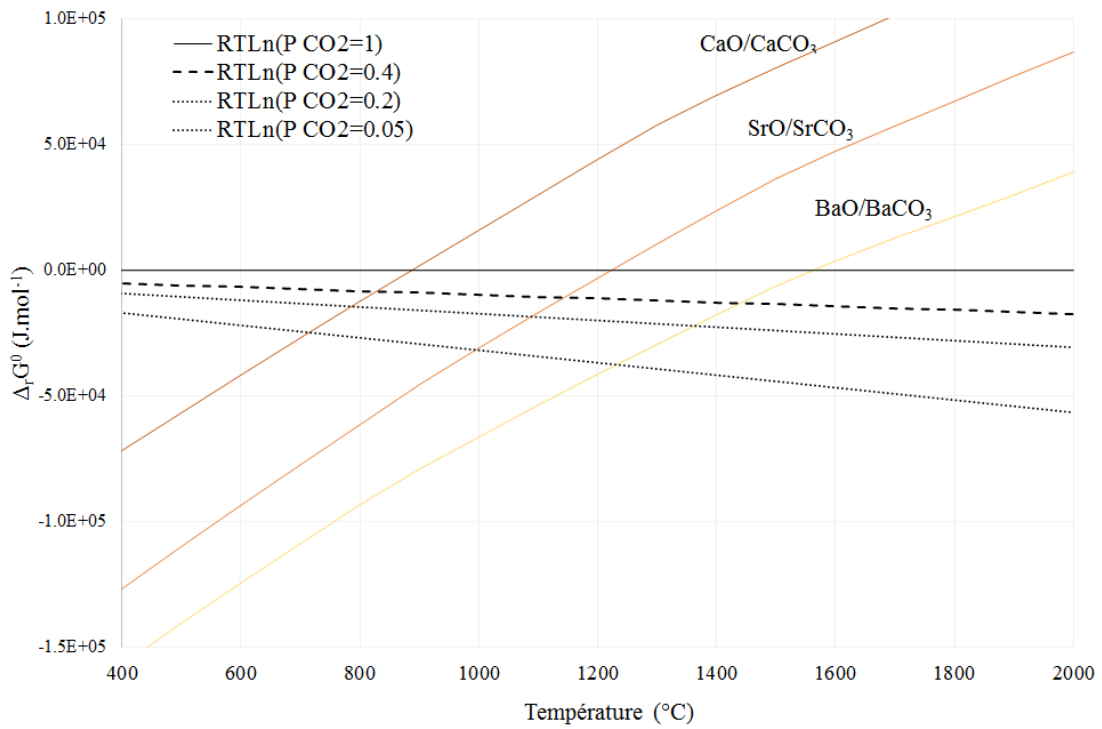


Figure 4. Diagramme d'Ellingham pour les carbonates sélectionnés.

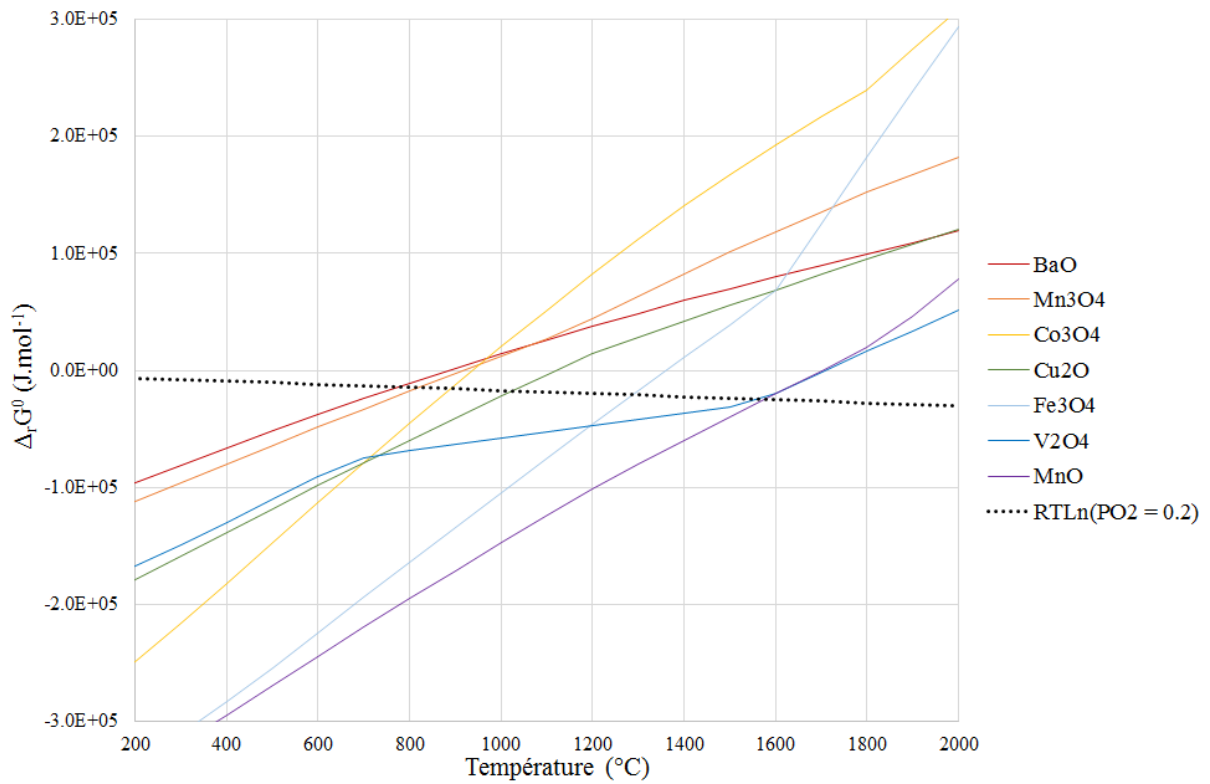


Figure 5. Diagramme d'Ellingham pour les oxydes sélectionnés.

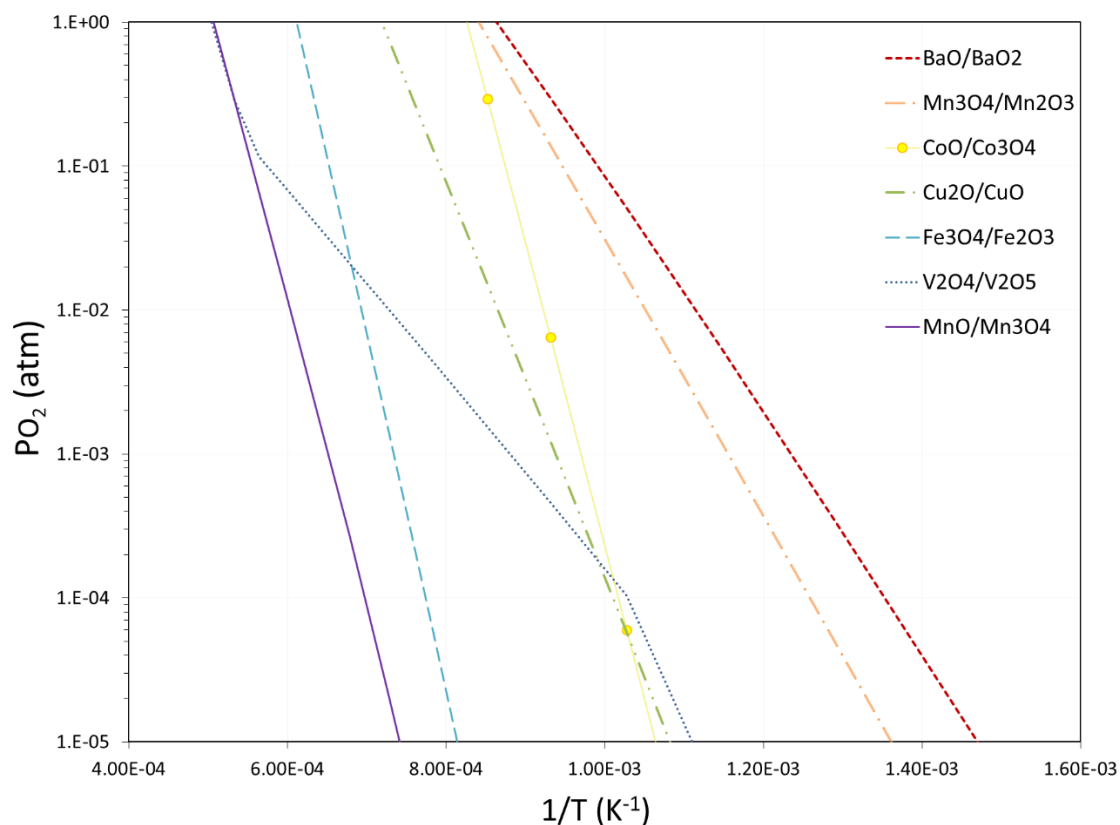


Figure 6. Diagramme de Van't Hoff pour les oxydes sélectionnés.

Une étude expérimentale a été effectuée sur les composés sélectionnés pour déterminer les températures de transition (Tableau 6 et 7), ainsi que pour vérifier la réversibilité des réactions, en fonction de l'atmosphère gazeuse (20% O₂ pour les oxydes, 20% CO₂ pour les carbonates, avec 80% de gaz inerte, Ar). Une analyse thermogravimétrique (ATG) des composés métalliques a été faite au moyen d'un système Netzsch STA 449 F3. Des profils non-isothermes ont été réalisés pour la caractérisation des réactions en utilisant des rampes de chauffe et de refroidissement de 10°C/min et de 20°C/min (en utilisant un débit volumique de 10 sccm de O₂ ou CO₂ pour 40 sccm d'Ar comme gaz porteur). Alors que l'étape de réduction est souvent complète quelque soit le composé, l'étape de ré-oxydation présente des cinétiques de réaction extrêmement lentes pour certains composés, ce qui nécessite la mise en place d'études et de tests pour améliorer la réversibilité des réactions (ex : dopage, stabilisation avec un support inerte, morphologie contrôlée par la méthode de synthèse, ...).

Durant la chauffe, la perte de masse de l'échantillon, mesurée en ATG, correspond à la libération de O₂ (ou CO₂) pendant l'étape de décomposition du composé (ex : réduction/calcinage). Au cours du refroidissement, le matériau ré-absorbe le gaz relâché (ex : oxydation/carbonatation) pour revenir à sa stoechiométrie initiale et regagne la masse perdue à l'étape précédente, étape qui caractérise la réversibilité de la réaction. Les températures de réduction et de ré-oxydation sont habituellement différentes du fait d'un phénomène d'hystérèse dû aux limitations cinétiques (Fig. 7). Le flux de chaleur absorbé et libéré par l'échantillon, mesuré par DSC, peut également être mis en évidence durant un cycle. Les pics exothermiques et endothermiques qui accompagnent les variations de masse illustrent la capacité de stockage de l'énergie durant un stockage thermique.

La ré-oxydation, mesurée par la prise de masse, est plus sensible à la rampe de chauffe utilisée pour le refroidissement que ne l'est la réduction à cause des limitations cinétiques. Ceci est dû au fait que la réaction solide-gaz est principalement contrôlée par le transfert de matière (diffusion de l'oxygène à la surface de l'oxyde, adsorption puis diffusion en phase solide à travers la maille de l'oxyde). L'utilisation de rampes rapides pour le refroidissement réduit le temps durant lequel l'échantillon se trouve dans la tranche de température adéquate pour une reprise de masse rapide, entraînant un faible taux de conversion pour la ré-oxydation. Les cinétiques de réaction dépendent aussi de la stabilité thermique du matériau et du frittage qui réduit la surface disponible pour la réaction solide-gaz.

Les résultats obtenus par ATG montrent une décomposition rapide et complète pour tous les composés. Une reprise complète de la masse (O_2) est observée pour la ré-oxydation de CoO en Co_3O_4 (Fig. 7). En revanche, Mn_3O_4 (Fig. 8), Cu_2O (Fig. 9) et Fe_3O_4 (Fig. 10) ne parviennent pas à se ré-oxyder complètement en Mn_2O_3 , CuO et Fe_2O_3 (Tableau 7).

L'influence de la température d'oxydation est également mise en évidence dans le cas de Cu_2O (Fig. 9), le rendement de réoxydation le plus élevé étant observé à $950^\circ C$. Les deux dernières réactions d'oxydation à $950^\circ C$ de la figure 9 montrent la répétabilité des cycles d'oxydation / réduction de l'oxyde de cuivre même si la réoxydation n'était pas totale par rapport à la première réduction (réduction totale et rendement de réoxydation de 87,5%). Au cours d'expériences antérieures avec de l'oxyde de cuivre, Hänchen *et al.* (2012) ^[81] ont noté une étape de réduction plus rapide du matériau par rapport à l'étape d'oxydation, également affectée par la concentration d' O_2 . Sous air, les températures de réduction et d'oxydation de la poudre de Cu_2O en TGA sont mesurées respectivement à $1075^\circ C$ et $1000^\circ C$, et la réoxydation de Cu_2O à CuO atteint une conversion de 92% pour un cycle.

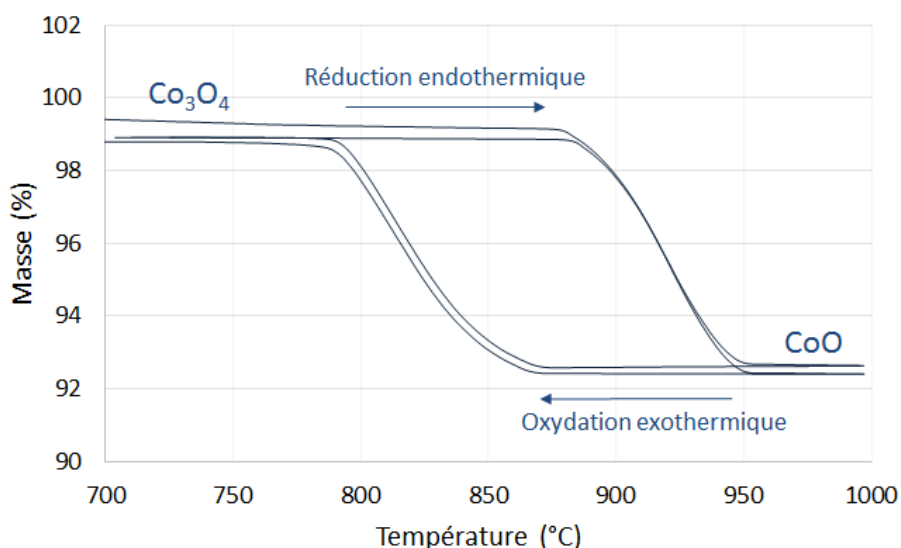


Figure 7. Hystérèse de la réaction RedOx du couple Co_3O_4/CoO sous 20% O_2 .

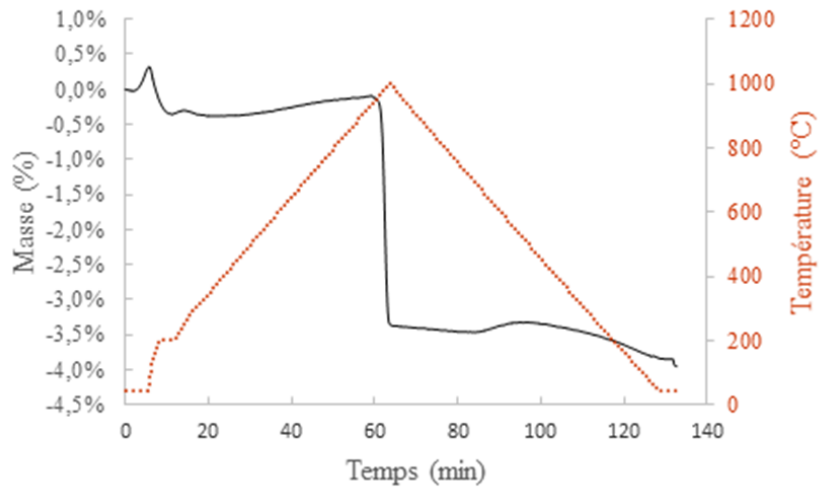


Figure 8. Analyse TG de Mn_2O_3 commercial sous 20% O_2 .

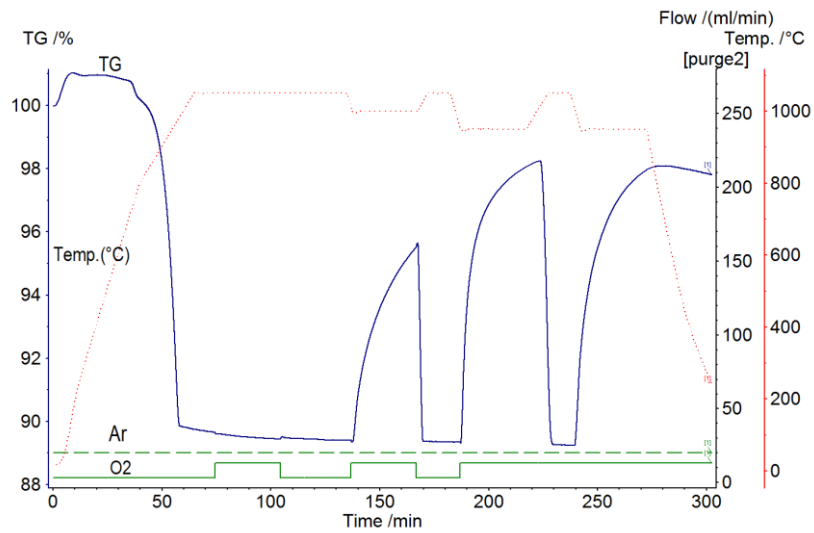


Figure 9. Analyse TG de CuO commercial à 1050°C, 1000°C et 950°C sous 20% O_2 .

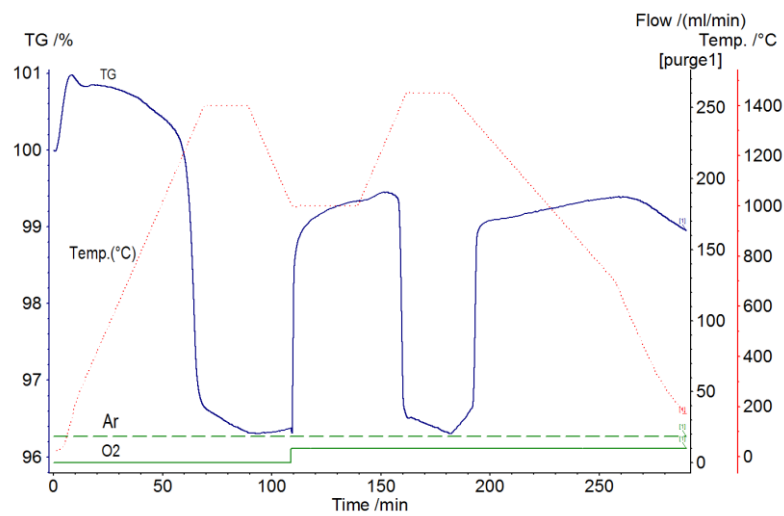


Figure 10. Analyse TG de Fe_2O_3 commercial, entre 1000°C et 1400°C (sous Ar et sous 20% O_2).

Pour les carbonates, la décomposition de $BaCO_3$ dans 20% de CO_2 n'est pas observée en dessous de $1400^\circ C$, et une atmosphère inerte fut requise pour abaisser la température de transition et parvenir à calciner le composé. $CaCO_3$ et $SrCO_3$ purs ne montrent pas une réversibilité complète de la réaction durant les cycles de calcination/carbonation (Tableau 7). Une des causes semble être la formation d'une couche de carbonate en surface, empêchant la diffusion correcte du CO_2 jusqu'au cœur des particules non converties. Le mélange de carbonates avec un agent stabilisant peut aussi être utilisé pour réduire le frittage et améliorer la stabilité du matériau et ces systèmes seront étudiés de façon plus approfondie dans le Chapitre 5. Les températures de transition mesurées sont proches des températures prédites par la thermodynamique, à part pour $BaCO_3/BaO$. Concernant les hydroxydes retenus dans cette étape de sélection, la caractérisation expérimentale des réactions est également présentée en détail dans le Chapitre 5.

Tableau 6. Températures de réaction des oxydes métalliques étudiés. La température présentée est celle relevée au début de la réaction.

<i>Composé chimique</i>	<i>Co_3O_4</i>	<i>CuO</i>	<i>Fe_2O_3</i>	<i>Mn_2O_3</i>
<i>Température de réduction ($^\circ C$)</i>	890 (20% O_2)	1018 (20% O_2)	1361 (20% O_2)	903 (20% O_2)
<i>Température de ré-oxydation ($^\circ C$)</i>	772 (Ar)	958 (Ar)	1145 (Ar)	710 (Ar)

Tableau 7. Valeurs expérimentales pour les poudres commerciales de Mn_2O_3 , Fe_2O_3 et CuO .

Composés	Réduction Δm (%)	Oxydation Conversion (%)	ΔH (kJ/kg)
Mn_2O_3/Mn_3O_4	3,34	19,1	148
Fe_2O_3/Fe_3O_4	3,5	86	438
CuO/Cu_2O	10,1	87,5	536

Tableau 8. Températures de réaction des carbonates étudiés. La température présentée est celle relevée au début de la réaction.

<i>Composé chimique</i>	<i>$BaCO_3$</i>	<i>$CaCO_3$</i>	<i>$SrCO_3$</i>
<i>Température de calcination ($^\circ C$)</i>	1025 (Ar)	807 (20% CO_2) 670 (Ar)	1122 (20% CO_2) 873 (Ar)
<i>Température de carbonatation ($^\circ C$)</i>	None	766	1106

5.3. Influence de la mise en forme sur la stabilité au cyclage

Parmi les composés simples sélectionnés, Co_3O_4 apparaît comme étant le plus prometteur, démontrant une réversibilité complète de la réaction et de rapides cinétiques qui sont des éléments clé pour que le matériau puisse être utilisé efficacement pour le stockage thermique de l'énergie solaire. Une étude de la mise en forme de ce matériau et de son influence sur ses performances redox au cours de plusieurs cycles successifs a donc été menée.

Le cyclage de la poudre commerciale de Co_3O_4 ($D_{50} = 9,3 \mu\text{m}$, taille estimée par granulométrie) sous forme d'un lit fixe de poudre a été effectué en plaçant la poudre (1 g) au centre d'un tube en quartz (diamètre 16 mm, milieu du tube à 17,5 cm de l'entrée) placé à l'intérieur d'un four vertical (Fig. 11), sous un débit d'air de 150 NmL/min, entre 765°C et 930°C. La température est mesurée par un thermocouple de type K plongeant dans le lit de poudre. En sortie, le gaz est analysé à l'aide d'une sonde zirconite permettant de mesurer la concentration en oxygène en continu. Une production de O_2 est détectée pendant la réduction tandis que l'oxydation entraîne une consommation de O_2 . Le matériau est stable sur plusieurs cycles (8) et présente une conversion totale durant toute la durée de l'expérience (Fig. 12). Les températures au pic de réactions sont de 920°C pour la réduction, et 840°C pour l'oxydation, en moyenne sur tous les cycles effectués. On remarque lors de l'expérience une différence de température d'environ 22°C entre la consigne de température et la température mesurée dans le tube avec un thermocouple.

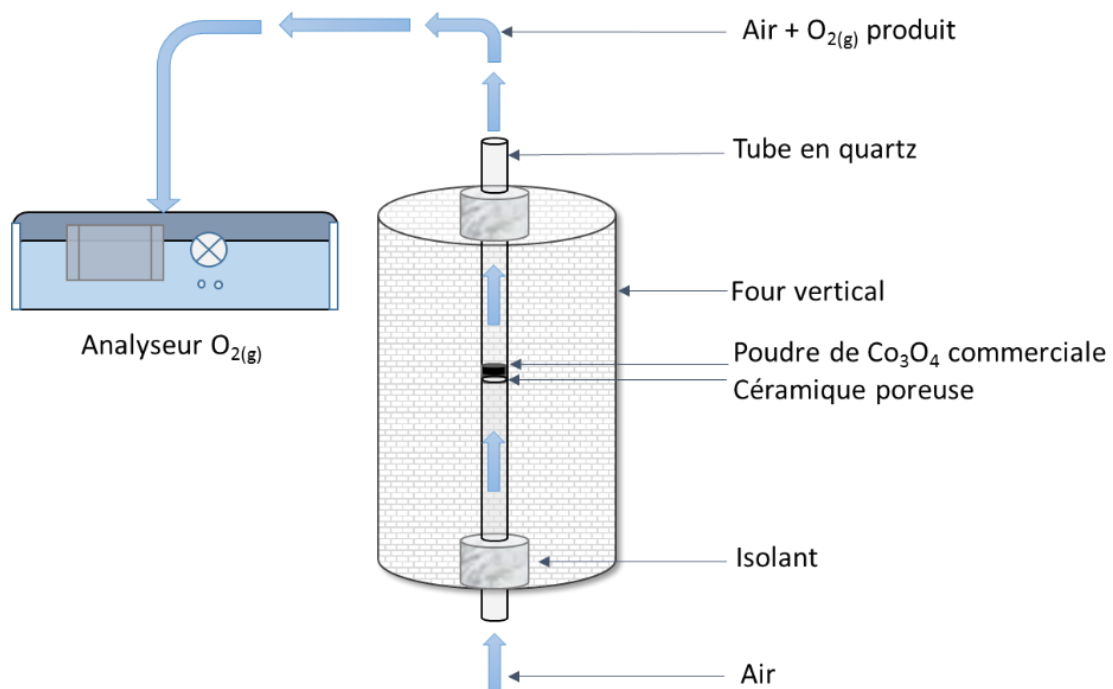


Figure 11. Four vertical avec lit fixe et analyse de $\text{O}_2(\text{g})$.

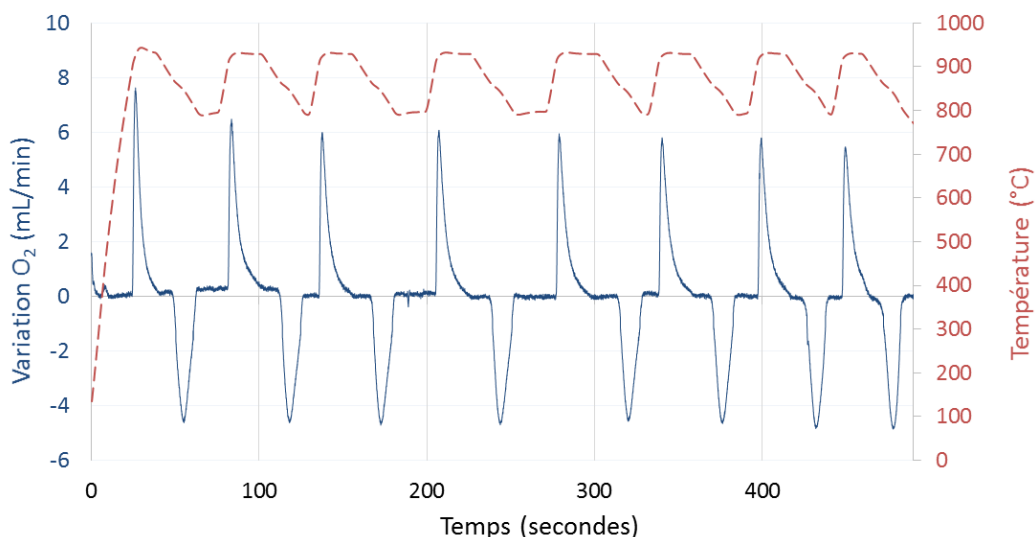


Figure 12. Analyse de l'oxygène (débit produit positif et consommé négatif) au cours de plusieurs cycles de réduction/oxydation de Co_3O_4 commercial en lit fixe.

L'influence de la mise en forme du matériau élaboré sous forme d'une structure poreuse sur la stabilité des performances redox a ensuite été étudiée. De la poudre commerciale de Co_3O_4 a été calcinée à 1000°C pendant 3 heures avant d'être mise en forme de mousse. Pour la mise en forme, la poudre commerciale calcinée de Co_3O_4 est dispersée dans de l'éthanol, en présence d'un liant (Butvar B98, 15% en masse). Le mélange est placé sous agitation sur une plaque chauffante à 40°C environ, pour aider la dissolution des composants. Une mousse en polyuréthane (porosité 10 ppi) est découpée à la taille voulue ($1,5\text{cm} \times 3\text{cm}$) et imprégnée du mélange à plusieurs reprises, jusqu'à obtenir l'épaisseur désirée. La mousse est ensuite séchée et calcinée à 700°C pendant 4 heures pour éliminer les composants organiques (mousse en polyuréthane et liant) et obtenir une mousse poreuse de Co_3O_4 (4 g en moyenne) (Fig. 13). Les mousses ainsi obtenues ont été cyclées sous air, en étant placées au centre d'un tube en céramique horizontal (diamètre $50 \times 40\text{mm}$), disposé à l'intérieur d'un four (Carbolite) (Fig. 14).

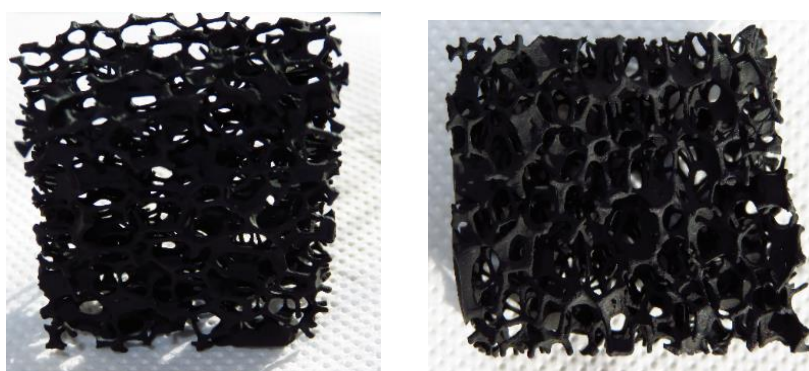


Figure 13. Mousses de Co_3O_4

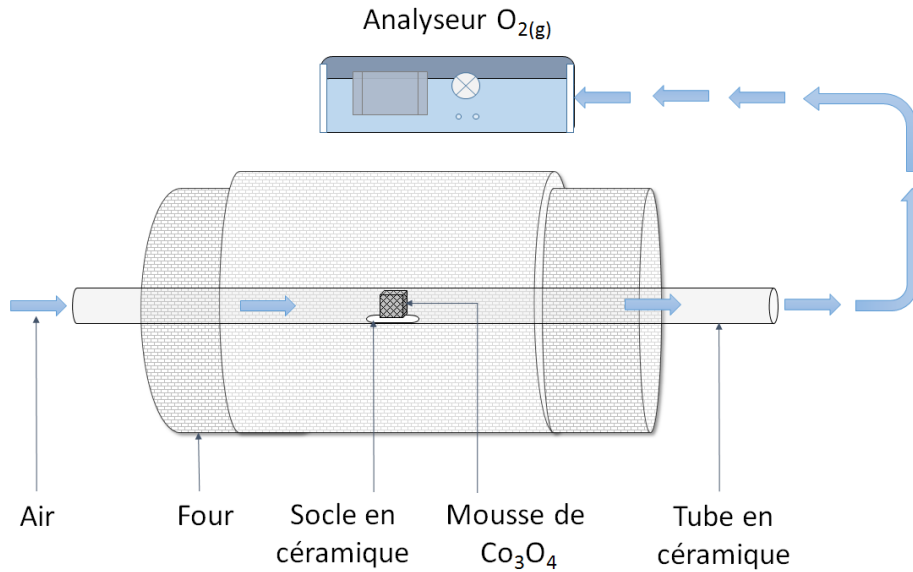


Figure 14. Four horizontal tubulaire avec mousse poreuse et analyse de O_2 .

Des cycles sont effectués dans différentes conditions expérimentales. Sous un débit d'air de 0,6 NL/min entre 680°C et 985°C (mesurés par un thermocouple au dessus de l'échantillon), le signal de O_2 saturé (échelle maximum de mesure à 25%) donc le débit de gaz vecteur a été augmenté pour diluer davantage l'oxygène émis. Sous un débit d'air augmenté à 0,7 NL/min et entre 700°C et 960°C, des réactions complètes et réversibles sont observées pour la réduction et la ré-oxydation (Fig. 15). Les températures au pic de réaction sont de 880°C pour la réduction, et 750°C pour l'oxydation, en moyenne sur tous les cycles effectués. Ces températures étant mesurées dans le flux de gaz au dessus de l'échantillon, elles ne représentent pas les températures exactes de réaction du matériau et sont donc inférieures aux températures de réaction mesurées en thermobalance.

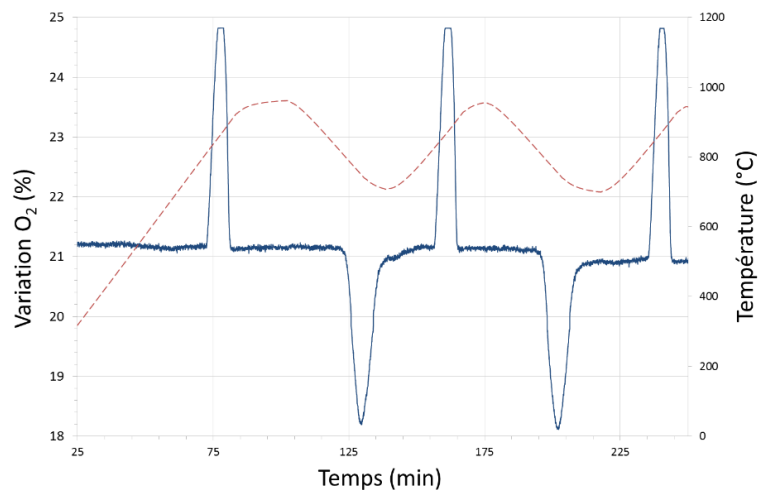


Figure 15. Analyse de la concentration en oxygène en sortie au cours de plusieurs cycles de réduction/oxydation de mousse de Co_3O_4 en four tubulaire.

Par conséquent, la mise en forme de Co_3O_4 (lit fixe ou mousse) ne modifie pas de façon notable la réactivité (capacité d'échange de l'oxygène au cours des cycles redox) et la stabilité au cyclage.

5.4. Influence de la méthode de synthèse

La méthode de synthèse affecte grandement le rendement de la réoxydation de Mn_2O_3 , comme mentionné par Carillo *et al.* (2014) [76] qui ont souligné l'effet de la morphologie sur la réactivité de Mn_2O_3/Mn_3O_4 . Les performances de ce matériau semblent très sensibles notamment à la taille initiale des particules [76], où les particules plus petites (nm) entraveraient la diffusion d' O_2 en favorisant le frittage du matériau.

Sur la base de ces résultats, l'influence de la morphologie du matériau sur sa réactivité a été étudiée ici en considérant différentes techniques de synthèse : poudre commerciale (Fig. 8), Pechini (Fig. 16a), précipitation dans l'ammoniaque (Fig. 16b). La poudre commerciale ne se réoxyde pas de manière significative (Fig. 8). Pour Mn_2O_3 synthétisé par Pechini, la ré-oxydation est faible et une poudre rouge est récupérée après ATG indiquant la présence majoritaire de Mn_3O_4 , tandis que Mn_2O_3 synthétisé par précipitation dans l'ammoniaque (Fig. 16b) est capable de récupérer O_2 même si la réoxydation n'est pas totale (réduction totale et rendement de réoxydation de 93%). On remarque que les deux poudres synthétisées souffrent du frittage. Dans le cas de la poudre synthétisée par Pechini, la morphologie très poreuse (Fig. 17a) devient une formation compacte et non poreuse (Fig. 17b). Dans le cas de la poudre synthétisée avec l'ammoniaque, les particules initiales sont sphériques et nanométriques (Fig. 17c). Après ATG, on retrouve la forme de « corail » [76] (Fig. 17d) qui permet à l'oxygène de circuler à l'intérieur du matériau. Ainsi, la poudre possédant le meilleur taux de conversion pour l'oxydation est donc celle synthétisée par précipitation dans l'ammoniaque. Dans le chapitre 3, l'amélioration des performances de Mn_2O_3 est étudiée par la synthèse d'oxydes mixtes et la méthode de synthèse Pechini est choisie pour synthétiser les poudres (faible réactivité de Mn_2O_3 pur) pour pouvoir mettre en évidence les améliorations notables apportées avec l'addition d'un second métal (Fe, Co, Cu) à l'oxyde de manganèse.

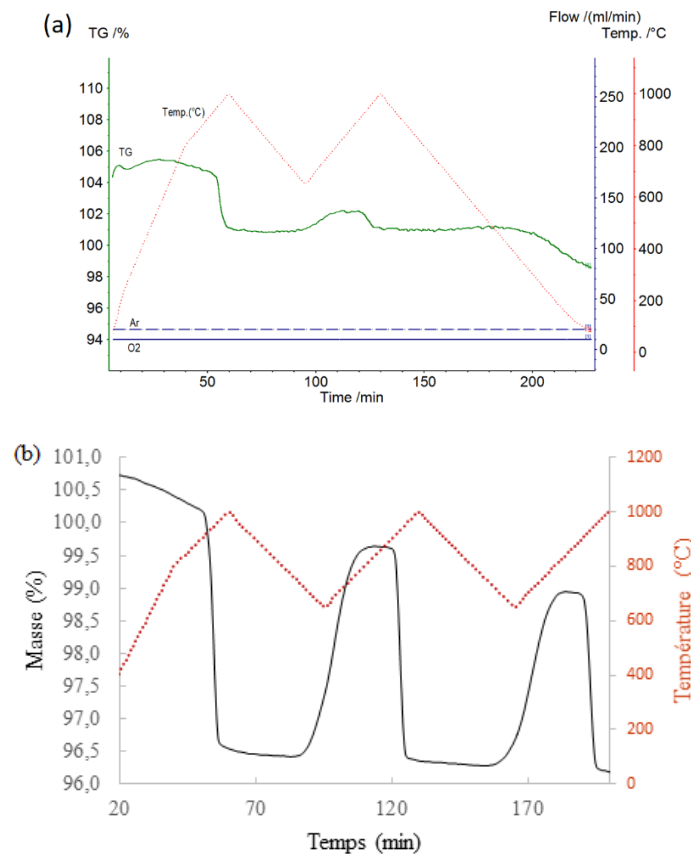


Figure 16. ATG de Mn_2O_3 synthétisé par (a) Pechini, (b) précipitation dans l'ammoniaque.

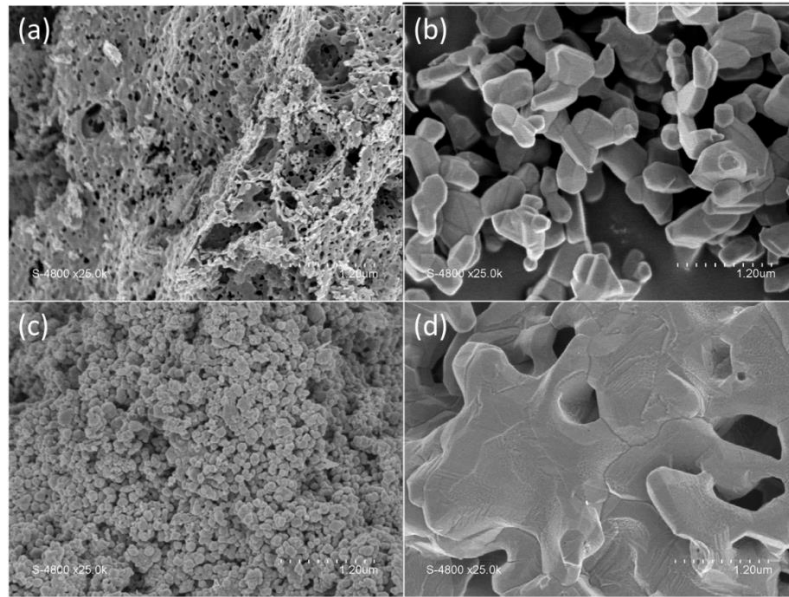


Figure 17. Images MEB de Mn_2O_3 poreux synthétisé par Pechini (a) avant ATG, (b) après ATG, et de particules de Mn_2O_3 synthétisées par précipitation dans l'ammoniaque (c) avant ATG, (d) après ATG.

6. Conclusion

Une liste des candidats potentiels démontrant de hautes capacités de stockage appliqués au stockage thermochimique couplé au CSP a été établie. La sélection, effectuée d'après une liste de conditions et critères requis, se conclut par le choix des composés suivants : $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, Co_3O_4 , CuO , BaO_2 , et Mn_2O_3 . Le coût des matériaux bruts ou de leur synthèse restera un facteur à prendre en considération pour l'adaptation du procédé à grande échelle. L'analyse expérimentale du système Co_3O_4/CoO démontre que l'oxyde de cobalt est l'oxyde simple le plus adapté. L'optimisation de la réactivité des matériaux et de la réversibilité des réactions pour les autres matériaux sélectionnés est nécessaire, en utilisant, par exemple, le dopage, le contrôle de la morphologie du matériau par la voie de synthèse, la stabilisation du matériau par ajout d'un matériau inerte pour limiter le frittage, ... Les cinétiques de réaction, les propriétés thermodynamiques, et la stabilité au cours des cycles des composés sélectionnés doivent faire l'objet d'une étude plus détaillée afin de confirmer leur pertinence pour des applications en TES. Ensuite, la conception et la mise au point de concepts de réacteurs solaires adaptés sera également nécessaire pour démontrer la faisabilité de la mise en œuvre des matériaux dans des prototypes de réacteurs lors de la charge et de la décharge activées par voie solaire. En outre, la sélection s'est focalisée sur des matériaux purs et les systèmes hybrides peuvent aussi se révéler prometteurs pour cette application et cette voie doit être approfondie. Le chapitre 3 traite de l'étude de matériaux à base d'oxydes mixtes tandis que les matériaux conducteurs ioniques à structures pérovskites sont traités dans le chapitre 4. Le chapitre 5 se focalise sur la caractérisation des performances des carbonates et hydroxydes appliqués au stockage thermochimique, puis des travaux expérimentaux effectués avec un réacteur solaire innovant sur la calcination en continu de particules de carbonate de calcium sont présentés dans le chapitre 6.

7. Références

- [1] Abedin A.H., Rosen M.A. *A critical review of thermochemical energy storage systems*. The open renewable energy J. **4** (2011), p.42-46.
- [2] Solé A., Fontanet X., Barreneche C., Martorell I., Fernández A.I., Cabeza L.F. *Parameters to take into account when developing a new thermochemical energy storage system*. Energy Procedia. **30** (2012), p.380-387.
- [3] Solé A., Fontanet X., Barreneche C., Fernández A.I., Martorell I., Cabeza L.F. *Requirements to consider when choosing a thermochemical material for solar energy storage*. Solar Energy. **97** (2013) p.398-404.
- [4] Solé A., Martorell I., Cabeza L.F. *State of the art on gas-solid thermochemical energy storage systems and reactors for building applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. **47** (2015), p.386-398.
- [5] André L., Abanades S., Flamant G. *Screening of thermochemical systems based on solid-gas reversible reactions for high temperature solar thermal energy storage*. Renew.&Sus. Energy Rev. **64** (2016), p.703-715.
- [6] Muller C., Flamant G. *Energy storage through magnesia sulfation in a fluidized-bed reactor*. A I Ch E Journal **Vol 34, N°3** (1988), p.519-523.
- [7] Tmar M., Bernard C., Ducarroir M. *Local storage of solar energy by reversible reactions with sulfates*. Solar Energy. **26** (1981), p.529-536.
- [8] Kolta G.A., Askar M.H. *Thermal decomposition of some metal sulphates*. Thermochimica Acta **11** (1975), p.65-72.
- [9] Truex T.J., Hammerle R.H., Armstrong R.A. *The thermal decomposition of aluminum sulfate*. Thermochimica Acta. **19** (1977), p.301-304.
- [10] Siriwardane R.V., Poston Jr. J.A., Fisher E.P., Shen M-S., Miltz A.L. *Decomposition of the sulfates of copper, iron(II), iron(III), nickel, and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study*. Applied Surface Science. **152** (1999), p.219-236.
- [11] L'vov B.V., Ugolkov V.L. *Kinetics of free-surface decomposition of magnesium and barium sulfates analyzed thermogravimetrically by the third-law method*. Thermochimica Acta. **411** (2004), p.73-79.
- [12] Tomaszewicz E., Kotfica M., *Mechanism and kinetics of thermal decomposition of nickel(II) sulfate(IV) hexahydrate*. J. Thermal Analysis & Calorimetry. **77** (2004), p.25-31.
- [13] Tagawa H., Saijo H. *Kinetics of the thermal decomposition of some transition metal sulfates*. Thermochimica Acta. **91** (1985), p.67-77.
- [14] Ibanez J.G., Wentworth W.E., Batten C.F., Chen E.C. *Kinetics of the thermal decomposition of zinc sulfate*. Rev Int Hautes Temp Réfract. **21** (1984), p.113-124.
- [15] Grevel K-D., Majzlan J. *Internally consistent thermodynamic data for metal divalent sulphate hydrates*. Chemical Geology. **286** (2011), p.301-306.
- [16] Ferchaud C.J., Scherpenborg R.A.A., Zondag H.A., De Boer R. *Thermochemical seasonal solar heat storage in salt hydrates for residential applications – Influence of the water vapor pressure on the desorption kinetics of MgSO₄.7H₂O*. Energy Procedia. **57** (2014), p.2436-2440.
- [17] Posern K., Kaps Ch. *Calorimetric studies of thermochemical heat storage materials based on mixtures of MgSO₄ and MgCl₂*. Thermochimica Acta. **502** (2010), p.73-76.

- [18] Posern K., Linnow K., Niermann M., Kaps Ch., Steiger M. *Thermochemical investigation of the water uptake behavior of MgSO₄ hydrates in host materials with different pore size*. *Thermochimica Acta*. **611** (2015), p.1-9.
- [19] Hongois S., Kuznik F., Stevens P., Roux J. *Development and characterization of a new MgSO₄ – zeolite composite for long-term thermal energy storage*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **95** (2011), p.1831-1837.
- [20] Whiting G., Grondin D., Bennici S., Auroux A. *Heats of water sorption studies on zeolite-MgSO₄ composites as potential thermochemical heat storage materials*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **112** (2013), p.112-119.
- [21] Yan Z., Wang Z., Liu H., Tu Y., Yang W., Zeng H., Qiu J. *Decomposition and solid reactions of calcium sulfate doped with SiO₂, Fe₂O₃ and Al₂O₃*. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **113** (2015), p.491-498.
- [22] Fuji I., Tsuchiya K., Higano M., Yamada J. *Studies of an energy storage system by use of the reversible chemical reaction: CaO + H₂O ⇌ Ca(OH)₂*. *Solar Energy*. **34** (1985), p.367-377.
- [23] Darkwa K. *Thermochemical energy storage in inorganic oxides: an experimental evaluation*. *Applied Thermal Engineering*. **Vol. 18, N°6** (1997), p.387-400.
- [24] Schmidt M., Szczukowski C., Roßkopf C., Linder M. *Experimental results of a 10 kW high temperature thermochemical storage reactor based on calcium hydroxide*. *Applied thermal eng.* **62** (2014), p.553-559.
- [25] Azpiazu MN, Morquillas JM, Vazquez A. *Heat recovery from a thermal energy storage based on the Ca(OH)₂/CaO cycle*. *Applied thermal eng.* **23** (2003), p.733-741.
- [26] Schaube F., Koch L., Müller-Steinhagen H. *A thermodynamic and kinetic study of the de- and rehydration of Ca(OH)₂ at high H₂O partial pressure for thermos-chemical heat storage*. *Thermochimica Acta*. **538** (2012), p.9-20.
- [27] Murthy M.S., Raghavendrachar P., Sriram S. *Thermal decomposition of doped calcium hydroxide for chemical energy storage*. *Solar Energy*. **Vol. 36, N°1** (1986), p.53-62.
- [28] Pardo P., Anxionnaz-Minvielle Z., Rougé S., Cognet P., Cabassud M. *Ca(OH)₂/CaO reversible reaction in a fluidized bed reactor for thermochemical heat storage*. *Solar Energy*. **107** (2014), p.605-616.
- [29] Yan J., Zhao C.Y. *First-principle study of CaO/Ca(OH)₂ thermochemical energy storage system by Li or Mg cation doping*. *Chemical Engineering Science*. **117** (2014), p.293-300.
- [30] L'vov B.V., Novichikhin A.V., Dyakov A.O. *Mechanism of thermal decomposition of magnesium hydroxide*. *Thermochimica Acta*. **315** (1998), p.135-143.
- [31] Yukitaka K., Takahashi R., Sekiguchi T., Ryu J. *Study on medium-temperature chemical heat storage using mixed hydroxides*. *Int. J. of Refrigeration*. **32** (2009), p.661-666.
- [32] Shkatulov A., Aristov Y. *Modification of magnesium and calcium hydroxides with salts: An efficient way to advanced materials for storage of middle-temperature heat*. *Energy*. **85** (2015), p.667-676.
- [33] Zamengo M., Ryu J., Kato Y. *Thermochemical performance of magnesium hydroxide-expanded graphite pellets for chemical heat pump*. *Applied Thermal Eng.* **64** (2014), p.339-347.
- [34] Zamengo M., Ryu J., Kato Y. *Composite block of magnesium hydroxide – Expanded graphite for chemical heat storage and heat pump*. *Applied Thermal Eng.* **69** (2014), p.29-38.
- [35] Duan Y., Luebke D., Pennline H. *Efficient theoretical screening of solid sorbents for CO₂ capture applications*. *Int. J. Clean Coal Energy*. **1** (2012), p.1-11.

- [36] Yan T., Wang R.Z., Li T.X., Wang L.W., Ishugah F.T. *A review of promising candidate reactions for chemical heat storage*. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **43** (2015), p.13-31.
- [37] L'vov B.V., Ugolkov V.L. *Peculiarities of CaCO_3 , SrCO_3 and BaCO_3 decomposition in CO_2 as a proof of their primary dissociative evaporation*. *Thermochimica Acta.* **410** (2004), p.47-55.
- [38] L'vov B.V., Ugolkov V.L. *Kinetics of free-surface decomposition of magnesium, strontium and barium carbonates analyzed thermogravimetrically by the third-law method*. *Thermochimica Acta.* **409** (2004), p.13-18.
- [39] Maitra S., Chakrabarty N., Pramanik J. *Decomposition kinetics of alkaline earth carbonates by integral approximation method*. *Cerâmica.* **54** (2008), p.268-272.
- [40] Feng B., An H., Tan E. *Screening of CO_2 adsorbing materials for zero emission power generation systems*. *Energy Fuels.* **21** (2007), p.426-434.
- [41] Florin N.H., Harris A.T. *Reactivity of CaO derived from nano-sized CaCO_3 particles through multiple CO_2 capture-and-release cycles*. *Chemical Eng. Science* **64** (2009), p.187-191.
- [42] Wang J., Anthony E.J. *Research notes on the decay behavior of the CO_2 absorption capacity of CaO -based sorbents*. *Ind Eng Chem Res* **44** (2005), p.627-629.
- [43] Grasa G.S., Abanades J.C. *CO_2 capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles*. *Ind Eng Chem Res* **45** (2006), p.8846-8851.
- [44] Liu W., An H., Qin C., Yin J., Wang G., Feng B., Xu M. *Performance enhancement of calcium oxide sorbents for cyclic CO_2 capture – A review*. *Energy Fuels.* **26** (2012), p.2751-2767.
- [45] Nikulshina V., Hirsch D., Mazzoti M., Steinfeld A. *CO_2 capture from air and co-production of H_2 via the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - CaCO_3 cycle using concentrated solar power – thermodynamic analysis*. *Energy.* **31** (2006), p1715-1725.
- [46] Kotyczka-Moranska M., Tomaszewicz G., Labojko G. *Comparison of different methods for enhancing CO_2 capture by CaO -based sorbents, review*. *Physicochem. Probl. Miner Process.* **48** (2012), p.77-90.
- [47] Albrecht K.O., Wagenback K.S., Satrio J.A., Shanks B.H., Wheelock T.D. *Development of a CaO -based CO_2 sorbent with improved cyclic stability*. *Ind. Eng. Chem. Res.* **47** (2008), p.7841-7848.
- [48] Yin J., Kang X., Qin C., Feng B., Veeraragavan A., Saulov D. *Modeling of CaCO_3 decomposition under $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ atmosphere in calcium looping process*. *Fuel Processing Technology.* **125** (2014), p.125-138.
- [49] Koirala R., Gunugunuri K.R., Pratsinis S.E., Smirniotis P.G. *Effect of zirconia doping on the structure and stability of CaO -based sorbents for CO_2 capture during extended operating cycles*. *J. Phys. Chem. C.* **115** (2011), p.24804-24812.
- [50] Zhao M., Bilton M., Brown A.P., Cunliffe A.M., Dviniinov E., Dupont V., Comyn T.P., Milne S.J. *Durability of CaO - CaZrO_3 sorbents for high-temperature CO_2 capture prepared by a wet chemical method*. *Energy Fuels.* **28** (2014), p.1275-1283.
- [51] Zhao M., Zhou Z., Cheng Z. *Sol-gel derived synthetic CaO -based CO_2 sorbents incorporated with different inert materials*. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53** (2014), p.14065-14074.
- [52] Radfarnia H.R., Iliuta M.C. *Development of zirconium-stabilized calcium oxide absorbent for cyclic high-temperature CO_2 capture*. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51** (2012), p.10390-10398.
- [53] Li Z-S., Cai N-S., Huang Y-Y., Han H-J. *Synthesis, Experimental studies, and Analysis of a new calcium-based carbon dioxide absorbent*. *Energy Fuels.* **19** (2005), p.1447-1452.

- [54] Martavaltzi C.S., Lemonidou A. *Parametric study of the CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ synthesis with respect to high CO₂ sorption capacity and stability on multicycle operation*. Ind. Eng. Chem. Res. **47** (2008), p.9537-9543.
- [55] Yu C-T., Kuo H-T., Chen Y-M. *Manufacturing of the high-temperature CO₂ sorbents from titanite nanoparticles doped calcium aluminate carbonates*. Energy Procedia. **61** (2014), p.1952-1956.
- [56] Wu S.F., Zhu Y.Q. *Behavior of CaTiO₃/Nano-CaO as a CO₂ reactive adsorbent*. Ind Eng. Chem. Res. **49** (2010), p.2701-2706.
- [57] Li L., King D.L., Nie Z., Li X.S., Howard C. *MgAl₂O₄ spinel-stabilized calcium oxide absorbents with improved durability for high-temperature CO₂ capture*. Energy Fuels. **24** (2010), p.3698-3703.
- [58] Zhao M., Yang X., Church T.L., Harris A.T. *Novel CaO-SiO₂ sorbent and bifunctional Ni/Co-CaO/SiO₂ complex for selective H₂ synthesis from cellulose*. Environ. Sci. Technol. **46** (2012), p.2976-2983.
- [59] Luo C., Zheng Y., Ding N., Wu Q., Bian G., Zheng C. *Development and Performance of CaO/La₂O₃ sorbents during calcium looping cycles for CO₂ capture*. Ind. Eng. Chem. Res. **49** (2010), p.11778-11784.
- [60] Derevschikov V.S., Lysikov A.I., Okunev A.G. *High temperature CaO/Y₂O₃ carbon dioxide absorbent with enhanced stability for sorption-enhanced reforming applications*. Ind. Eng. Chem. Res. **50** (2011), p.12741-12749.
- [61] Alvarez D., Peña M., Borrego A.G. *Behavior of different calcium-based sorbents in a calcination/carbonation cycle for CO₂ capture*. Energy Fuels. **21** (2007), p.1534-1542.
- [62] Dou B., Song Y., Liu Y., Feng C. *High temperature CO₂ capture using calcium oxide sorbent in a fixed-bed reactor*. Journal of Hazardous Materials. **183** (2010), p.759-765.
- [63] Li L., King D.L., Nie Z., Howard C. *Magnesia-stabilized calcium oxide absorbents with improved durability for high temperature CO₂ capture*. Ind. Eng. Chem. Res. **48** (2009), p.10604-10613.
- [64] Sawada Y., Yamaguchi J., Sakurai O., Uematsu K., Mizutani N., Kato M. *Thermal decomposition of basic magnesium carbonates under high-pressure gas atmospheres*. Thermochimica Acta. **32** (1979), p.277-291.
- [65] Liu X-W., Feng Y-L., Li H-R. *Preparation of basic magnesium carbonate and its thermal decomposition kinetics in air*. J. Cent. South Univ. Technol. **18** (2011), p.1865-1870.
- [66] Hassanzadeh A., Abbasian J. *Regenerable MgO-based sorbents for high-temperature CO₂ removal from syngas: 1. Sorbent development, evaluation, and reaction modeling*. Fuel. **89** (2010), p.1287-1297.
- [67] Bhagiyalakshmi M., Hemalatha P., Ganesh M., Mei P.M., Jang H.T. *A direct synthesis of mesoporous carbon supported MgO sorbent for CO₂ capture*. Fuel. **90** (2011), p.1662-1667.
- [68] Vu A-T., Park Y., Jeon P.R., Lee C.H. *Mesoporous MgO sorbent promoted with KNO₃ for CO₂ capture at intermediate temperatures*. Chemical Engineering Journal. **258** (2014), p.254-264.
- [69] Song G., Ding Y-D., Zhu X., Liao Q. *Carbon dioxide adsorption characteristics of synthesized MgO with various porous structures achieved by varying calcination temperature*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. **470** (2015), p.39-45.
- [70] Wong B., Brown L., Schaub F., Tamme R., Sattler C. *Oxide based thermochemical heat storage*. Presented at SolarPACES (2010), Perpignan;France.

- [71] Neises M., Tescari S., De Oliveira L., Roeb M., Sattler C., Wong B. *Solar-heated rotary kiln for thermochemical energy storage*. Solar Energy. **86** (2012), p.3040-3048.
- [72] Tescari S., Agrafiotis C., Breuer S., De Oliveira L., Nieves-von Puttkamer M., Roeb M., Sattler C. *Thermochemical solar energy storage via redox oxides: materials and reactor/heat exchanger concepts*. Energy Procedia. **49** (2014), p.1034-1043.
- [73] Agrafiotis C., Roeb M., Schücker M., Sattler C. *Exploitation of thermochemical cycles based on solid oxide redox systems for thermochemical storage of solar heat. Part 2: Redox oxide-coated porous ceramic structures as integrated thermochemical reactors/heat exchangers*. Solar Energy. **114** (2015) 440-458.
- [74] Agrafiotis C., Tescari S., Roeb M., Schücker M., Sattler C. *Exploitation of thermochemical cycles based on solid oxide redox systems for thermochemical storage of solar heat. Part 3: Cobalt oxide monolithic porous structures as integrated thermochemical reactors/heat exchanger*. Solar Energy. **114** (2015) 459-475.
- [75] Karagiannakis G., Pagkoura C., Zygogianni A., Lorentzou S., Konstandopoulos A.G. *Monolithic ceramic redox materials for thermochemical heat storage applications in CSP plants*. Energy Procedia. **49** (2014), p.820-829.
- [76] Carrillo A.J., Serrano D.P., Pizarro P., Coronado J.M. *Thermochemical heat storage based on the Mn_2O_3/Mn_3O_4 redox couple: influence of the initial particle size on the morphological evolution and cyclability*. J. Mater. Chem. A. **2** (2014), p.19435-19443.
- [77] Birkner N., Navrotsky A., *Thermodynamics of manganese oxides: Effects of particle size and hydration on oxidation-reduction equilibria among hausmannite, bixbyite, and pyrolusite*. Am. Mineralogist. **97** (2012), p.1291-1298.
- [78] Bowrey R.G., Jutsen J. *Energy storage using the reversible oxidation of barium oxide*. Solar energy. **21** (1978), p.523-525.
- [79] Fahim M.A., Ford J.D. *Energy storage using the BaO_2 - BaO reaction cycle*. The Chem. Eng. J. **27** (1983), p.21-28.
- [80] A.J. Carrillo, D. Sastre, D.P. Serrano, P. Pizarro, J.M. Coronado. *Revisiting the BaO_2/BaO redox cycle for solar thermochemical energy storage*. Phys. Chem. Chem. Phys. **18(11)** (2016), p.8039-8048.
- [81] Hänchen M., Stiel A., Jovanovic Z.R., Steinfeld A. *Thermally driven copper oxide redox cycle for the separation of oxygen from gases*. Ind. Eng. Chem. Res. **51** (2012), p.7013-7021.
- [82] Alonso E., Pérez-Rábago C., Licurgo J., Fuentealba E., Estrada C.A. *First experimental studies of solar redox reactions of copper oxides for thermochemical energy storage*. Solar Energy. **115** (2015), p.297-305.
- [83] Charvin P., Abanades S., Lemort F., Flamant G. *Hydrogen production by three-step solar thermochemical cycles using hydroxydes and metal oxides systems*. EnergyFuels **21** (2017), 2919-2928.
- [84] Monozam A.R., Breault R.W., Siriwardane R. *Kinetics of magnetite (Fe_3O_4) oxidation to hematite (Fe_2O_3) in air for chemical looping combustion*. Ind. Eng. Chem. Res. **53** (2014), p.13320-13328.
- [85] Carillo A.J., Moya J., Bayón A., Jana P., De La Peña O'Shea V.A., Romero M., Gonzales-Aguilar J., Serrano D.P., Pizarro P., Coronado J.M.. *Thermochemical energy storage at high temperature via redox cycles of Mn and Co oxides: Pure oxides versus mixed ones*. Solar Energy Materials & Solar Cells. **123** (2014), p.47-57.

- [86] Ehrhart B., Coker E., Siegel N. Weimer A. *Thermochemical cycle of a mixed oxide for augmentation of thermal energy storage in solid particles*. Energy Procedia. **49** (2014), p.762-771.
- [87] Lin Y.S., Yang Q., Ida J. *High temperature sorption of carbon dioxide on perovskite-type metal oxides*. J. of the Taiwan Inst. of Chem. Eng. **40** (2009), p.276-280.
- [88] Motohashi T., Kadota S., Fjellvåg H., Karppinen M., Yamauchi H. *Uncommon oxygen intake/release capability of layered cobalt oxides, REBaCo₄O_{7+δ}: Novel oxygen-storage materials*. Mat. Sci. and Eng. **148** (2008), p.196-198.
- [89] Kim J-R., Myeong W.J., Ihm S.K. *Characteristics in oxygen storage capacity of ceria-zirconia mixed oxides prepared by continuous hydrothermal synthesis in super critical water*. Appl. Catal. B.: Environ. **71** (2007), p.57–63.
- [90] Dong Q., Yin S., Yoshida M., Wu X., Liu B., Miura A., Takei T., Kumada N., Sato T. *Alkaline earth metal doped tin oxide as a novel oxygen storage material*. J. Mater. Res. Bull. **69** (2015), p.116-119.
- [91] Block T., Knoblauch N., Shmücker M. *The cobalt-oxide/iron-oxide binary system for use as high temperature thermochemical energy storage material*. Thermochemica Acta. **577** (2014), p.25-32.
- [92] Pagkoura C., Karagiannakis G., Zygogianni A., Lorentzou S., Kostoglou M., Konstandopoulos A.G., Rattenburry M., Woodhead W.J. *Cobalt oxide based structured bodies as redox thermochemical heat storage medium for future CSP plants*. Solar Energy. **108** (2014), p.146-163.
- [93] Carrillo A.J., Serrano D.P., Pizarro P., Coronado J.M. *Improving the Thermochemical Energy Storage performance of the Mn₂O₃/Mn₃O₄ redox couple by the incorporation of iron*. Chem. Sus. Chem. **8** (2015), p.1947-1954.
- [94] Masunaga T., Izumi J., Miura N. *Relationship between oxygen sorption properties and crystal structure of Fe-based oxides with double perovskite composition*. Chem. Eng. Sci. **84** (2012), p.108–112.
- [95] Shen Q., Zheng Y., Luo C., Zheng C. *Characteristics of SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-δ} perovskite powders with improved O₂/CO₂ production performance for oxyfuel combustion*. Bull Korean Chem Soc. **35** (2014), p.1614–1618.
- [96] Galinsky N., Mishra A., Zhang J., Li F. *Ca_{1-x}A_xMnO₃ (A = Sr and Ba) perovskite based oxygen carriers for chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU)*. Appl. Energy. **157** (2015) 358–367.
- [97] Lin Y.S., hongoi Q., Ida J. *High temperature sorption of carbon dioxide on perovskite-type metal oxides*. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. **40** (2009), p.276–80.
- [98] Gupta K., Singh S., Rao R.M.S. *Fast, reversible CO₂ capture in nanostructured Brownmillerite CaFeO_{2.5}*. Nano Energy. **11** (2015), p.146–53.

Chapitre 3 :
Systemes à base
d'oxydes mixtes

Une étude sur les systèmes à base d'oxydes mixtes a été développée afin de démontrer l'intérêt de l'addition d'un métal de transition à un oxyde pur pour l'amélioration de ses propriétés redox et son influence sur les températures de réaction des composés. L'addition de fer (Co-Fe-O, Mn-Fe-O) et de cuivre (Co-Cu-O, Mn-Cu-O) aux oxydes de cobalt et de manganèse est étudiée ici. L'oxyde mixte de cobalt et de manganèse (Co-Mn-O) est également considéré. Pour l'étude de ces systèmes, les variations de paramètres caractéristiques tels que la perte de masse lors de la réduction/oxydation des matériaux, les températures de transition, les enthalpies de réaction, la stabilité des matériaux au cours des cycles sont comparées en fonction de la quantité de métal ajoutée à l'oxyde de départ. L'étude concernant les systèmes d'oxydes mixtes Co-Fe-O et Mn-Fe-O a été publiée dans le *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, 253, 6-14 ^[1].

1. Synthèse et caractérisation

Comme discuté dans le chapitre 2, la méthode de synthèse Pechini est préférée pour l'étude de l'amélioration des propriétés des oxydes étudiés en raison de la haute porosité et donc réactivité de surface des matériaux obtenus. De plus, les poudres très poreuses sont sujettes au frittage, ce qui permet d'observer facilement l'impact des changements effectués sur la stabilité des matériaux étudiés sur un faible nombre de cycles (3-4 cycles).

La méthode Pechini est nommée après son inventeur Maggio Pechini, en 1967 ^[2-3]. Il a développé une version modifiée du procédé sol-gel pour les métaux qui ne sont pas adaptés à la méthode sol-gel traditionnelle à cause de leur hydrolyse défavorable. Cette méthode consiste en une combinaison du procédé de formation de complexes métalliques et de polymérisation de molécules organiques in situ. La méthode est souvent appliquée de la façon suivante ^[2, 4] : une solution aqueuse des oxydes, ou sels correspondants, est mélangée à un acide alpha-hydroxycarboxylique, comme l'acide citrique, et l'éthylène glycol est ajouté à la solution. En chauffant, l'estérification commence et mène à la formation d'un gel stable dans lequel les ions métalliques restent fixes. Le matériau poreux est obtenu par calcination du gel.

La caractérisation morphologique et structurale des matériaux synthétisés a été réalisée par MEB (FESEM, HITACHI S4800) et DRX (diffraction des rayons X). Les analyses DRX ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre PANalytical XPert Pro (rayonnement $\text{CuK}\alpha = 0.15418 \text{ nm}$). Les mesures DRX des balayages symétriques θ - θ ont été réalisées sur une plage angulaire de 10 à 80° avec un pas de 0,01° et un temps pour chaque pas de 20 s. Les diffractogrammes ont été enregistrés et étudiés à l'aide du logiciel PANalytical. La contribution de $\text{AlK}\alpha_2$ a été supprimée (méthode Rachinger). La fonction instrumentale a été déterminée à l'aide d'un matériau de référence (SRM 660, hexaborure de lanthane, échantillon polycristallin LaB_6) et peut être exprimée par une fonction polynomiale ^[5].

2. Etude du système Co-Cu-O

L'incorporation de cuivre à l'oxyde de cobalt a été étudiée dans le cadre de la séparation de l'oxygène de l'air au moyen d'oxydes mixtes (apport d'oxygène dans les procédés d'oxy-combustion pour les centrales thermiques à charbon). Motuzas et Diniz da Costa (2015) ^[6] ont

démonstré la réduction de l'écart en température entre les étapes de réduction et d'oxydation de l'oxyde mixte $\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_x$, jusqu'à 125°C d'écart au lieu de 250°C pour CuO pur, pour une capacité d'échange d'oxygène de 5% massique. L'addition de cuivre à l'oxyde de cobalt est présentée comme favorisant l'échange d'oxygène, mais une grande proportion de cuivre dans l'oxyde mixte entraîne également une plus faible capacité de stockage de l'oxygène. Le matériau est décrit comme étant stable lorsque soumis à plusieurs cycles RedOx à haute température (jusqu'à 1000°C sous air). Block *et al.* (2016) [7] ont étudié et comparé plusieurs systèmes d'oxydes binaires, dont le système Co-Cu-O pour des compositions molaires de Cu ($x(\text{Cu})$) de 3, 7, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 63, 67, 70, 80, 90, 93 et 97% molaire. Toutes les compositions du système Cu-Co-O présentent des températures de réaction aux alentours de 865°C pour l'étape de réduction (avec $0,03 \leq x(\text{Cu}) \leq 0,9$), ce qui est environ 50°C plus faible que la température de réduction de Co_3O_4 pur, et environ 180°C plus faible que la température de réduction de CuO pur, ce qui montre que la mobilité de l'oxygène est exacerbée. Les phases stables sous air du système Co-Cu-O entre 600 et 1200°C sont connues depuis plusieurs années et sont présentées dans les travaux de Driessen *et al.* (1968) [8] (Fig. 1) et de Zabdyr *et al.* (2002) [9] (Fig. 2). Les points rouge reportés sur les diagrammes de phase sont les valeurs de températures expérimentales obtenues dans les mêmes conditions (sous air), à titre de comparaison.

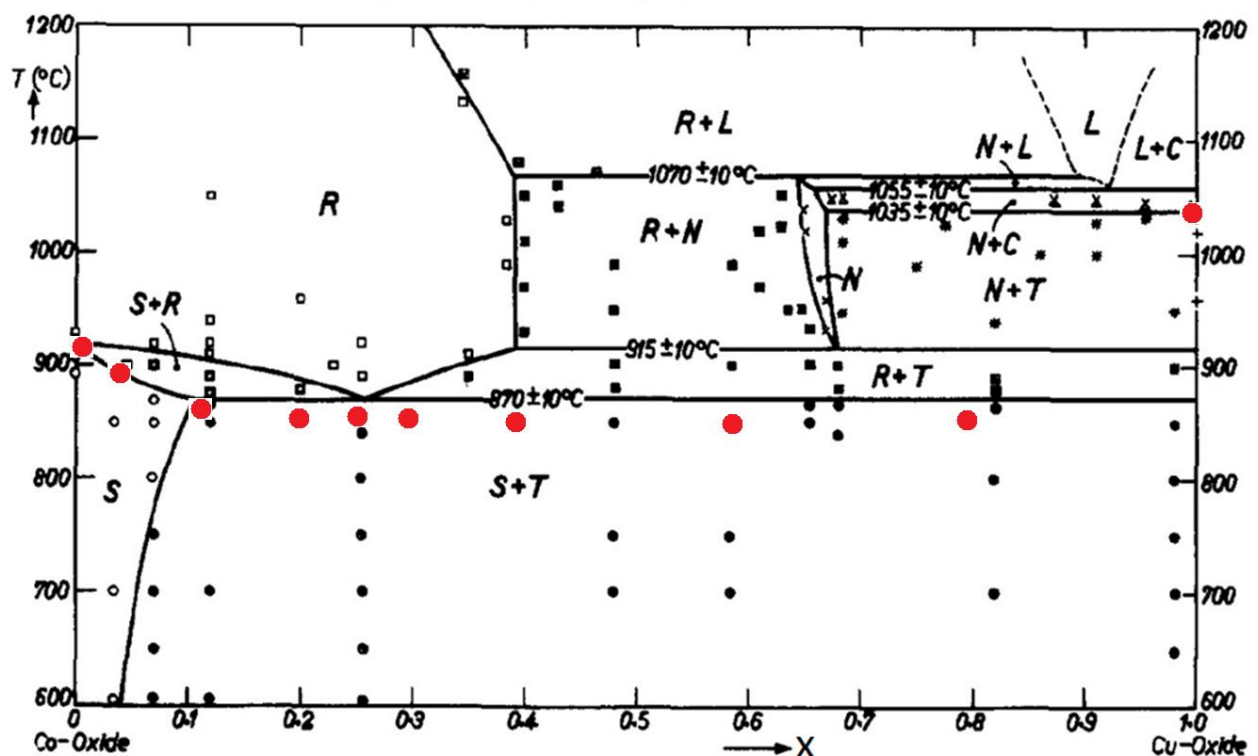


Figure 1. Diagramme de phase du système oxyde de cobalt/oxyde de cuivre sous air ($p\text{O}_2 = 0,21$ atm) [8]. S représente la phase spinelle cubique $(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})_3\text{O}_{4+\gamma}$, R représente la phase sel gemme cubique $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{1+\delta}$, T représente la phase ténorite CuO , C représente la phase cuprite Cu_2O , L représente la phase liquide et N représente la phase Cu_2CoO_3 .

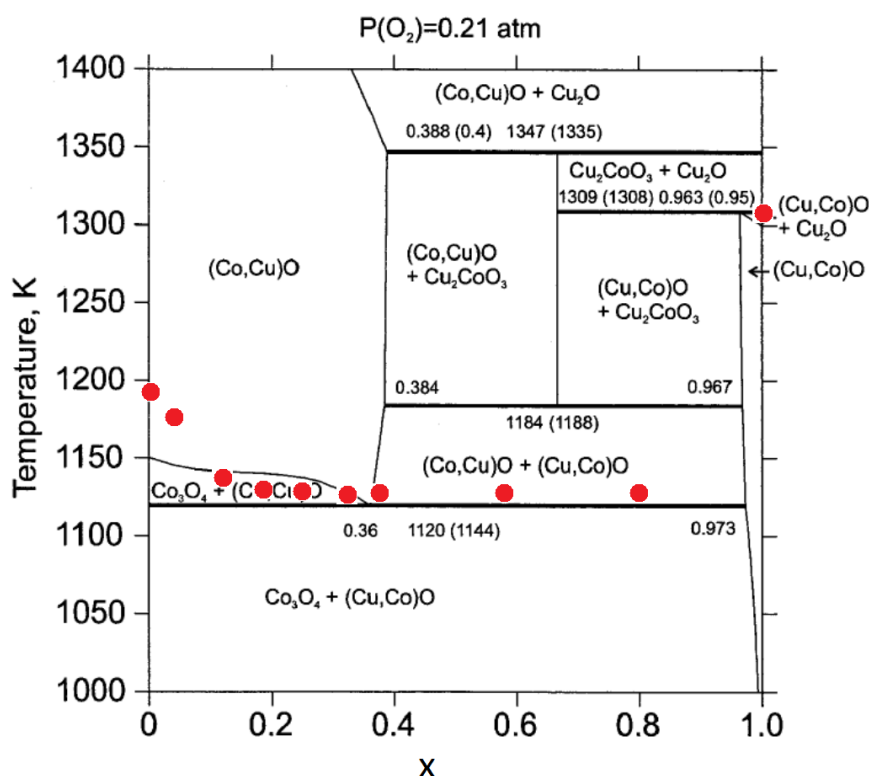


Figure 2. Diagramme de phase du système oxyde de cobalt/oxyde de cuivre sous pression atmosphérique ^[9].

Les propriétés thermodynamiques du système Co-Cu-O ont été déterminées par Zabdyr *et al.* (2002) ^[9], sous air ($p_{O_2} = 0,21$ atm), pour des teneurs en Cu de 5 ; 15 ; 25 ; 35 ; 45 ; 66,7 et 80% molaire, dans un intervalle de température entre 927°C et 1077°C. Le diagramme de phase présenté par Zabdyr *et al.* (2002) ^[9] diffère légèrement du diagramme de phase présenté une trentaine d'années plus tôt ^[8].

2.1. Etude TG des cycles à base d'oxydes mixtes Co-Cu-O

Une étude expérimentale du système Co-Cu-O a été effectuée et les compositions suivantes ont été synthétisées et étudiées : $x(\text{Cu}) = 0 ; 0,03 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,25 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1$. La composition $x(\text{Cu})=0,25$ a été synthétisée pour confirmer la présence d'un point eutectique à cette composition, et pour étudier une transition directe entre la phase initiale $\text{Co}_3\text{O}_4 + (\text{Cu,Co})\text{O}$ et la phase $(\text{Co,Cu})\text{O}$ ^[8]. Les proches températures de réduction et d'oxydation des différentes compositions ont permis d'utiliser un seul et même profil de chauffe pour toutes les compositions du système Co-Cu-O (hors CuO pur ; $x(\text{Cu}) = 1$), facilitant ainsi la comparaison des différentes compositions étudiées du système. L'unique profil de chauffe utilisé pour les analyses TG-DSC est le suivant (Figure 3) : sous 20% de O_2 , une rampe de chauffe de 20°C/min est utilisée pour monter à 700°C puis 10°C/min pour atteindre 950°C et 10°C/min pour refroidir à 700°C. On procède ainsi à un autre cycle identique avant de rechauffer le matériau à 950°C, toujours à 10°C/min, mais cette fois sous argon pour obtenir la température de réduction du matériau sous atmosphère inerte. On refroidit enfin à température ambiante en descendant à 700°C à 20°C/min, puis à 30°C à 30°C/min, toujours sous argon, pour obtenir le matériau dans l'état réduit à la fin du dernier cycle.

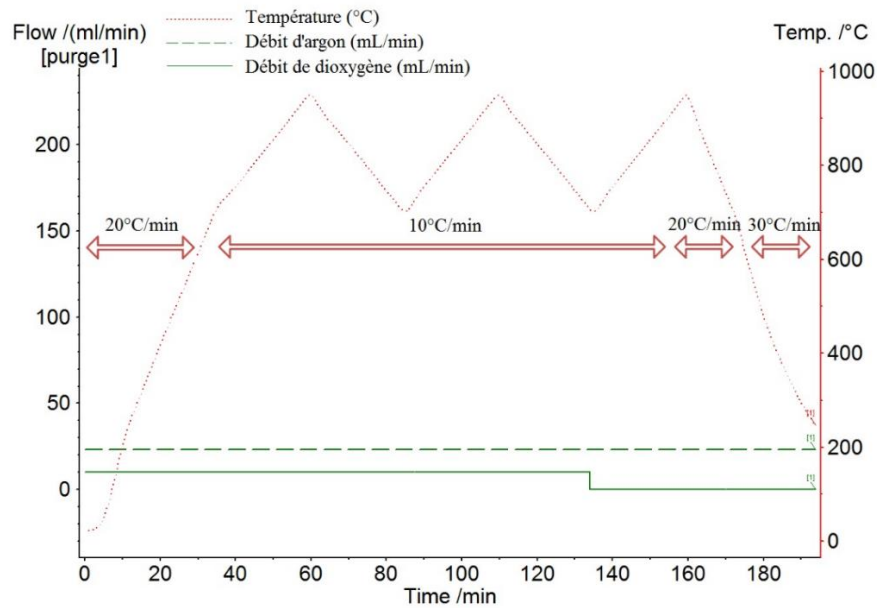


Figure 3. Profil de température et débits gazeux utilisés pour le système Co-Cu-O.

Suite à une première comparaison de l'allure des courbes TG obtenues, deux groupes de courbes sont présentés. En figure 4 sont comparées les courbes TG des compositions allant de 3 à 40% mol de Cu. On remarque que ces courbes présentent une allure similaire, avec une décroissance de la perte de masse (capacité de stockage de l'oxygène) qui va de pair avec l'augmentation de Cu dans le mélange. Les courbes TG des mélanges contenant 25 et 30% mol de Cu (Fig. 4d,e) présentent lors de la dernière réduction, sous argon, une seconde perte de masse plus faible qui n'existe pas dans les mélanges moins riches en Cu. En figure 5 sont présentées les compositions de Co-Cu-O contenant 25, 30, 40, 60 et 80% mol de Cu. On remarque que toutes ces compositions présentent une seconde perte de masse lors de la dernière étape de chauffe sous argon (suivie d'une reprise de masse partielle).

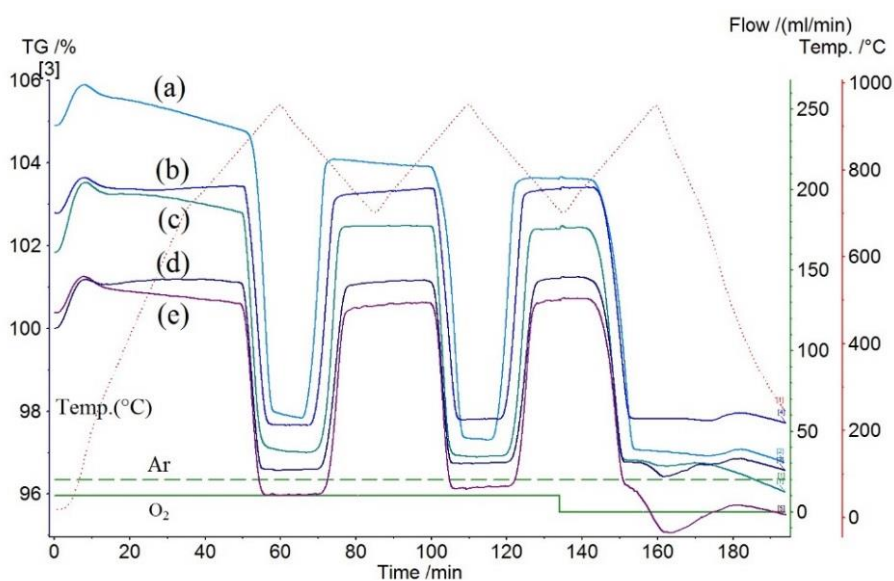


Figure 4. ATG des systèmes Co-Cu-O avec $x(\text{Cu})$ valant (a) 0,03 ; (b) 0,1 ; (c) 0,2 ; (d) 0,25 ; (e) 0,3.

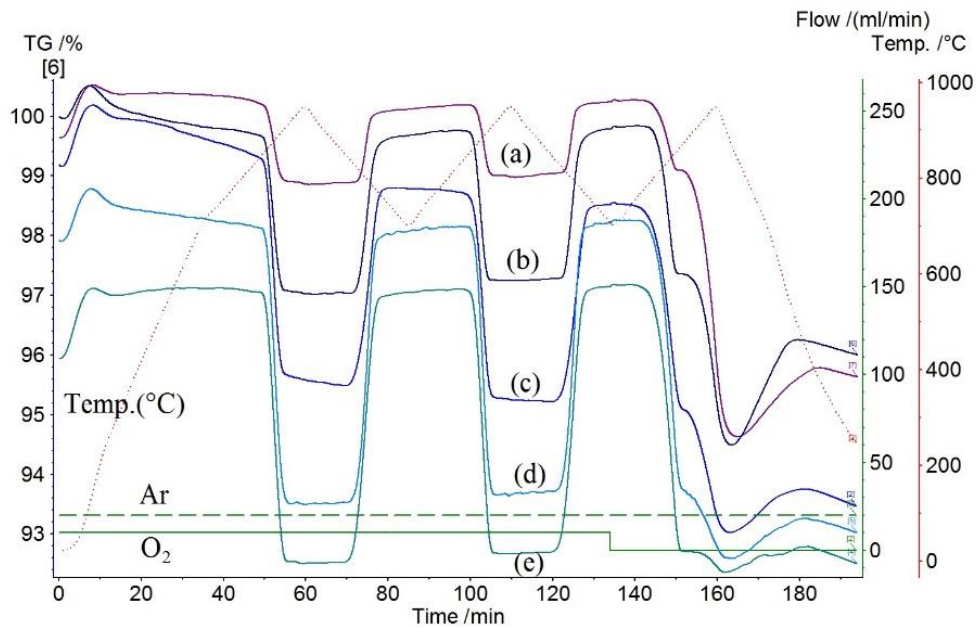


Figure 5. ATG des systèmes Co-Cu-O avec $x(\text{Cu})$ valant (a) 0,8 ; (b) 0,6 ; (c) 0,4 ; (d) 0,3 ; (e) 0,25.

Altération physique du matériau

La poudre commerciale d'oxyde de cuivre pur, lorsqu'elle est chauffée à 1050-1100°C sous air (Fig. 9, chapitre 2), est récupérée sous forme de pastille solide après le traitement TG (Fig. 6).



Figure 6. Poudre commerciale de CuO après ATG.

Ceci peut être dû à un fort frittage et/ou, en se basant sur le diagramme de phase ^[8] à une fonte partielle (~1055°C pour CuO pur). L'oxyde de cobalt pur ne présente pas de signe de frittage sur le nombre de cycles étudié. Lorsque l'on étudie les différents mélanges Co-Cu, on remarque que la poudre obtenue est frittée après traitement à 950°C à partir de l'addition de 10% mol de Cu. L'addition de cobalt à l'oxyde de cuivre pur diminue l'importance du frittage. Les images MEB de la poudre synthétisée d'oxyde de cobalt avec 20% mol de Cu, combinées à une analyse granulométrique, nous permettent d'estimer la taille des particules synthétisées (Fig. 7-10). En figure 7, on peut estimer les plus petites particules mesurant environ 120 nm en moyenne. Toutefois l'image MEB présentée figure 7a nous montre que de plus gros agglomérats d'environ 10 µm existent. L'analyse granulométrique montre une large distribution pour des tailles de particules allant de 110 nm à 18 µm, avec deux pics de population à 675 nm et à 9,86 µm. La même poudre, après les analyses en TG, présente un frittage important (Fig. 7b,d,f) mais la structure générale du matériau est poreuse. En figure 9, on peut voir qu'une partie du matériau reste poreux malgré le frittage, et permet donc au gaz de circuler et réagir en surface des pores, tandis qu'une autre partie souffre encore plus du frittage et commence à former une barrière, limitant l'interaction du gaz

avec la surface réactive du matériau. Les mesures granulométriques estiment la taille des particules, après traitement TG, entre 150 nm et 59 μm , avec un pic de population à 31 μm (Fig. 10), confirmant donc un accroissement de la taille des particules.

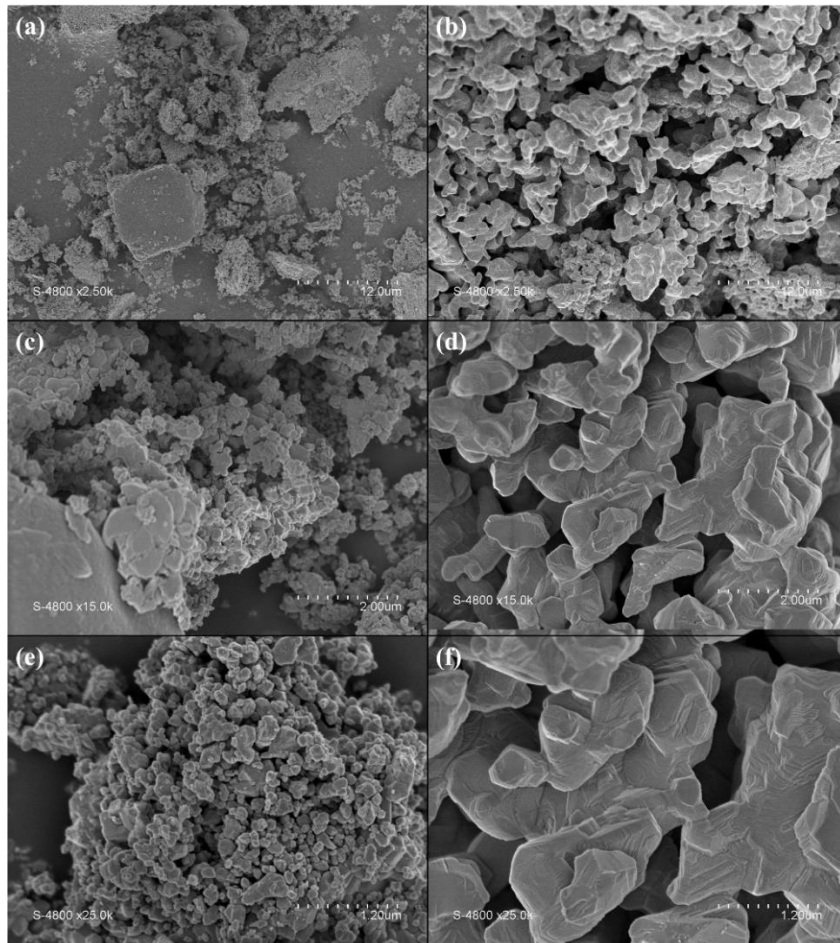


Figure 7. Images MEB de la poudre synthétisée du système Co-Cu-O avec 20% mol de Cu (a), (c) et (e) avant TG comparées à (b), (d) et (f) après TG.

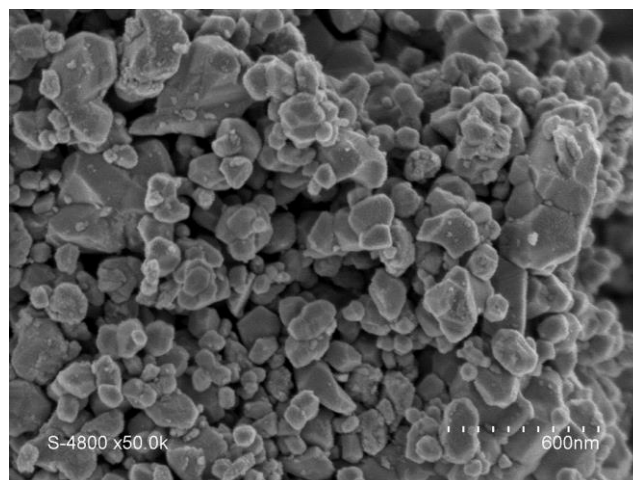


Figure 8. Images MEB de la poudre synthétisée du système Co-Cu-O avec 20% mol de Cu, avant traitement TG.

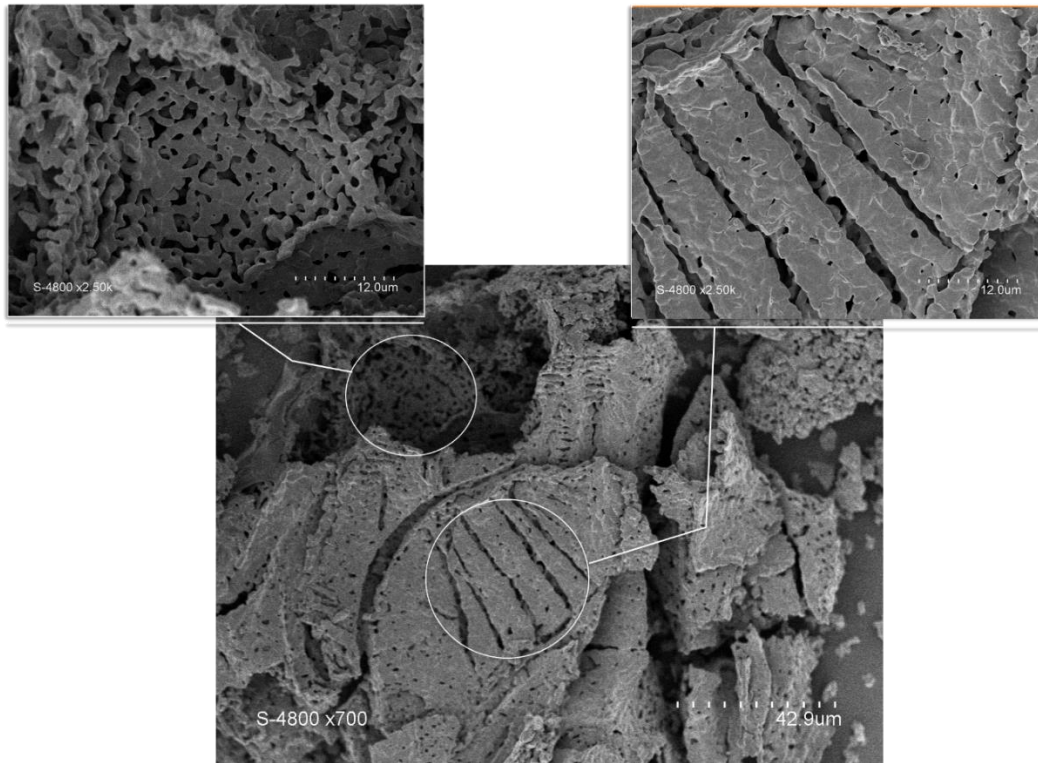


Figure 9. Images MEB de la poudre synthétisée du système Co-Cu-O avec 20% mol de Cu, après traitement TG.

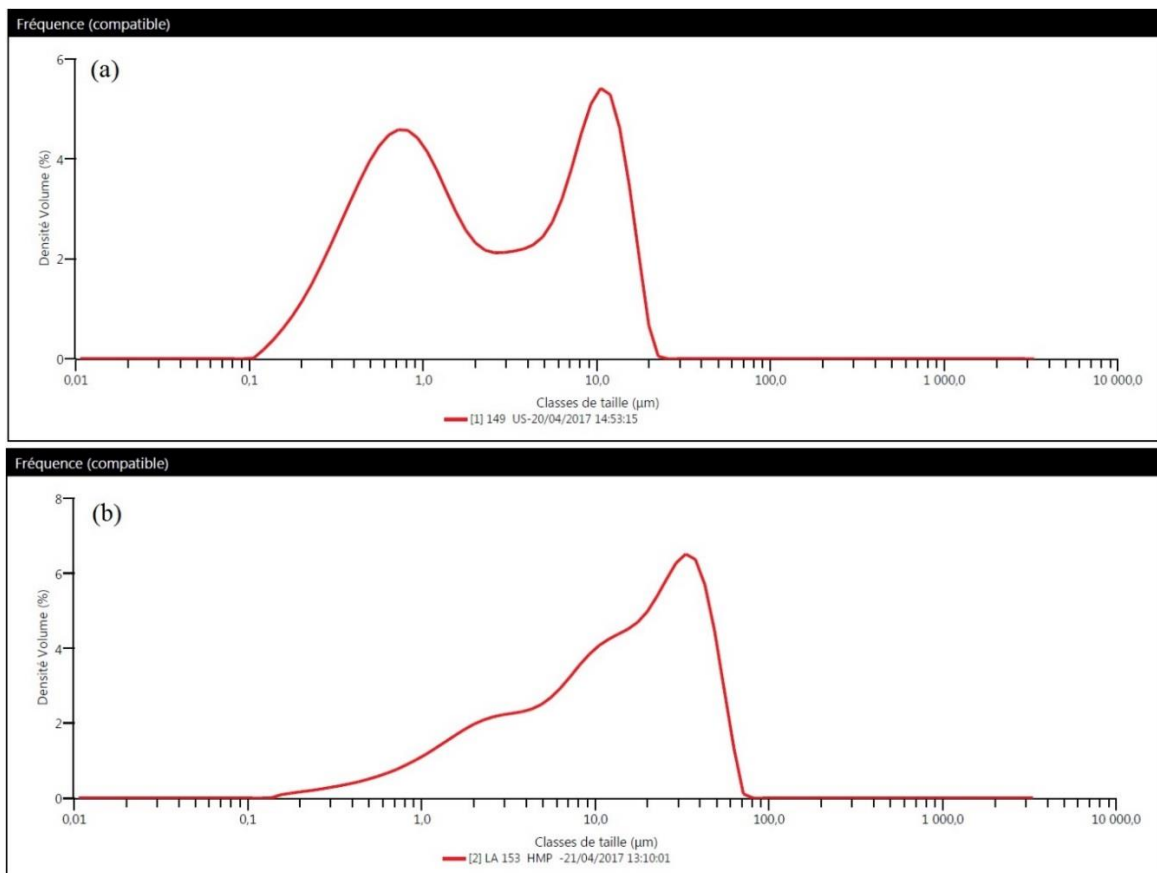
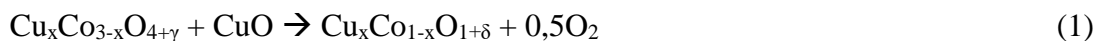


Figure 10. Mesures granulométriques sur la poudre synthétisée Co-Cu-O avec 20% mol Cu (a) avant TG et (b) après TG.

2.2. Caractérisation structurale

Les différences entre les diagrammes de phase présentées par Driessen *et al.* [8] et Zabdyr *et al.* [9] sont minimales, mais importantes pour la compréhension des phases traversées lors des réactions et pour la bonne compréhension des mécanismes observés. La première étude [8] nous donne plus d'information sur la nature des phases stables aux différentes températures, tandis que la seconde [9] semble plus proche des résultats expérimentaux lorsque l'on compare les températures de transition. Driessen *et al.* (1968) [8] placent le point eutectique à 850°C à $x(\text{Cu})=0,25$, mais pour les mêmes conditions, Zabdyr *et al.* (2002) [9] le placent à $x(\text{Cu})=0,36$. Selon les données expérimentales obtenues (Fig. 1 et 2), la température de réduction diminue pour se stabiliser à environ 10% mol Cu (879°C pour T_{peak} , 864°C pour T_{onset}). Il en est de même pour la température de ré-oxydation mais qui continue de baisser jusqu'à 30% mol, en accord avec la Figure 1. Ces données pour l'oxydation correspondent également au diagramme de phase présenté par Zabdyr *et al.* (2002) [9] où l'on observe une baisse continue de température pour la transition concernée entre 0 et 36%.

Une première tranche de données est comparable aux diagrammes de phases [8-9] pour 0 à 30% mol Cu. La transition considérée ici est le passage du mélange de Co_3O_4 et d'une solution solide $(\text{Cu},\text{Co})\text{O}$ riche en cuivre à une solution solide $(\text{Co},\text{Cu})\text{O}$ riche en cobalt (phase R sur la Figure 1) [7-9].



D'après Zabdyr *et al.* (2002) [9], le matériau est réduit de $\text{Co}_3\text{O}_4 + (\text{Cu},\text{Co})\text{O}$ à $(\text{Co},\text{Cu})\text{O}$, et par conséquent seul Co_3O_4 se réduit. Il est donc normal d'observer une perte de masse décroissante avec l'appauvrissement du matériau en Co_3O_4 .

A partir de 40% mol jusqu'à 80% mol, la température de première réduction est à 870°C, ce qui correspond à l'eutectique présentée sur les deux diagrammes, avec une température plus proche de celle rapportée par Driessen *et al.* (1968) [8]. Dans un diagramme [8], la phase de départ est différente, il s'agit du spinelle $(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})_3\text{O}_{4+\gamma}$ et de CuO (S+T). Dans l'autre diagramme [9], on part de la phase $\text{Co}_3\text{O}_4 + (\text{Cu},\text{Co})\text{O}$. La phase finale est $(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_{1+\delta} + \text{CuO}$ (R+T).

Pour les compositions de $x(\text{Cu})= 0,25$ à $0,80$ on observe une seconde réduction sous Ar. Dans le cas des compositions de $x(\text{Cu})= 0,4$ et $0,6$ on passe du mélange obtenu après la première réduction $(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_{1+\delta} + \text{CuO}$ (R+T) à un mélange de la même phase, $(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_{1+\delta}$, plus l'apparition d'un nouveau composé Cu_2CoO_3 (R+N). Cette transition se déroule à 911°C d'après [9] et à 915°C d'après [8]. La transformation de $(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_{1+\delta} + \text{CuO}$ en Cu_2CoO_3 ne libère pas d'oxygène et, de ce fait, présente une faible enthalpie (~ 40 kJ/kg [7]). Au vu de ces températures plus faibles que celles mesurées sous Ar, on peut considérer que la seconde réduction observée sous Ar correspond à la formation de Cu_2O .

Dans le cas de $x(\text{Cu}) = 0,8$ on observe la transition du mélange $(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_{1+\delta} + \text{CuO}$ (R+T) au mélange $\text{Cu}_2\text{CoO}_3 + \text{CuO}$ (N+T). Cette transition se déroule à 915°C [8-9]. De la même manière que précédemment, la seconde réduction, sous Ar, est attribuée à la transition formant Cu_2O se déroulant à plus haute température et libérant de l'oxygène (1035°C sur les diagrammes de phase [8-9]).

D'après les analyses DRX effectuées sur les matériaux synthétisés, nous sommes en présence d'un mélange de Co_3O_4 et CuO (Fig. 11). La présence du cuivre sous forme de CuO est notable dès 3% mol Cu. Les analyses DRX de ces mêmes matériaux après leur traitement en TG montrent la formation de CoO et la présence marquée de CuO au-delà de $x(\text{Cu}) = 0,3$ (Fig. 12). La phase CuO n'est plus présente après ATG pour $x(\text{Cu}) < 0,3$ (phase R uniquement détecté). La faible présence de CuO dans la composition à 30% mol est due au passage de la phase initiale $(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})_3\text{O}_{4+\gamma} + \text{CuO}$ (S+T) à la phase $(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x})\text{O}_{1+\delta} + \text{CuO}$ (R+T) [8]. Pour les compositions de $x(\text{Cu}) = 0,4$ et $0,6$ la présence de CuO est également due à la transition par la phase riche en ténorite. Pour $x(\text{Cu}) = 0,8$ la présence de CuO est forte quelle que soit la phase finale atteinte lors de la réduction (R+T ou N+T). Pour $0,25 \leq x(\text{Cu}) \leq 0,8$, la seconde perte de masse sous Ar est attribuée à la réduction en Cu_2O (Fig. 2). Or, le Cu_2O n'est pas identifiable en DRX après ATG (Fig. 12). D'après les figures 4 et 5, une reprise de masse, sous Ar, est observée pour ces compositions. Une explication possible est la présence d'oxygène ayant été libéré mais non évacué du système, qui aurait réagi avec le matériau lors de la descente en température pour reformer la phase précédente.

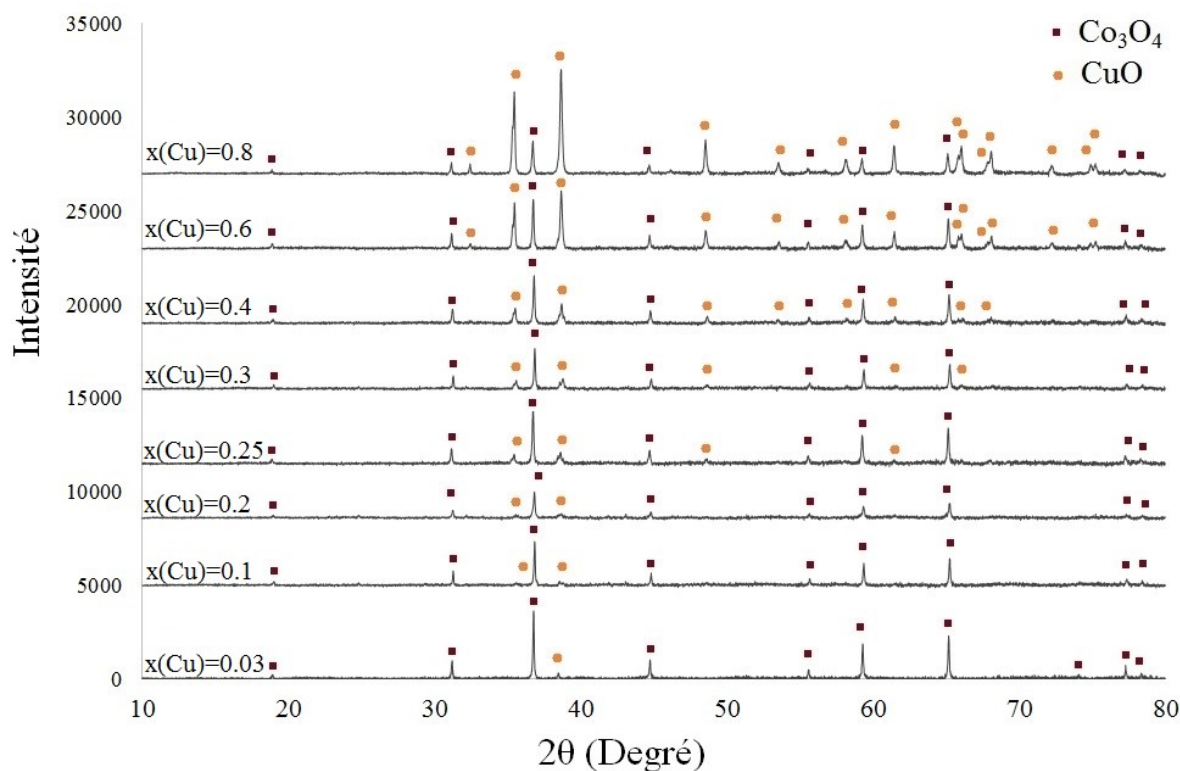


Figure 11. DRX des composés Co-Cu-O synthétisés avant ATG.

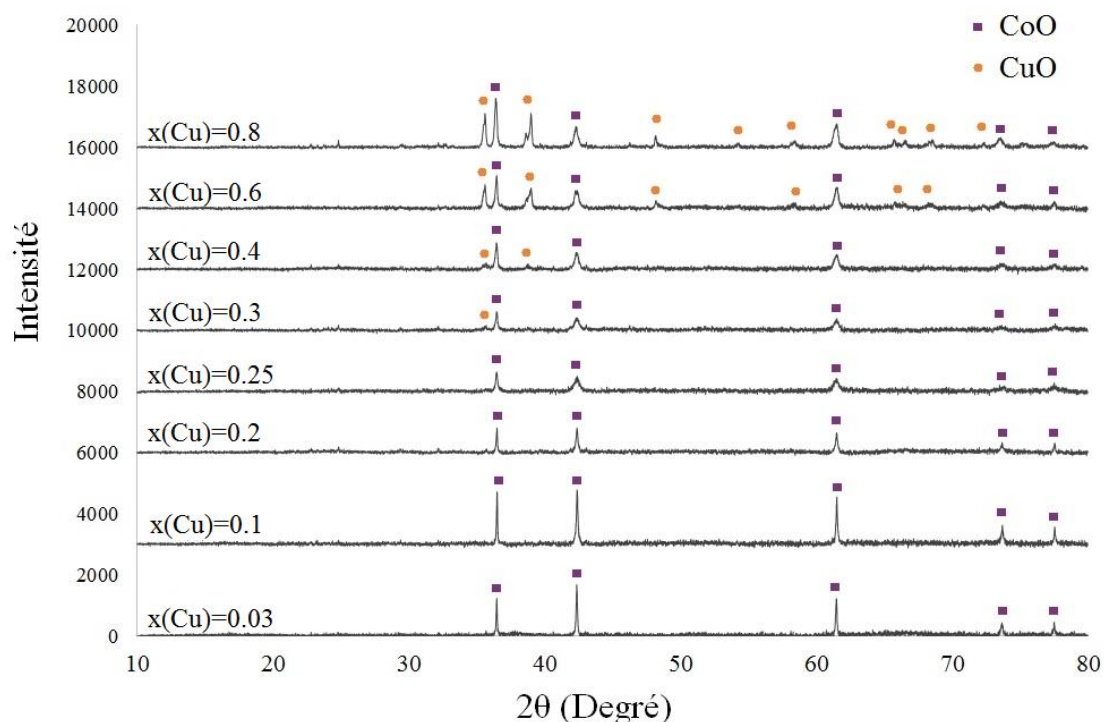


Figure 12. DRX des composés Co-Cu-O synthétisés après ATG.

2.3. Capacité de stockage de l'oxygène

Les variations de masse des compositions étudiées du système Co-Cu-O liées à l'échange de l'oxygène au cours des réactions redox sont présentées en figure 13, sur laquelle on remarque aisément la diminution de la perte de masse observée à mesure que l'on enrichit le mélange en cuivre, exception faite de la composition la plus faible étudiée, 3% de Cu, et de l'oxyde de cuivre pur. La diminution de la perte de masse n'est pas recherchée, comme elle implique un plus faible échange d'oxygène. D'après les résultats expérimentaux présentés en figure 13, on peut également observer la proximité des valeurs maximales et moyennes obtenues. Les valeurs moyennes indiquées étant calculées sur plusieurs cycles, cela démontre une bonne stabilité du matériau, quelle que soit la composition choisie, au cours des cycles RedOx. Toutes les compositions mixtes étudiées démontrent une bonne cyclabilité, avec une étape de réduction totale et un taux de conversion élevé pour l'oxydation, avec une moyenne de 96,4% (tableau 1) sur toutes les compositions. Les pertes de masse Δm sous 20% O_2 sont en accord avec les résultats présentés par Block *et al.* (2016)^[7] entre 500 et 1450°C (Fig. 13).

Tableau 1. Taux de ré-oxydation du système Co-Cu-O

x(Cu)	0	0,3	0,1	0,2	0,25	0,3	0,4	0,6	0,8	1
Ré-oxydation (%)	95,6	94,3	97,4	97,3	99,7	97,5	93,0	98,8	93,4	87,1*

* Sur les deux cycles dont le profil de chauffe permettait d'estimer une ré-oxydation.

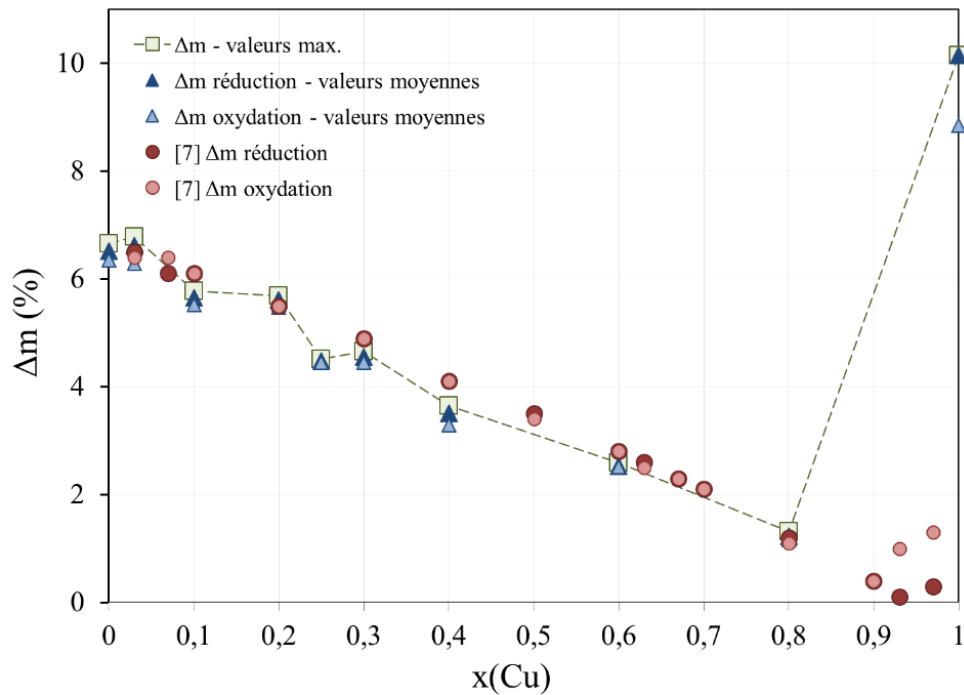


Figure 13. Variations de masse expérimentales, sous 20% O₂, comparées aux résultats de [7].

Les valeurs de pertes de masse obtenues par Motuzas et Diniz da Costa (2015)^[6] sont différentes de celles obtenues expérimentalement lors des réductions sous atmosphère inerte (N₂) à 1000°C. Les valeurs sont comparables pour $x(\text{Cu})=1$ et $0 \leq x(\text{Cu}) \leq 0,2$, mais pour $0,8 \geq x(\text{Cu}) \geq 0,2$ les valeurs présentées par [6] à 1000°C sous N₂ sont plus élevées (Fig. 14a) que celles obtenues à 950°C sous Ar (Fig. 14b). La différence est surtout marquée pour $x(\text{Cu}) \geq 0,4$. Il s'agit de la partie du diagramme de phase où les composés peuvent subir des transitions de phase consécutives si on chauffe à plus haute température. L'analyse DRX de Co_{0,4}Cu_{0,6}O_y chauffé à plusieurs températures est présentée, après refroidissement sous N₂ [6]. Le diffractogramme est similaire à celui obtenu ici pour les mêmes températures, et la différence se trouve à 1000°C où Cu₂O apparaît. Une explication possible est donc que, à plus haute température sous atmosphère inerte, le matériau se réduit jusqu'aux phases contenant Cu₂O et perd donc plus de masse que dans nos conditions expérimentales (Fig. 1,2).

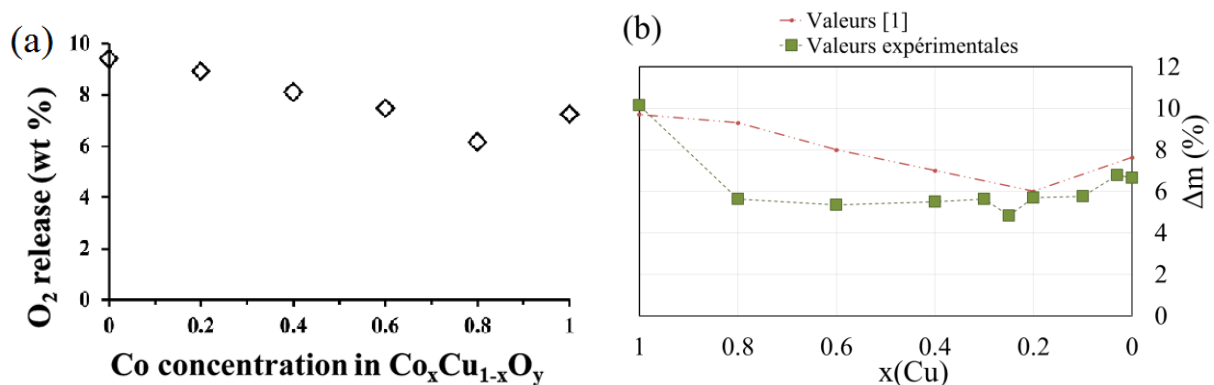


Figure 14. (a) Pertes de masse du système Co-Cu-O à 1000°C sous atmosphère inerte [6] comparées aux (b) pertes de masse expérimentales obtenues sous atmosphère inerte (Ar) à 950°C.

2.4. Températures caractéristiques du système

Les températures de réduction mesurées (Fig. 15) au point correspondant à une vitesse de réaction maximum (T_{peak}) diminuent avec l'augmentation de la teneur en Cu pour les compositions allant de 0 à 25% mol, puis restent stables pour les compositions allant de 25 à 80%. Les températures de ré-oxydation suivent la même tendance, mis à part pour la composition à 3% dont la température de ré-oxydation est un peu plus élevée que celle du cobalt pur.

Les températures d'onset (T_{onset}) mesurées (Fig. 15) pour les réactions de réduction diminuent avec l'augmentation de la teneur en Cu pour les compositions allant de 0 à 20% mol, puis restent stables jusqu'à 80%. Pour les températures d'onset des ré-oxydations, la température mesurée pour la composition à 3% mol est la plus élevée entre les compositions allant de 0 à 80% mol. Les températures d'onset de ré-oxydation diminuent progressivement pour des compositions variant de 3 à 30% mol, jusqu'à montrer de faibles variations de 30% à 80% mol. Les températures d'onset pour l'oxydation obtenues peuvent être comparées à la littérature et correspondent aux températures rapportées à $\pm 15^\circ\text{C}$ [7] (Fig. 15).

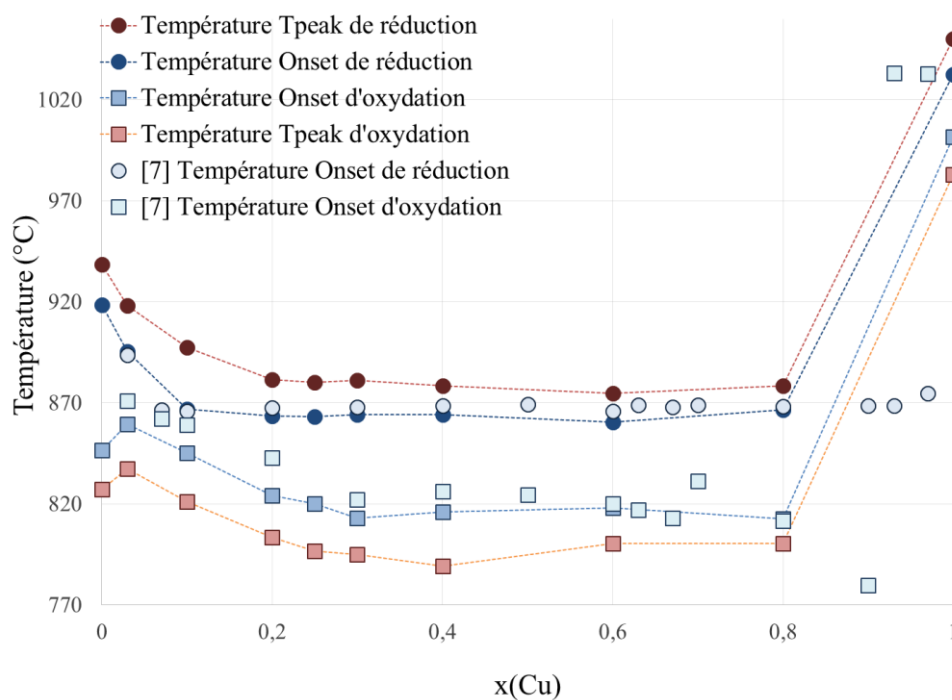


Figure 15. Températures T_{peak} et T_{onset} mesurées pour les compositions étudiées dans le système Co-Cu-O et comparaison avec les données publiées [7].

La diminution de la température opératoire présente un avantage pratique pour l'exploitation de ces systèmes à haute température, permettant d'ajuster la composition du matériau à la température désirée. Les températures de réduction sous atmosphère inerte ont également été mesurées (Fig. 16). Lors de la réduction sous argon, on remarque une seconde réduction qui fait suite à la première dans le cas des mélanges contenant entre 25 et 80% mol Cu aux alentours de 910°C (attribuée à la réduction en Cu_2O comme également observé par [6]).

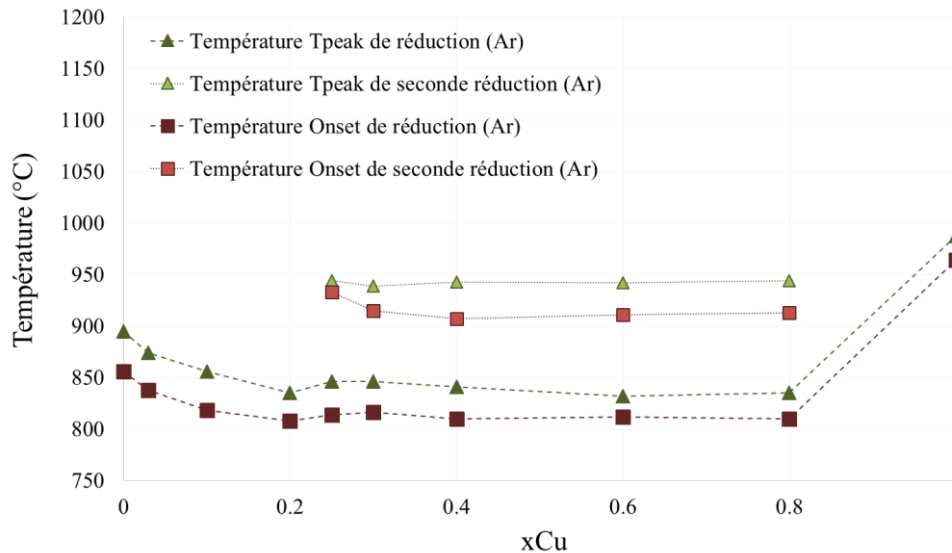


Figure 16. Températures de réduction sous atmosphère inerte.

Les températures T_{peak} et T_{onset} présentent des allures similaires : l'augmentation de la teneur en cuivre diminue sensiblement les températures de réduction et d'oxydation par rapport à l'oxyde de cobalt pur (Fig. 17). L'écart de température entre les deux étapes du cycle, la réduction (stockage d'énergie) et l'oxydation (déstockage), affecte la dépense en énergie nécessaire pour couvrir cet écart (chaleur sensible) durant l'exploitation du système. Un écart plus faible permet de diminuer cette perte en énergie. Les écarts de température entre la réduction et la ré-oxydation des compositions étudiées dans le système Co-Cu-O sont présentés et comparés sur la figure 17. Un avantage notable est la diminution de la différence en température entre l'étape de réduction et l'étape d'oxydation du matériau. Toutes les compositions étudiées présentent des écarts en température plus faibles que Co_3O_4 . La diminution de cet écart est la plus marquée pour les compositions contenant 3 et 10% Cu. Seule la composition $x(Cu)=0,1$ présente un écart plus faible (onset) que CuO pur. De ces compositions, seule celle contenant 3% Cu n'a pas présenté de trace de frittage durant les tests.

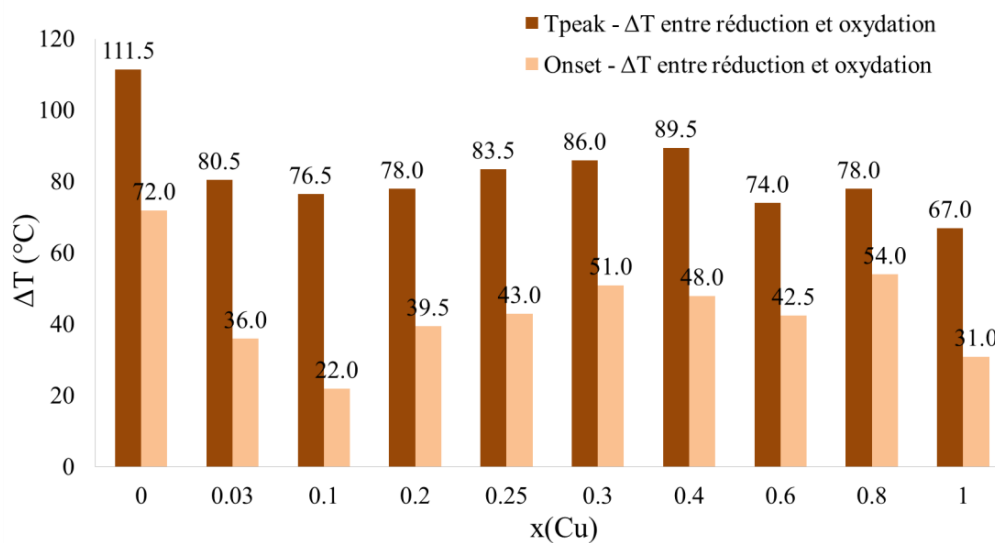


Figure 17. Effet de l'addition de cuivre sur l'écart en température entre réduction et oxydation.

2.5. Enthalpie de réaction (DSC)

D'après nos résultats expérimentaux, l'addition de cuivre, de 3 à 20%, à l'oxyde de cobalt augmente l'enthalpie obtenue lors des cycles RedOx, alors que l'enthalpie de l'oxyde de cobalt pur est déjà très élevée (Fig. 18). Au-delà de 20% Cu, une plus forte teneur en Cu diminue l'enthalpie obtenue par rapport à l'oxyde de cobalt pur. Le cuivre pur présente une forte enthalpie maximale mais une faible valeur moyenne, en raison de la diminution des performances au cours des cycles. Les valeurs d'enthalpies rapportées par Block *et al.* (2016) suivent la même tendance que les enthalpies mesurées lors de cette étude, leurs valeurs étant légèrement plus faibles ^[7] (Fig. 19). L'enthalpie de réaction augmente linéairement avec la capacité de stockage de O₂ (Fig. 20). Ce résultat démontre donc que l'enthalpie de réaction est directement corrélée à la capacité de stockage de l'oxygène.

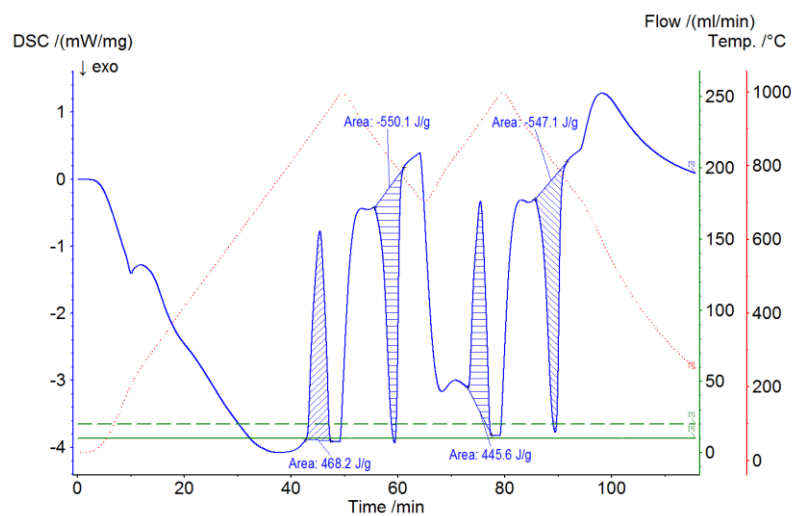


Figure 18. Analyse DSC de Co₃O₄ pur.

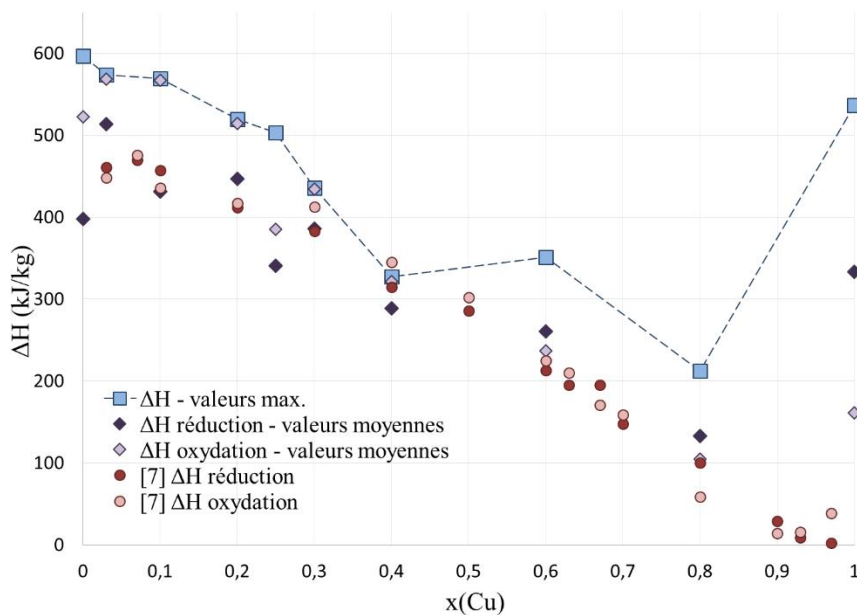


Figure 19. Enthalpies expérimentales, valeurs maximales et moyennes. Comparaison avec les données publiées ^[7].

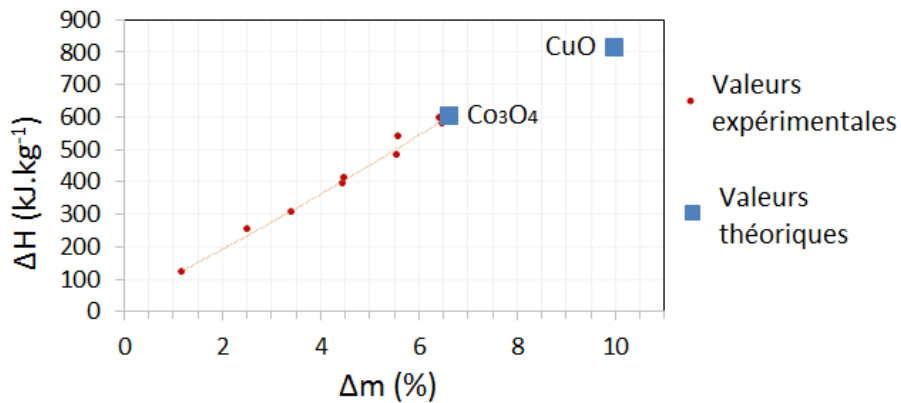


Figure 20. Enthalpies mesurées en fonction de la perte de masse, pour les oxydes mixtes du système Co-Cu-O.

2.6. Discussion/conclusion

Dans l'ensemble, toutes les compositions du système Co-Cu-O semblent intéressantes car elles présentent des enthalpies de réactions élevées (> 200 kJ/kg). Hormis le cuivre pur, toutes les compositions étudiées présentent une bonne stabilité au cours des cycles, mais une diminution de l'enthalpie mesurée avec la teneur en Cu est observée. A cette observation peut être ajouté l'effet du frittage : mis à part le cobalt pur et le système contenant 3% de Cu, toutes les poudres ont été récupérées frittées après ATG. Sur un plus grand nombre de cycles, le frittage est susceptible de diminuer la cyclabilité du matériau jusqu'à désactivation. D'après Block *et al.* (2016) [7], la présence de CuO non réactif dans les compositions du système Co-Cu-O contenant peu de CuO ($x(\text{Cu}) = 0,1$) permet de stabiliser l'oxyde de cobalt et de diminuer le frittage, phénomène que nous pouvons observer et valider suite à notre étude du système Co-Cu-O avec 3 et 10% Cu.

En ce qui concerne les températures, les oxydes mixtes de Co-Cu permettent de diminuer la température nécessaire au fonctionnement du système par rapport aux oxydes purs, permettant ainsi de travailler à plus basse température et d'adapter le système de stockage à différentes conditions d'application. Sous $p\text{O}_2=0,21$ atm, la température de réduction diminue jusqu'à atteindre le palier eutectique décrit dans les diagrammes de phase [8-9], palier qui correspond alors à la température minimale de réduction et qui se trouve à $870\pm 10^\circ\text{C}$ [8].

En résumé, les intérêts du système Co-Cu-O sont les suivants :

- Pouvoir modifier les températures de réaction sur un grand domaine de température ($870-1032^\circ\text{C}$).
- Diminuer les températures de réduction par rapport aux oxydes purs.
- Diminuer l'écart de température entre les réactions de réduction et d'oxydation pour les compositions à 3 et 10% mol Cu notamment.
- Augmenter la capacité de stockage de l'énergie (les compositions à 3, 10, 20% mol Cu présentent des valeurs d'enthalpie plus élevées que l'oxyde de cobalt pur).
- Abaisser le prix du matériau comparé au cobalt pur. Le cuivre est 2,4 fois plus présent que le cobalt dans la croûte terrestre (ppm par masse). L'oxyde de cuivre est également environ

deux fois moins cher que le cobalt lorsqu'il est pur, et 7 fois moins cher lorsqu'il est vendu en vrac. (Chemicool.com. 16 Oct. 2012. Web.5/10/2017 <http://www.chemicool.com/elements/copper.html>).

- Diminuer le frittage de l'oxyde de cuivre pur.
- Améliorer l'enthalpie de réaction de l'oxyde de cobalt pour des teneurs en Cu de 3 à 20 mol%.

Les désavantages du système Co-Cu-O sont :

- Plus faibles enthalpies que les oxydes purs, sauf pour les compositions entre 3 et 20% Cu.
- Plus faible capacité de stockage de l'oxygène pour les oxydes mixtes par rapport aux oxydes purs (sauf pour la composition à 3% mol Cu par rapport à l'oxyde de cobalt pur).
- Frittage observé pour toutes les compositions d'oxydes mixtes, sauf pour la composition à 3% Cu.
- Prix élevé de l'oxyde de cobalt.

3. Etude du système Co-Fe-O

L'addition de fer à l'oxyde de cobalt a fait l'objet de plusieurs études récentes pour l'amélioration des performances de matériaux destinés au stockage thermo-chimique. Block *et al.* (2014) ^[10, 11] concluent dans leurs travaux que les oxydes mixtes synthétisés par l'addition de fer à l'oxyde de cobalt et vice-versa possèdent des enthalpies de réaction plus faibles que celles des oxydes de cobalt et de fer purs. Ils estiment toutefois que l'addition de 10% de fer à l'oxyde de cobalt permet d'obtenir un matériau dont la réversibilité (taux de réduction/ré-oxydation) est supérieure à celle de l'oxyde de cobalt seul, et qui possède une enthalpie suffisamment élevée pour que le matériau soit toujours intéressant pour des applications en TCES. L'étude de Pagkoura *et al.* (2014) ^[12] a montré que l'oxyde de cobalt contenant 10-20% en masse de fer présente une bonne stabilité thermomécanique au cours d'une dizaine de cycles RedOx.

Des modèles thermodynamiques donnent une description du système Co-Fe-O en se basant sur des études exhaustives des données expérimentales disponibles ^[13-14]. Ces modèles ont été utilisés pour déterminer la nature et la composition des phases solides à l'équilibre, la capacité de stockage de l'oxygène (perte de masse), les températures de transition, et l'enthalpie de réaction pour le système Co-Fe-O (Fig. 21). Les calculs d'équilibre sont comparés aux résultats expérimentaux jusqu'à 50% mol de fer ajouté. Le diagramme de phase du système Co-Fe-O a été calculé pour $pO_2 = 0,20$ atm et montre, à l'équilibre, l'importante influence de l'addition de fer sur la composition du matériau et surtout sur la quantité de monoxyde formée à 1050°C lorsque que l'on chauffe la phase spinelle depuis 800°C (Fig. 21).

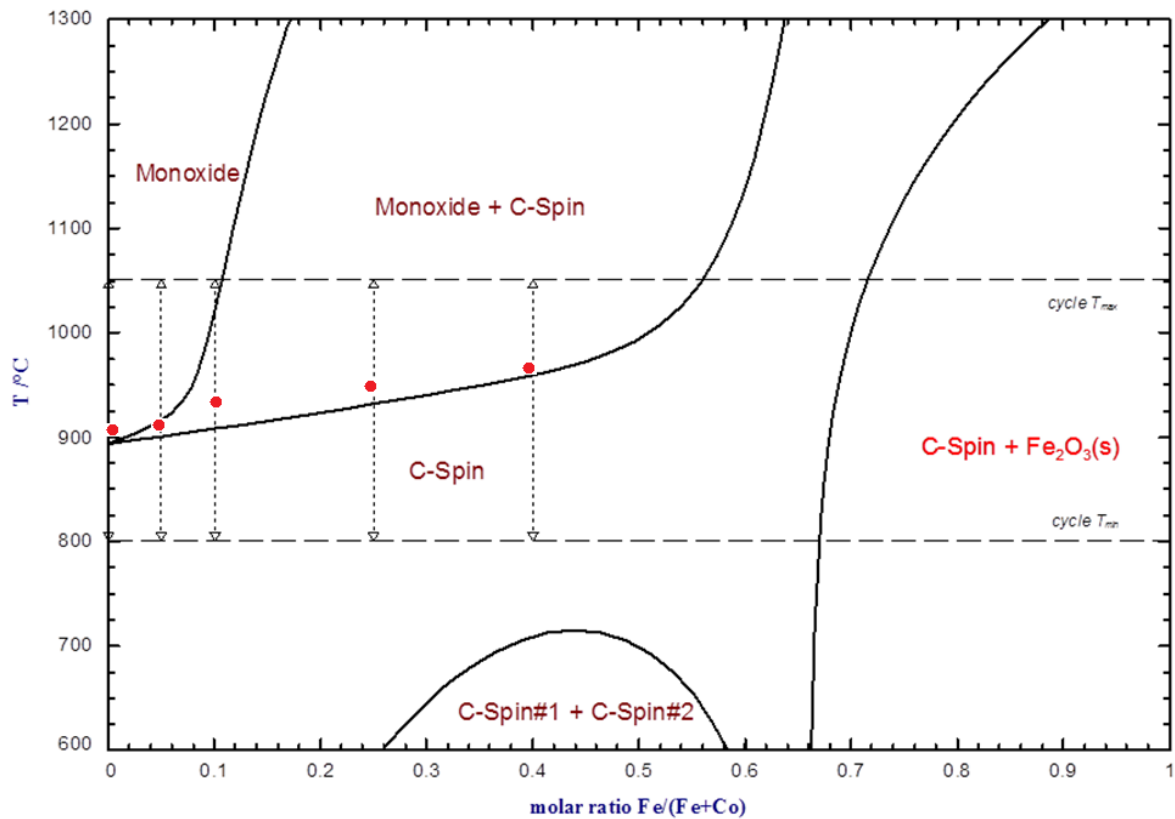


Figure 21. Diagramme de phase du système Co-Fe-O calculé pour $p_{O_2} = 0,20$ atm.

Les calculs d'équilibre ont été effectués en collaboration avec le LGC de Toulouse avec la participation de Laurent Cassayre, en utilisant le logiciel FactSage 7.0 et la base de données FToxid, comprenant les modèles des propriétés thermochimiques des phases oxydes dans le système Co-Fe-O [15]. Les phases solides considérées pour les calculs du système Co-Fe-O sont : le composé Fe_2O_3 , la solution solide spinelle cubique $(Co_{1-x}Fe_x)_3O_4$ (C-Spin) et la solution solide de monoxyde $(Co_{1-x}Fe_x)O_{1+y}$ (Monoxyde). Les deux composés gazeux pris en compte sont O_2 et Ar, avec des propriétés de mélange idéales, pour une pression totale de 1 atm. Les calculs effectués concernent les diagrammes de phase et les compositions à l'équilibre à diverses températures, et la distribution cationique dans chaque phase, ainsi que l'enthalpie totale du système. Les calculs effectués permettent également une estimation de la perte de masse théorique (capacité de stockage de l'oxygène, Δm), définie par l'équation 2. Cette valeur est directement comparable aux variations de masse mesurées en ATG.

$$\Delta m (\%) = 100 \cdot \frac{\text{masse de solide à } T_{max} - \text{masse de solide à } T_{min}}{\text{masse de solide à } T_{min}} \quad (2)$$

où T_{min} et T_{max} sont les températures minimale et maximale du cycle thermochimique.

L'enthalpie ΔH liée à la réaction de réduction est calculée selon (Eq. 3) et comparée aux valeurs obtenues expérimentalement par DSC. La contribution de la capacité calorifique des matériaux (énergie sensible) est prise en compte pour les réactions se déroulant sur une large gamme de température, ce qui entraîne une surestimation de l'enthalpie strictement liée à la réaction.

$$\Delta H(kJ/kg \text{ of } s^0) = \frac{1}{m_{s^0}} [m_{s^1} H^{s^1}(T_{fin}) + m_{s^2} H^{s^2}(T_{fin}) + m_{O_2} H^{O_2}(T_{fin})] - H^{s^0}(T_{d\acute{e}but}) \quad (3)$$

où T_{fin} est la température ($^{\circ}C$) à la fin de la transition de phase ou la température maximale du cycle; $T_{d\acute{e}but}$ est la température ($^{\circ}C$) au début de la transition de phase; m_{s^0} est la masse (kg) de la phase solide à T_{min} ; m_{s^1} et m_{s^2} sont les masses (kg) des phases solides à T_{fin} ; m_{O_2} est la masse (kg) d'oxygène à T_{fin} ; $H^x(T)$ est l'enthalpie (kJ/kg) du composé x à la température T.

3.1. Etude TG des cycles à base d'oxydes mixtes Co-Fe-O

Le système Co-Fe-O a été étudié pour les compositions $x(Fe) = 0 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,25$ et $0,40$. Deux profils de température ont été utilisés pour l'étude de ce système. Dans un premier temps, des tests ont été effectués entre 800 et $1050^{\circ}C$ (Fig. 22). Pour s'assurer de la réaction complète des matériaux étudiés, un second profil de chauffe, aux mêmes températures, a ensuite été utilisé en ajoutant des paliers pour la réduction et pour la ré-oxydation (Fig. 23). Les paliers de température utilisés sont en moyenne d'une durée de 15 minutes. Les rampes de températures utilisées pour les deux programmes TG (Fig. 22 et 23) sont de $20^{\circ}C/min$ pour la chauffe et de $10^{\circ}C/min$ pour le refroidissement. Les deux premiers cycles sont effectués sous 20% de O_2 dans Ar et une troisième réduction est effectuée sous atmosphère inerte (Ar). La dernière descente en température jusqu'à température ambiante se fait à $30^{\circ}C/min$.

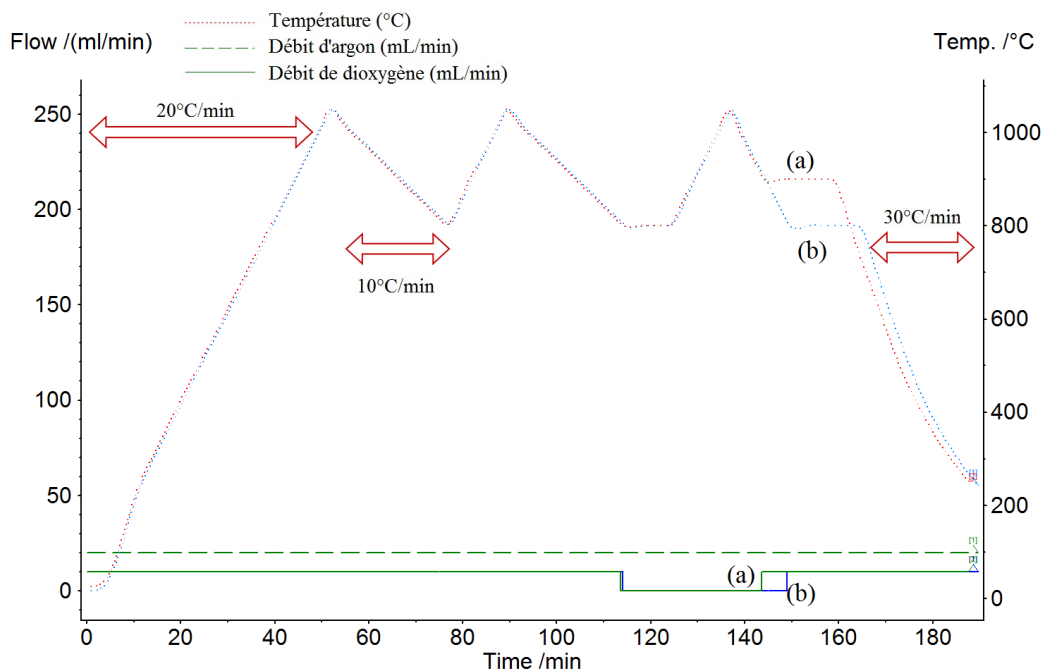


Figure 22. Premier profil de température et débits gazeux utilisés pour le système Co-Fe-O pour (a) 5 et 10% mol Fe, et pour (b) 25% mol Fe.

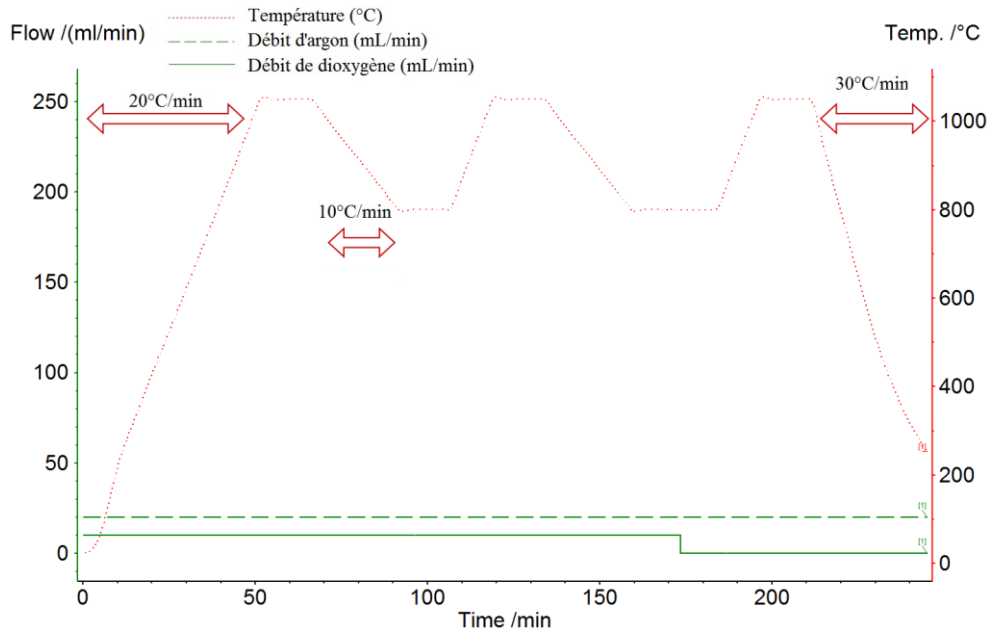


Figure 23. Second profil de température et débits gazeux utilisés pour le système Co-Fe-O avec paliers isothermes.

Les compositions du système Co-Fe contenant $x(\text{Fe}) = 0,25 ; 0,1$ et $0,05$ ont d'abord été analysées avec le premier programme (Fig. 24) pour lequel on constate qu'il est difficile, pour deux des compositions, d'observer une réaction totale lors du premier cycle, c'est-à-dire que la courbe TG n'atteint pas de palier lors de la première ré-oxydation (Fig. 24b et c). Pour permettre de mesurer avec plus de certitude le taux maximum de ré-oxydation, les poudres ont ensuite été étudiées en TG avec le second programme, contenant des paliers de température (Fig. 25).

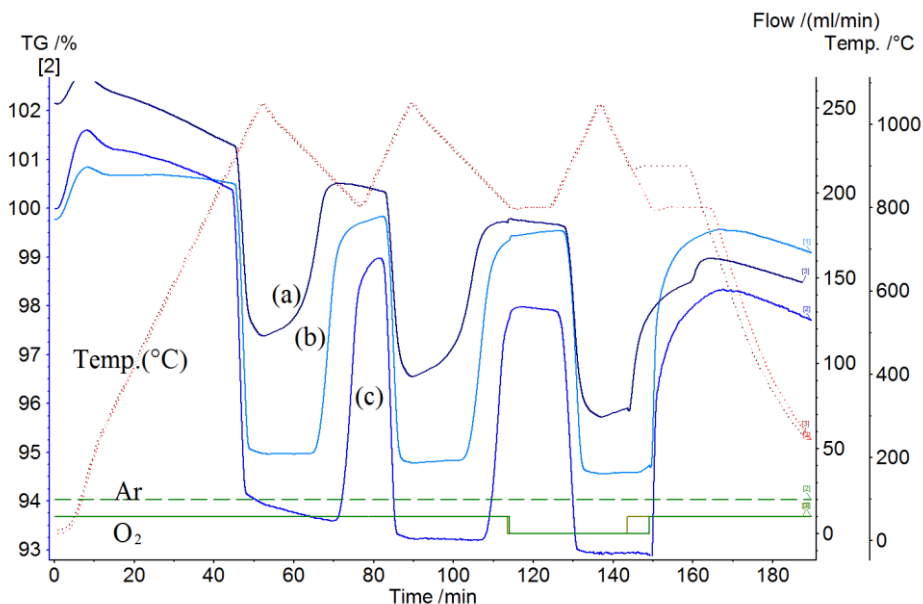


Figure 24. ATG de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ avec l'addition de (a) 25 mol% Fe, (b) 10 mol% Fe et (c) 5 mol% Fe.

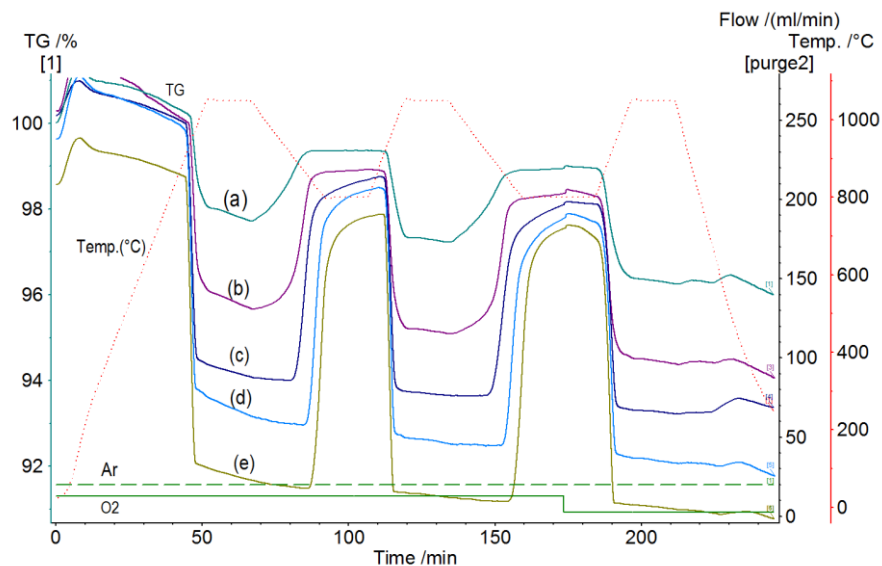


Figure 25. ATG de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ avec l'addition de (a) 40 mol% Fe, (b) 25 mol% Fe, (c) 10 mol% Fe, (d) 5 mol% Fe, (e) sans Fe ajouté.

Altération physique du matériau

La poudre correspondant à la composition $x(\text{Fe}) = 0,25$ a été observée en MEB, après synthèse, et il est possible de voir une fine croûte ($\sim 0,2-0,3 \mu\text{m}$) formée en surface (Fig. 26), ce qui indique l'altération du matériau déjà après la calcination qui suit la synthèse. L'observation à l'œil nu des échantillons en sortie de traitement TG ne permet pas d'attester des effets du frittage, étant donné que les poudres sont récupérées sans altération notable du matériau. Toutefois, une observation plus poussée par MEB avant/après ATG permet de constater que les matériaux sont soumis au frittage à haute température, sans que cela n'affecte significativement les performances au cours des trois cycles de l'étude (Fig. 27).

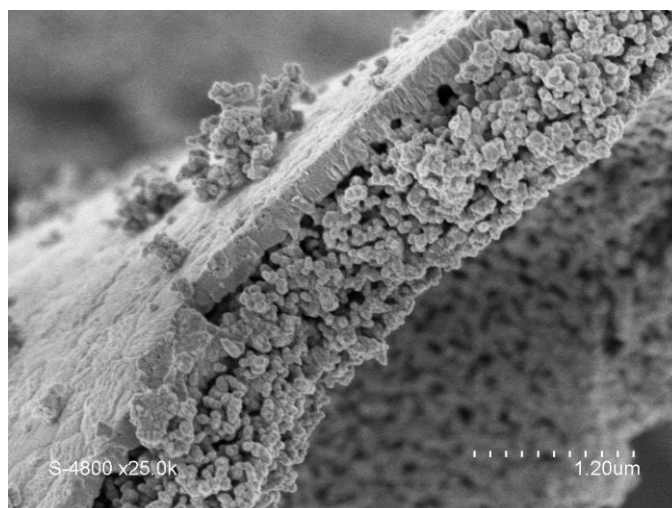


Figure 26. Image MEB de la poudre synthétisée du système Co-Fe-O avec 25% mol de Fe avant analyse TG.

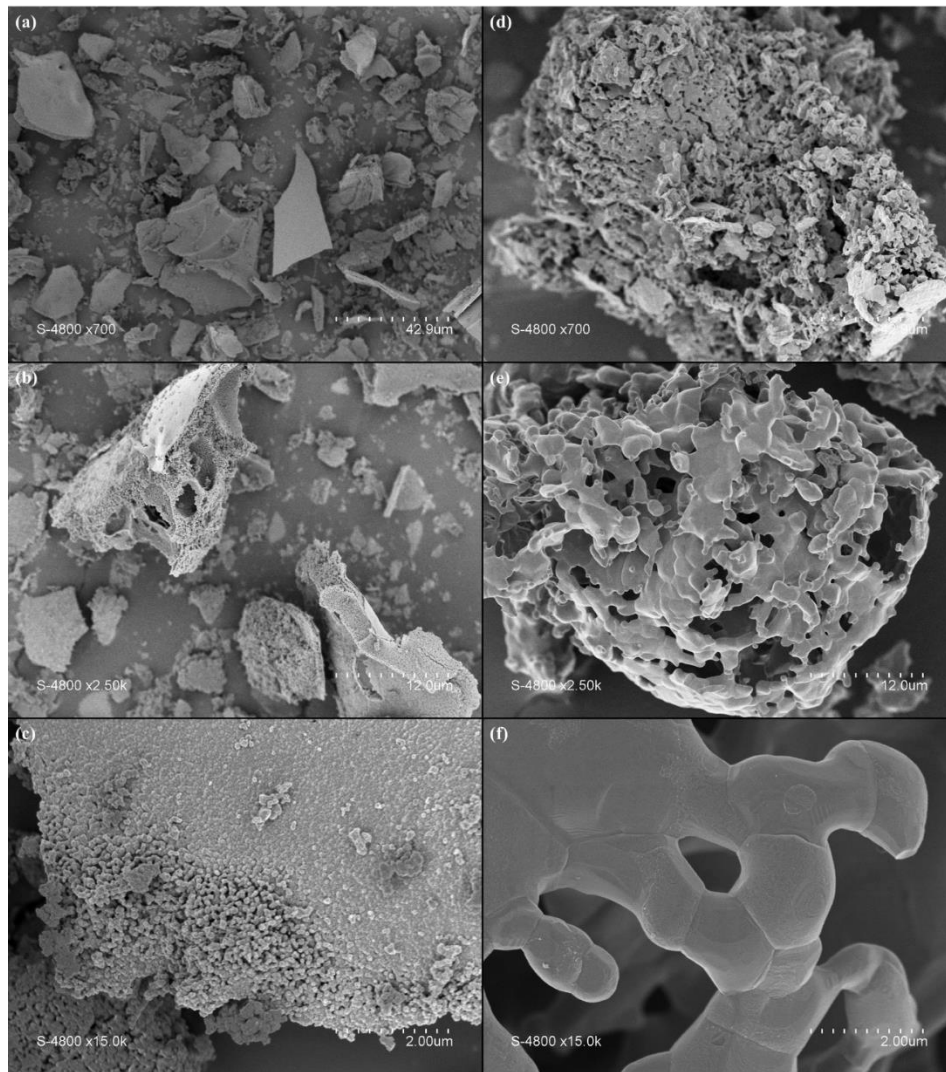


Figure 27. Images MEB de la poudre synthétisée du système Co-Fe-O avec 25% de Fe (a, b, c) avant ATG et (d, e, f) après ATG.

Un test supplémentaire a été effectué avec un oxyde de Co-Fe soumis à plusieurs cycles consécutifs afin de démontrer la stabilité du matériau concernant les capacités de stockage d'oxygène et les densités de stockage d'énergie (Fig. 28). Le programme utilisé est une isotherme (870°C) où les réactions de réduction et d'oxydation sont provoquées par la variation de la pression partielle de O₂ (changement de l'atmosphère entre Ar pour la réduction et 20% O₂/Ar pour l'oxydation). L'étape de réduction n'était pas assez longue pour atteindre une réaction totale, ce qui a abaissé l'enthalpie de la réaction. (Fig. 28a). Une légère augmentation de la capacité de stockage d'oxygène et de la densité de stockage d'énergie est observée au cours des cycles, ce qui confirme la stabilité des performances sur plusieurs cycles (Fig. 28b) Ainsi, la stabilité au cours des cycles de l'oxyde de cobalt ne souffre pas de l'addition de fer, car le taux de conversion de la ré-oxydation ne diminue pas sur plusieurs cycles pour les oxydes mixtes Co-Fe, de manière similaire au Co₃O₄ pur. Cela confirme la robustesse des matériaux redox et la possibilité de cycle sans désactivation.

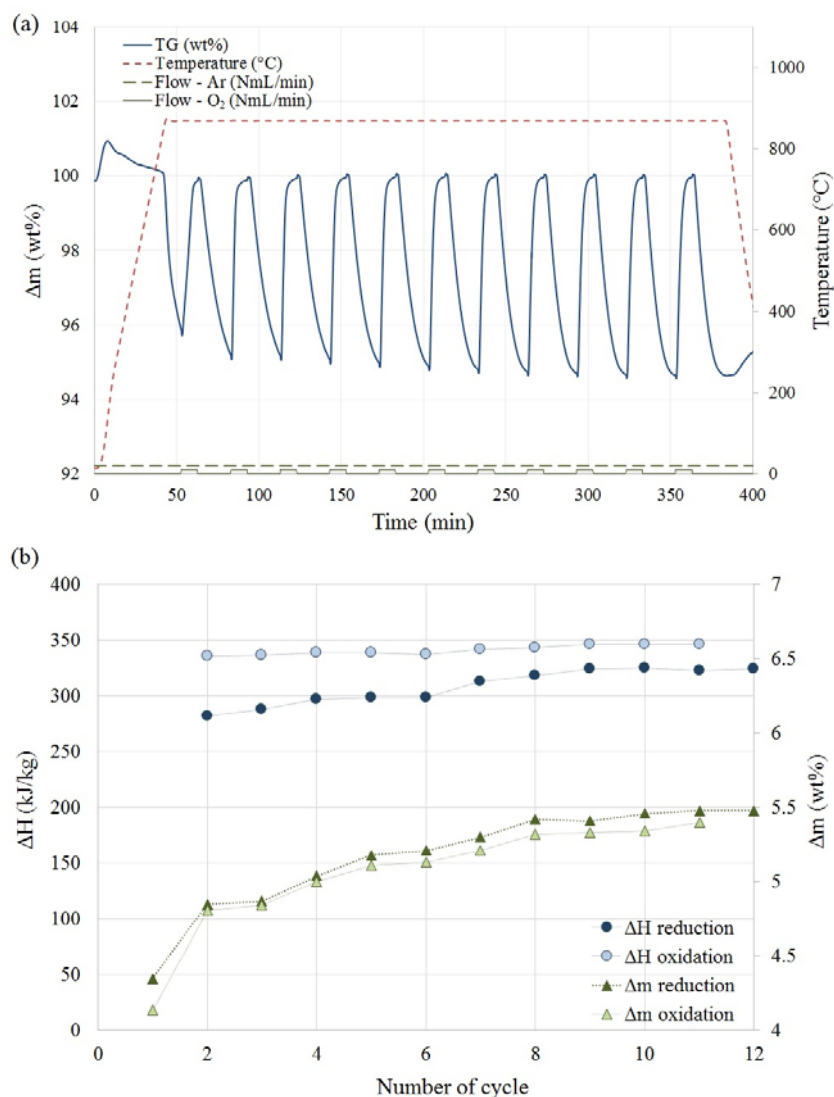


Figure 28. (a) Activité Redox de l'oxyde mixte Co-Fe (10% Fe) sur plusieurs cycles à température constante de 870°C, sous Ar pour la réduction (plateau de 20 min, sauf 1^{ère} réduction avec plateau de 10 min) et 20% O₂/Ar pour l'oxydation (plateau de 10 min). (b) Évolution de l'enthalpie de réaction et des variations de masse pendant la réduction et l'oxydation.

3.2. Caractérisation structurale

Pour les faibles quantités de Fe ($0 < x(\text{Fe}) < 0,1$), le matériau synthétisé se trouve dans la phase cubique spinelle ($\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$)₃O₄ (Fig. 29d). La phase spinelle est entièrement convertie en phase monoxyde lors de la réduction (Fig. 30d). Pour les teneurs en Fe supérieures à 20%, les pics de Fe₃O₄ se distinguent également et le matériau se compose d'un mélange de deux spinelles (Fig. 29a et b). Lors de la réduction, on observe toujours la présence de Fe₃O₄ alors que la portion de cobalt contenue dans le spinelle se réduit en CoO (Fig. 30a, b, et c en quantité moindre). L'identification de phase confirme la présence de la phase monoxyde unique pour des teneurs en Fe faible (0 et 5% en moles), alors que les échantillons sont constitués d'un mélange de phases de monoxyde et de spinelle pour des teneurs en Fe plus élevées (10-40% en moles), en accord avec le diagramme de phase calculé (Fig. 21).

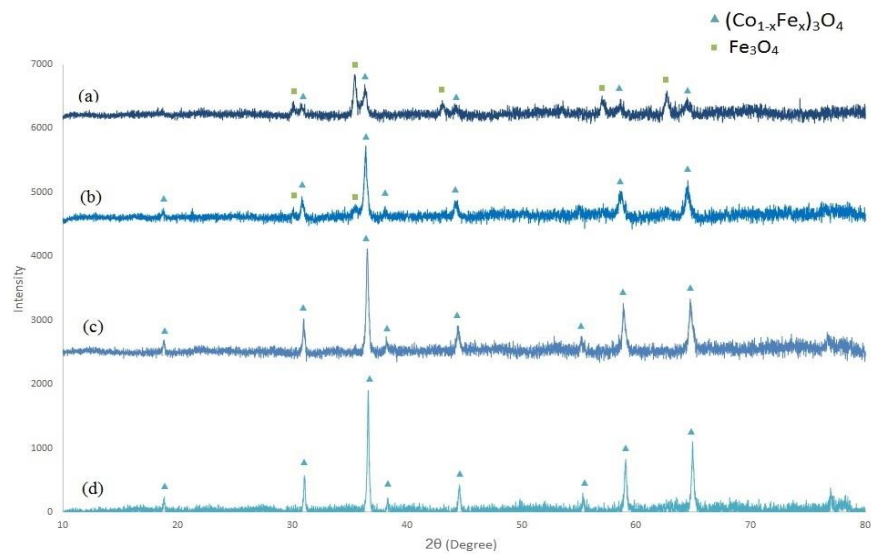


Figure 29. Analyse DRX des poudres synthétisées de Co-Fe avec (a) 40% Fe, (b) 25% Fe, (c) 10% Fe, et (d) 5% Fe.

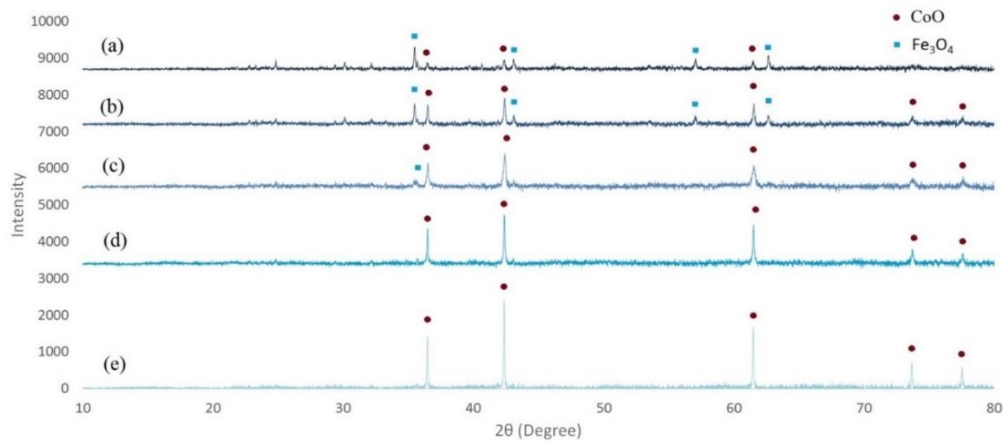


Figure 30. Analyse DRX après cyclage des poudres de Co-Fe avec (a) 40% Fe, (b) 25% Fe, (c) 10% Fe, (d) 5% Fe et (e) sans Fe, après ATG avec une étape finale de réduction sous Ar.

3.3. Capacité de stockage de l'oxygène

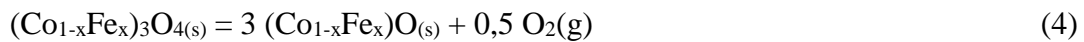
La stabilité au cours des cycles des compositions étudiées est représentée par le taux de ré-oxxydation moyen à chaque cycle (Tableau 2), en prenant en compte les étapes de réduction totales. Les variations de masse enregistrées lors des analyses TG sont présentées et comparées aux calculs théoriques (Fig. 31) et aux résultats récemment publiés par Block *et al.* ^[10, 11] (Fig. 32).

Tableau 2. Taux de ré-oxxydation du système Co-Fe-O.

x(Fe)	0	0,05	0,1	0,25	0,4
Ré-oxxydation (%)	95,6	84,4	83,9	82,4	82,5

Les valeurs des pertes de masse expérimentales obtenues pour le système Co-Fe-O diminuent avec l'augmentation du pourcentage de fer ajouté (Fig. 31 et 32). La phase spinelle est entièrement convertie en monoxyde pour de faibles quantités de fer ajouté ($0 < x(\text{Fe}) < 0,1$), tandis que pour des quantités de fer supérieures à $x(\text{Fe}) = 0,6$ aucune transition de phase ne peut être observée en deçà de 1200°C (sous air). Pour des quantités de fer comprises entre $0,1 < x(\text{Fe}) < 0,6$, une portion de la phase spinelle ne se convertit pas en monoxyde et augmente avec la quantité de fer ajouté.

Dans la Fig. 31 sont rapportées, avec les valeurs d'équilibre calculées, les valeurs maximales de Δm mesurées pour chaque composition d'oxyde, ce qui équivaut à la quantité d' O_2 libérée lors de la réduction, et le Δm moyen (moyenne de tous les Δm obtenus pour la réduction et l'oxydation pour chaque composition) pour les trois cycles redox. Le cas hypothétique d'une conversion complète de la phase spinelle initiale en monoxyde stœchiométrique, calculé selon l'équation 4, est également représenté sur la Fig. 31.



Les mesures expérimentales sont également comparées aux valeurs obtenues par Block *et al.* [10, 11] (Fig. 32), validant les résultats obtenus. Les mesures des valeurs Δm montrent clairement que l'augmentation de la quantité de fer dans le matériau réduit la quantité d' O_2 qu'il peut libérer à une température donnée. En outre, les valeurs maximales Δm sont en accord avec les calculs d'équilibre, ce qui implique qu'une conversion à l'équilibre a été atteinte.

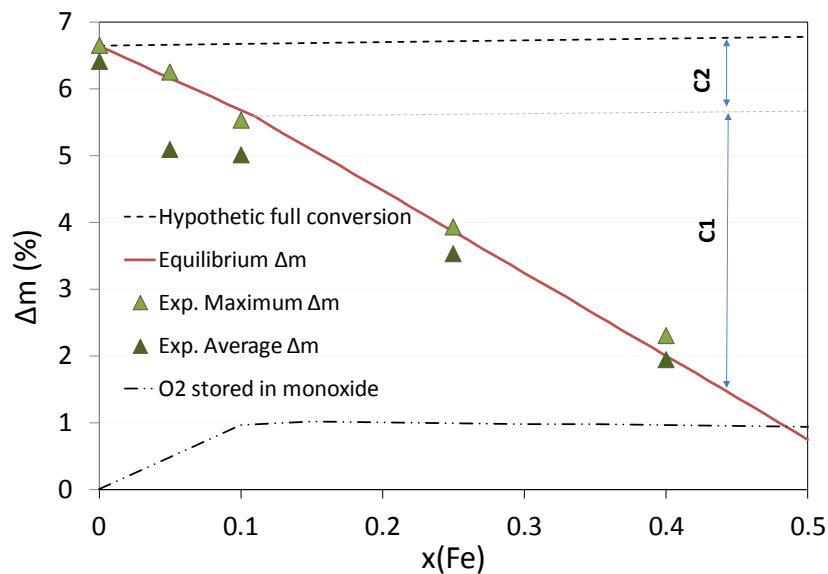


Figure 31. Valeurs expérimentales, moyennes et maximales, de perte de masse (Δm) pour les oxydes mixtes du système Co-Fe entre 800°C et 1050°C comparées au Δm à l'équilibre thermodynamique.

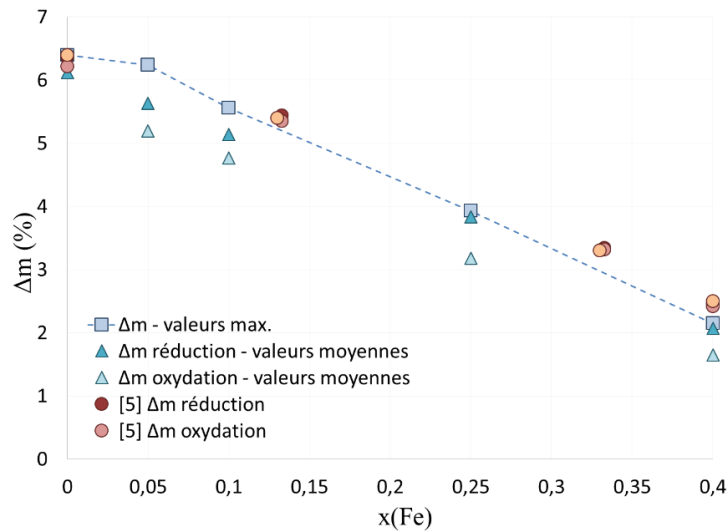


Figure 32. Pertes de masse expérimentales comparées aux résultats publiés dans ^[10] et ^[11].

D'après le modèle thermodynamique, la diminution de la capacité de stockage de O₂ avec l'addition de fer (Fig. 31) est due à deux facteurs. Premièrement, la température maximale utilisée (1050°C) ne permet pas de réduire complètement la phase spinelle en monoxyde quand x(Fe)>0,10, comme mis en évidence par le diagramme de phase (Fig. 21). De plus, les calculs d'équilibre montrent que chauffer les oxydes mixtes à une température supérieure à 1050°C n'améliore pas de façon notable la libération de l'oxygène (Fig. 33). L'évolution de la masse des phases solides calculée pour x(Fe) = 0,25 en fonction de la température (Fig. 34a) illustre également ce phénomène. Cette contribution est représentée fig. 31 par C1. Deuxièmement, la solution solide de monoxyde devient non-stœchiométrique avec l'incorporation de Fe (Fig. 34b). Cela signifie que le stockage d'oxygène résiduel dans la phase monoxyde (C2) se produit selon l'équation (Eq. 5) :

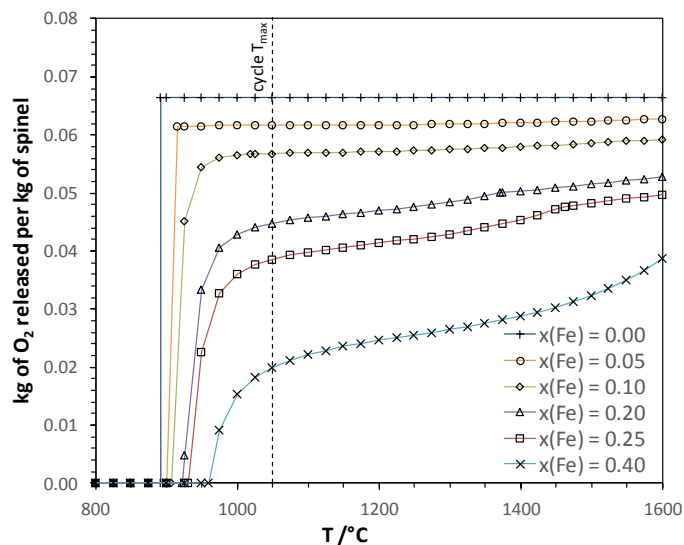
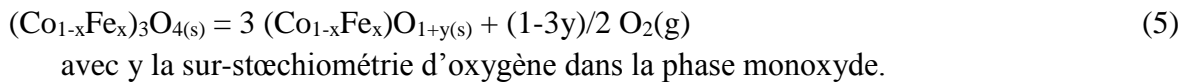


Figure 33. Évolution de la quantité (kg) d'O_{2(g)} libérée par kg de spinelle à base de cobalt contenant diverses quantités de Fe en fonction de la température.

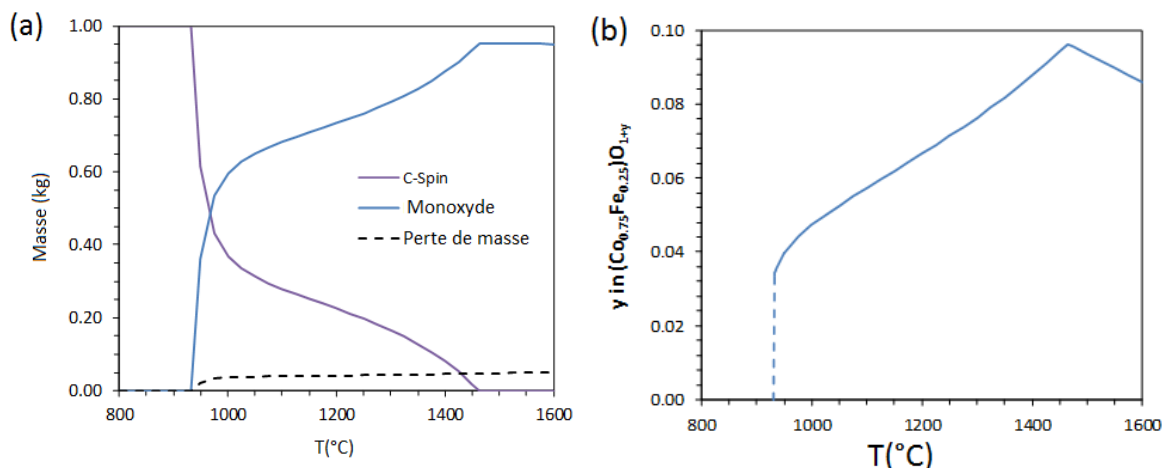


Figure 34. (a) Évolution de la masse calculée des phases solides et perte de masse (O_2) pour $x(Fe) = 0,25$ en fonction de la température, (b) évolution de la sur-stœchiométrie en oxygène (y) dans la phase monoxyde $(Co_{0.75}Fe_{0.25})O_{1+y}$ en fonction de la température.

Comme illustré en figure 31, la contribution de la sur-stœchiométrie de l'oxygène calculée dans la phase monoxyde à $1050^\circ C$ témoigne d'une perte de capacité de stockage d'oxygène d'environ 1% par unité de masse de spinelle quand $x(Fe) > 0,10$, par rapport à la capacité maximale de 6,6% pour l'oxyde de cobalt pur.

En ce qui concerne la stabilité au cours des cycles, pour Co_3O_4 pur, le Δm moyen observé lors des tests en TG est le même que ceux calculés. Cela signifie que la quantité d' O_2 libérée et regagnée ne change pas, confirmant la bonne stabilité du matériau sur trois cycles, comme déjà rapporté par plusieurs auteurs [10, 16-20]. Pour les compositions contenant 5 et 10% mol de fer, puisque le Δm moyen est légèrement en dessous de la valeur théorique et maximale, une perte en capacité d'échange d' O_2 au cours des cycles est mise en évidence. La quantité d' O_2 échangée reste stable au cours de plusieurs cycles pour $x(Fe) > 0,10$ au détriment de la diminution de capacité de stockage de l'oxygène (Fig. 31 et 32). De ce fait, la stabilité au cours des cycles de l'oxyde de cobalt pur ne souffre pas de l'addition de Fe, puisque le taux de conversion de la ré-oxydation n'est pas significativement diminué au cours de plusieurs cycles.

3.4. Températures caractéristiques du système

La température au maximum cinétique de la réaction augmente progressivement avec la quantité de fer ajoutée à l'oxyde de cobalt, pour la réduction et pour l'oxydation (Fig. 35). Pour l'oxydation toutefois, il y a une forte augmentation en température entre les compositions inférieures et supérieures à $x(Fe) = 0,1$. L'étape de ré-oxydation commence au début de la diminution de la température (c.-à-d. $1050^\circ C$) pour les échantillons contenant 25% et 40% de Fe, ce qui correspond au diagramme de phase (Fig.21). L'équilibre des deux phases (monoxyde et spinelle) dépend fortement de la température. L'écart en température entre la réduction et l'oxydation reste assez stable : avant $x(Fe) = 0,1$ l'écart de température reste similaire (environ $112^\circ C$), puis au-delà de $x(Fe) = 0,1$ l'écart de température se réduit aux alentours de $70-80^\circ C$ (Fig. 35).

Les températures d'onset de réduction et d'oxydation sont plus élevées pour les oxydes mixtes que pour le cobalt pur (Fig. 35). L'augmentation en température est plus marquée pour l'étape d'oxydation, réduisant de plus en plus la différence en température entre l'étape de réduction et d'oxydation (Fig. 31). Pour l'oxyde mixte de composition $x(\text{Fe}) = 0,4$, la température d'onset pour l'oxydation est sensiblement identique à la température de la réduction.

Les températures expérimentales présentées fig. 35 sont comparables aux résultats de Block *et al.* [10], [11], qui présentent des valeurs supérieures à celles obtenues dans notre étude lors de leur première publication [10], et des valeurs en accord avec nos résultats dans leurs derniers travaux [11].

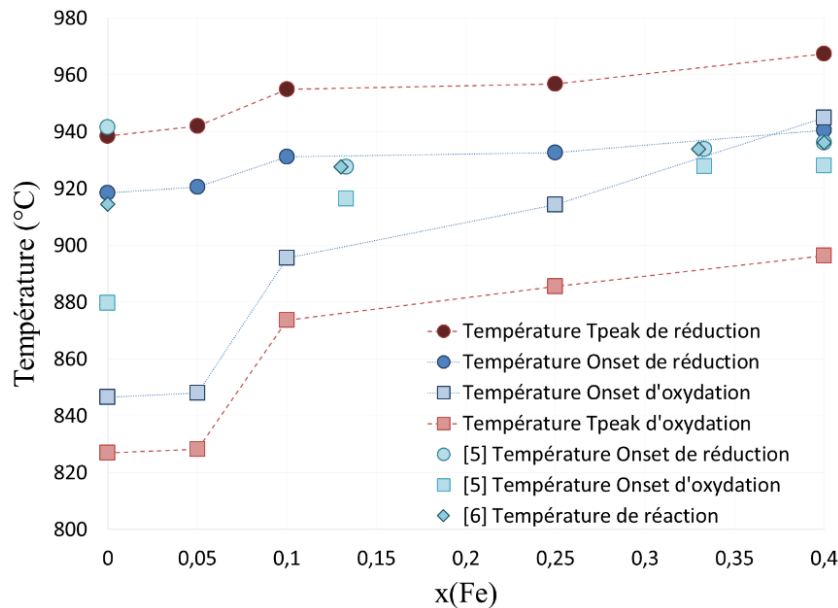


Figure 35. Températures T_{peak} et T_{onset} mesurées pour les compositions étudiées dans le système Co-Fe-O sous $p\text{O}_2=0,20$ atm, $T_{\text{max}} = 1050^\circ\text{C}$.

Lorsque l'on compare l'évolution des températures pour les étapes de réduction et d'oxydation des différentes compositions du système Co-Fe-O, on remarque qu'au-delà de $x(\text{Fe})=0,05$ la différence de température entre les deux étapes diminue avec l'ajout de fer. Ainsi, la composition contenant $x(\text{Fe})=0,4$ présente l'hystérèse la plus faible, quand on compare les températures d'onset notamment (Fig. 36).

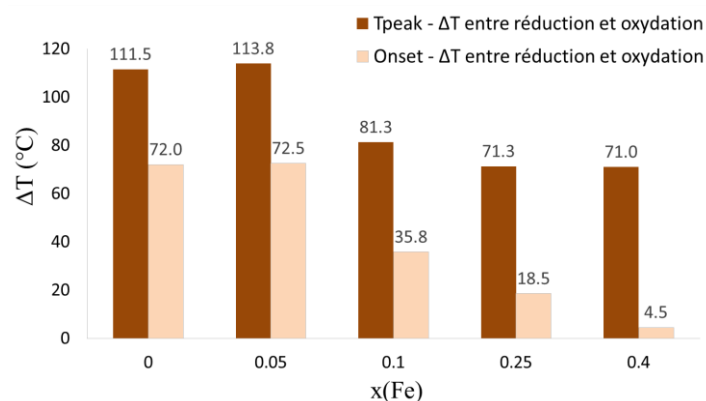


Figure 36. Effet de l'addition de fer sur l'écart en température entre réduction et oxydation.

En ce qui concerne l'effet de la composition gazeuse, le Δm , pour la réduction, mesuré sous Ar pur n'est pas significativement différent de celui mesuré avec 20% O₂/80% Ar. Cependant, comme l'illustre la Fig. 37, la température de réaction est réduite de 60 à 80°C sous Ar, pour atteindre une valeur d'environ 860°C (ex. Co₃O₄ pur), presque indépendamment de $x(\text{Fe})$. Sous atmosphère inerte, la pression partielle d'oxygène expérimentale devrait être d'environ 10⁻⁵ atm (10 ppm O₂), ce qui correspond à une température théorique de transition d'environ 650-700°C. La température de transition calculée augmente avec une p_{O_2} plus élevée et dépend aussi sensiblement de la composition du système (Fig. 38). On en conclut donc que, avec une vitesse de chauffage de 20°C/min, le système n'atteint pas l'équilibre à basse température, probablement en raison de limitations diffusionnelles à l'état solide. Indépendamment de la composition du système, un seuil de température minimum d'environ 850°C est nécessaire pour réaliser la transition de phase.

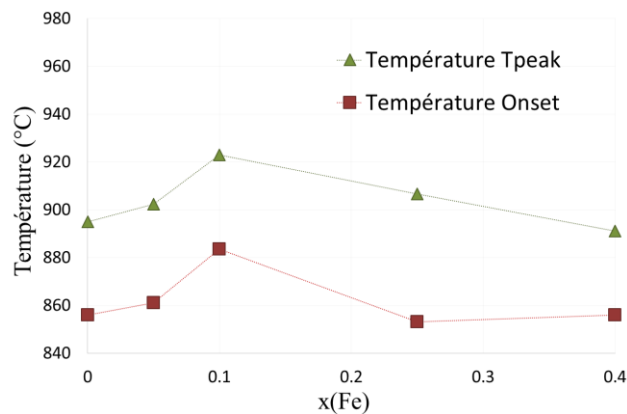


Figure 37. Températures de réduction sous atmosphère inerte.

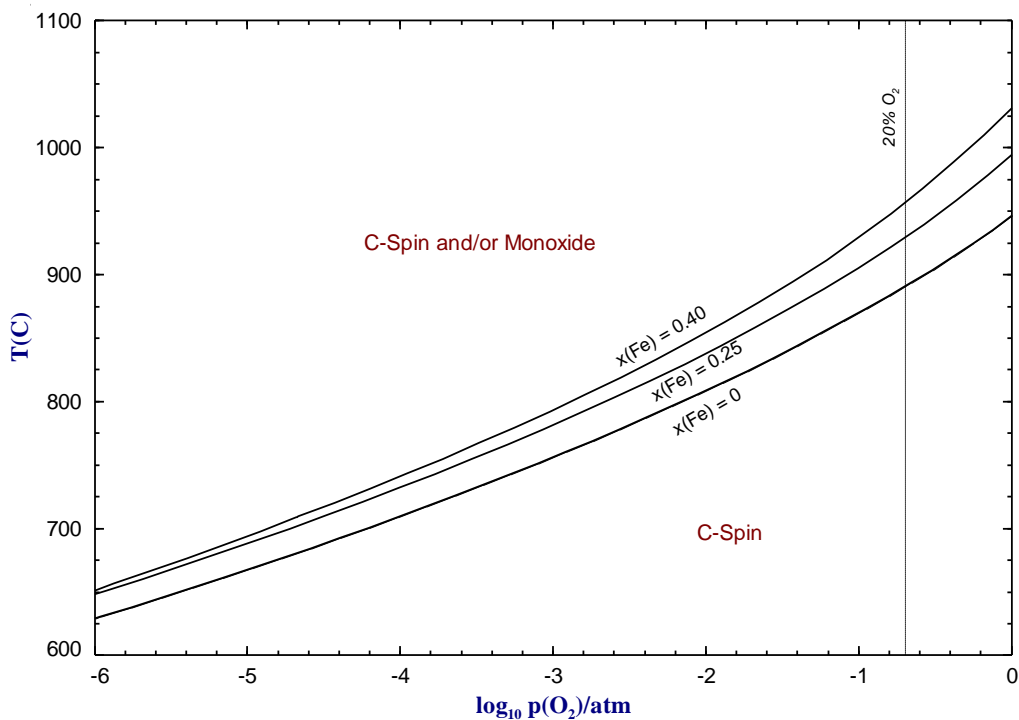


Figure 38. Influence de la pression partielle en oxygène p_{O_2} sur la température de transition C-Spin/Monoxyde pour trois compositions du système Co-Fe-O.

3.5. Enthalpie de réaction (DSC)

Comme indiqué dans la Fig. 38, les enthalpies de réaction mesurées diminuent avec une quantité croissante de Fe : l'enthalpie mesurée la plus élevée est de 597 kJ/kg pour Co_3O_4 pur, tandis que la plus basse est de 50,7 kJ/kg pour $x(\text{Fe}) = 0,40$. Il convient de noter que les pics DSC pour $x(\text{Fe}) = 0,40$ sont très faibles, ce qui les rend difficiles à analyser. Pour Co_3O_4 pur, nos données sont proches de la valeur de 576 kJ/kg obtenue par ^[10] avec une procédure expérimentale similaire. Comme discuté récemment en détails par Block *et al.* ^[11], ce type de mesures DSC, fonctionnant dans un système ouvert à une vitesse de chauffage assez rapide, n'est pas capable de mesurer la valeur d'enthalpie théorique généralement rapportée pour Co_3O_4 (844 kJ/kg) ^[16-19]. Pour expliquer cet écart, les auteurs affirment que la contribution d'un changement d'état de spin de Co^{3+} , associée à une enthalpie d'environ 222 kJ/kg, n'est pas mesurée par des techniques de calorimétrie dynamiques.

Le modèle thermodynamique utilisé dans cette étude ^[15], qui tient compte de l'anomalie de la capacité calorifique due à la transition de l'état de spin de Co^{3+} , conduit à une enthalpie de réaction de 749 kJ/kg pour $x(\text{Fe})=0$. Cette valeur est sensiblement inférieure à celle généralement admise de 827 kJ/kg ^[10,11]. Pour une teneur en Fe plus élevée, les calculs reproduisent bien la tendance générale (diminution de ΔH) avec un écart systématique d'environ 180 kJ/kg.

Dans une application TCES, l'enthalpie de la réaction est liée à la capacité de stockage d'oxygène du matériau (l'énergie stockée/libérée pendant la réduction/oxydation est liée à l'avancement de la réaction qui correspond à la quantité d' O_2 libérée/capturée, Fig. 39). Comme le prouvent les mesures et les calculs, la densité de stockage de l'énergie (gravimétrique) des oxydes mixtes diminue par rapport au Co_3O_4 pur, ce qui correspond à moins de capacité de stockage par gramme de matière. Cette observation est conforme au travail de Block *et al.* ^[10,11], qui a montré que Co_3O_4 et Fe_2O_3 purs présentent des enthalpies de réaction supérieures à tout mélange des deux.

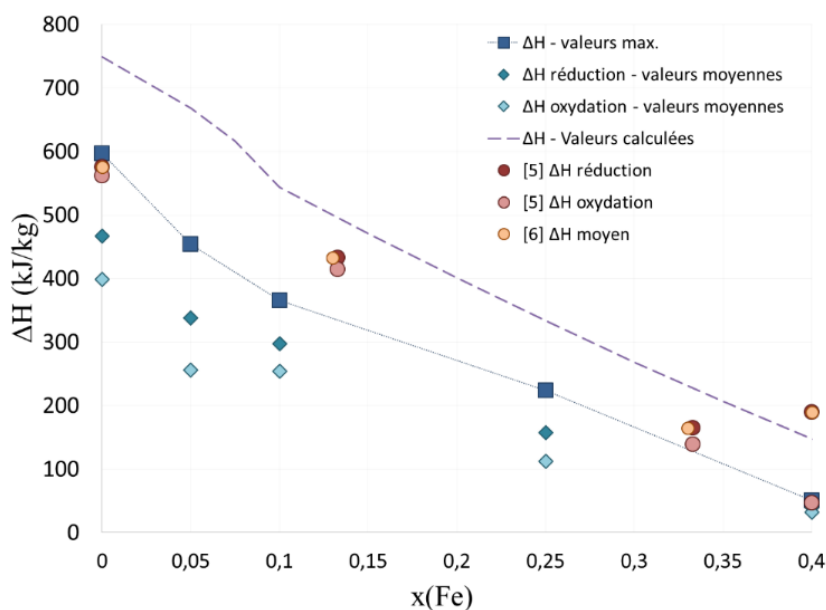


Figure 38. Enthalpies expérimentales, valeurs maximales et moyennes, et comparaison avec les valeurs calculées par le modèle thermodynamique.

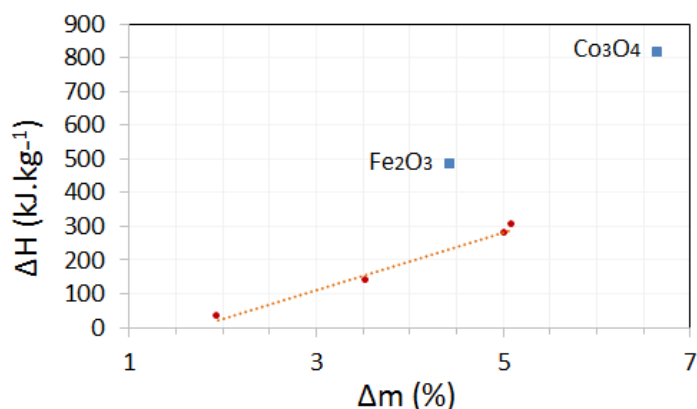


Figure 39. Enthalpies de réaction en fonction de la perte de masse pour les oxydes mixtes du système Co-Fe-O.

3.6. Conclusion

En résumé, le système Co-Fe-O présente une très bonne stabilité au cours des cycles, l'addition de fer diminue de manière drastique la capacité globale de stockage d'oxygène. L'incorporation de Fe à Co₃O₄ montre un effet défavorable sur les performances redox puisque la quantité maximale d'O₂ échangée et l'enthalpie de réaction sont abaissées lorsque la quantité de fer ajoutée augmente. Selon les calculs d'équilibre dans le système Co-Fe-O, l'addition de fer à Co₃O₄ entraîne une diminution de la quantité d'O₂ échangée pendant les cycles et de l'enthalpie de réaction de réduction, en raison d'une conversion incomplète de la phase spinelle à 1050°C et de la formation d'une phase monoxyde sur-stœchiométrique. L'ajout de fer à l'oxyde de cobalt entraîne également une augmentation des températures de réaction, tout en réduisant légèrement l'écart de température entre l'étape de réduction et d'oxydation, ce qui réduit les pertes d'énergie sensible pendant les étapes de chauffage et de refroidissement. La comparaison des données expérimentales obtenues avec la modélisation thermodynamique prouve que les calculs d'équilibre permettent de prédire le comportement des oxydes mixtes en fournissant des températures de transition de phase cohérentes et des capacités de stockage d'oxygène fiables.

4. Etude du système Mn-Fe-O

Carrillo *et al.* (2014) ^[21] ont montré que l'addition de fer ne permet pas d'éviter le frittage rencontré avec Mn₂O₃ mais contribue à augmenter la densité de stockage d'énergie du matériau. De plus, l'ajout de fer aide à augmenter le taux d'oxydation de l'oxyde de manganèse sur une trentaine de cycles redox. Selon leur étude, la réaction d'oxydation la plus rapide et la plus stable a été obtenue pour Mn₂O₃ dopé avec 20% en mole de Fe. Dans une autre étude, les auteurs ont également considéré le co-dopage de Fe-Cu dans l'oxyde de manganèse et ont montré que l'incorporation de Cu diminue la température de réduction, alors que l'incorporation de Fe augmente la température d'oxydation ^[22].

Le diagramme de phase du système Mn-Fe-O calculé est présenté sur la figure 40, pour pO₂ = 0,20 atm. Le comportement attendu des oxydes mixtes dépend fortement de la composition du système. Aux teneurs en Fe supérieures à 50%, la température demandée pour atteindre une conversion complète de l'oxyde initial en une phase spinelle est supérieure à 1100°C. À très faible teneur en

Fe ($0 < x(\text{Fe}) < 0,05$), la phase stable à 1050°C est le spinelle tétragonal $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4$ (hausmannite). Pour $0,05 < x(\text{Fe}) < 0,15$, la transition de la phase bixbyite $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ au spinelle cubique $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4$ passe par deux zones biphasées consécutives : T-Spin (Spinelle tétragonal) + Bixb (bixbyite) et T-Spin + C-Spin (Spinelle cubique). Enfin, au-dessus d'environ 20% en moles de Fe, le matériau se transforme presque directement de la phase bixbyite en spinelle cubique.

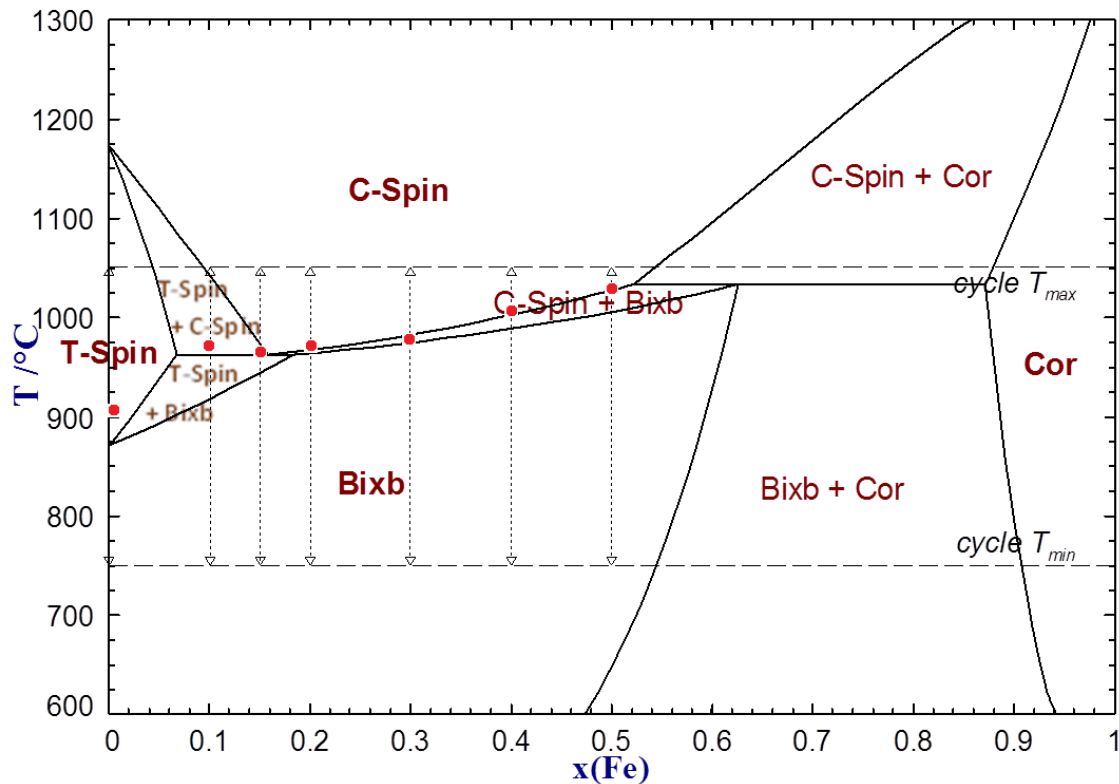


Figure 40. Diagramme de phase calculé du système Mn-Fe-O à $p_{\text{O}_2} = 0,20$ atm

4.1. Etude TG des cycles à base d'oxydes mixtes Mn-Fe-O

Le système Mn-Fe-O a été étudié pour les compositions de $x(\text{Fe}) = 0 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,20 ; 0,30 ; 0,40$ et $0,50$. Le principal profil de température utilisé pour l'étude ATG de ce système est présenté figure 41, avec une température maximale de 1050°C et minimale de 800°C. Les rampes de chauffe sont de 20°C/min, et celles de refroidissement sont de 10°C/min. La dernière étape de refroidissement jusqu'à température ambiante est de 30°C/min. A part pour la composition contenant $x(\text{Fe})=0,1$ les oxydes mixtes du système Mn-Fe-O sont capables de récupérer l'oxygène perdu et de rester stables sur plusieurs cycles RedOx (Fig. 42).

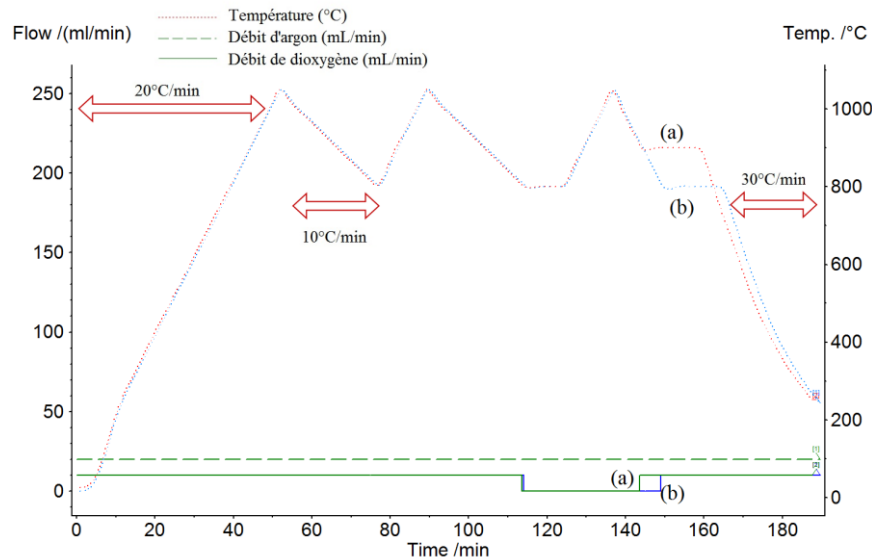


Figure 41. Programme TG utilisé pour l'étude du système Mn-Fe-O.

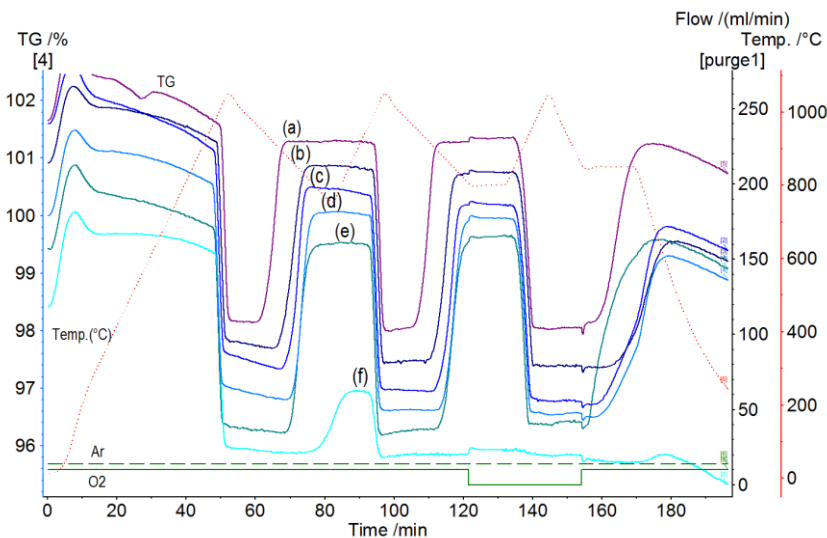
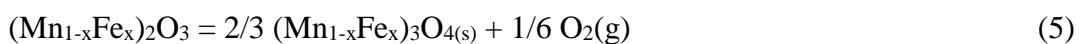


Figure 42. ATG de Mn_2O_3/Mn_3O_4 avec addition de (a) 50 mol% Fe, (b) 40 mol% Fe, (c) 30 mol% Fe, (d) 20 mol% Fe, (e) 15 mol% Fe, et (f) 10 mol% Fe.

Selon le modèle ^[23], la non-stœchiométrie des phases d'oxyde ne devrait pas jouer un rôle important en ce qui concerne la capacité de stockage d'oxygène. En effet, la phase bixbyite $(Mn_{1-x}Fe_x)_2O_3$ est considérée comme entièrement stœchiométrique. Pour les phases spinelles T-Spin et C-Spin, une non stœchiométrie cationique est considérée dans le modèle, avec la présence de lacunes cationiques. Cependant, comme le montre la figure 43, la concentration de lacunes à 1050°C est au maximum de $1,4 \cdot 10^{-4}$ mole par mole de Mn+Fe, ce qui entraîne un impact négligeable sur la capacité de stockage d'oxygène. Dans la gamme de composition $0 < x(Fe) < 0,5$ considérée dans cette étude, le cycle redox est ainsi représenté par :



À l'équilibre, selon le modèle, la quantité théorique d' O_2 échangée entre 750°C et 1050°C reste donc la même dans la gamme de composition $0 < x(Fe) < 0,5$.

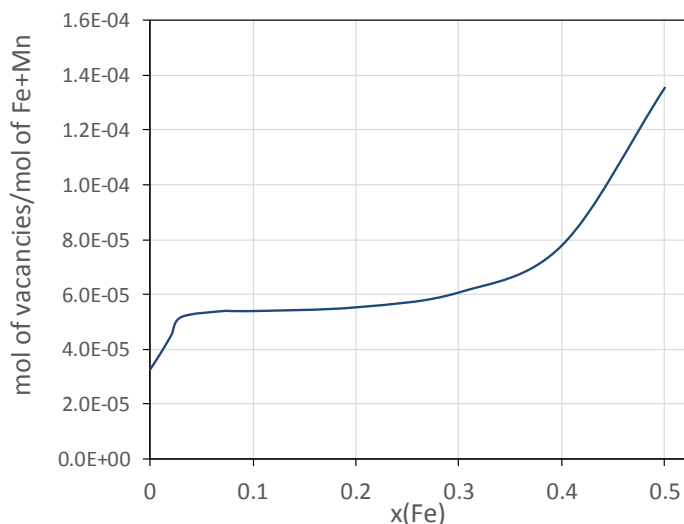


Figure 43. Nombre de lacunes calculées dans la phase spinelle à 1050°C (en mol par mole de Mn+Fe).

4.2. Caractérisation structurale

L'analyse DRX des échantillons de Mn-Fe avant et après ATG a été réalisée (Fig. 44 et 45). Le diffractogramme de la poudre de Mn_2O_3 avec 10% en mole de Fe est identifié comme un mélange de phases spinelle tétragonale et Fe_2O_3 , ce qui confirme le faible taux de ré-oxydation du matériau cyclé. À l'inverse, les analyses DRX de Mn_2O_3 avec 20, 30, 40 et 50% en mole de Fe après ATG confirment la présence de $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ avec Fe_2O_3 visible sur l'échantillon avec la plus grande quantité de Fe ajoutée, ce qui démontre la ré-oxydation complète des échantillons après ATG.

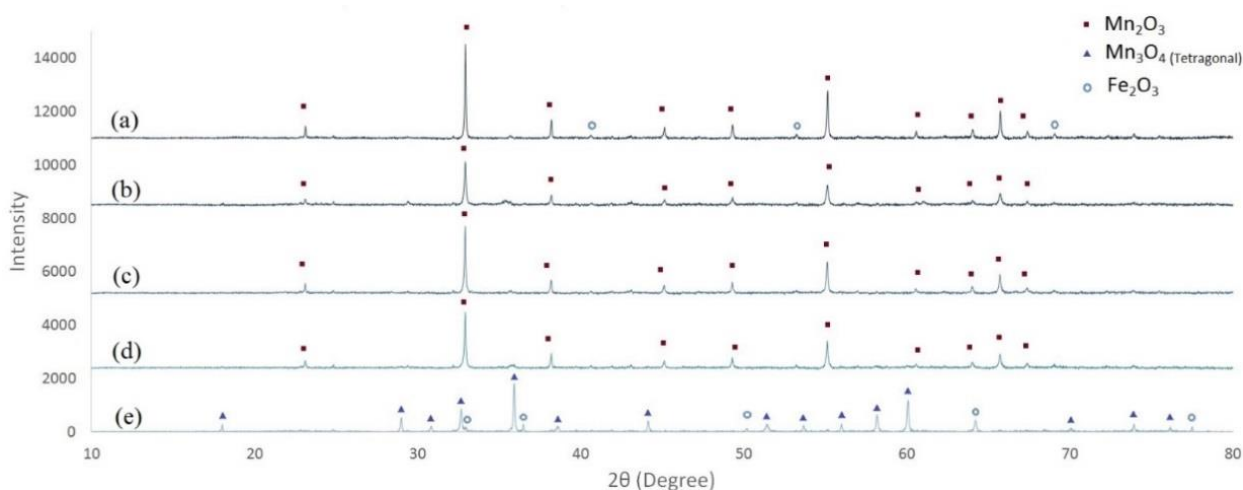


Figure 44. Analyses DRX de Mn_2O_3 ré-oxydé après ATG, avec (a) 50 mol% Fe, (b) 40 mol% Fe, (c) 30 mol% Fe, (d) 20 mol% Fe, et de Mn_2O_3 réduit avec (e) 10 mol% Fe après ATG.

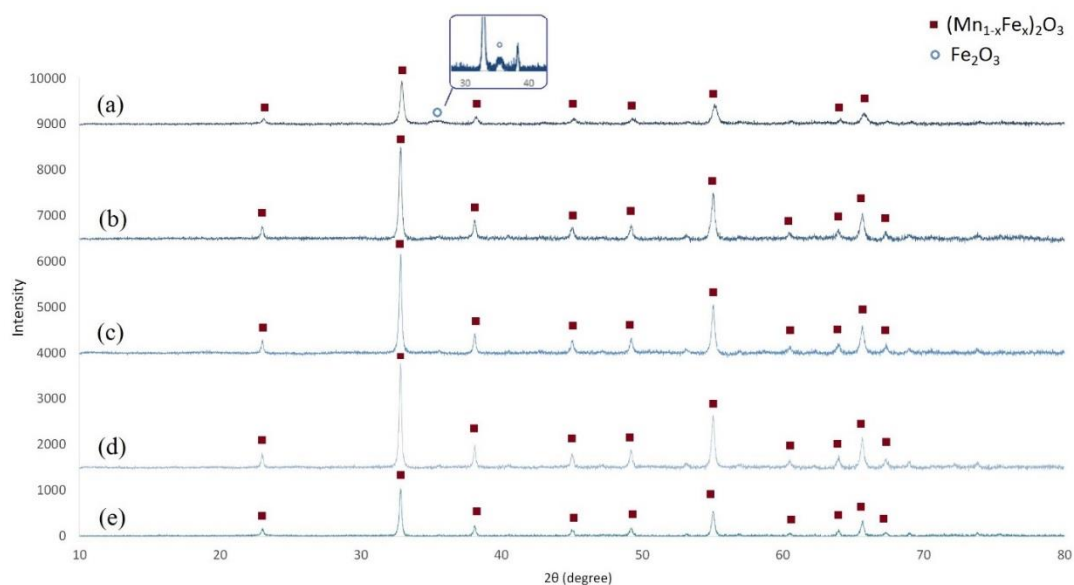


Figure 45. Analyses DRX de Mn_2O_3 synthétisé avec (a) 50 mol% Fe, (b) 40 mol% Fe, (c) 30 mol% Fe, (d) 20 mol% Fe, et (e) 10 mol% Fe.

4.3. Capacité de stockage de l'oxygène

L'analyse TG, présentée sur la figure 42, montre que l'échantillon avec la composition $x(Fe)=0,10$ est incapable de retrouver sa masse totale lors de l'oxydation, car la masse perdue pendant la première étape de réduction n'est pas récupérée lors de l'étape de ré-oxydation. En tableau 3 sont indiqués les pourcentages moyens de ré-oxydation des oxydes mixtes étudiés. En moyenne, les oxydes mixtes contenant plus de 10% en mole de Fe sont capables de cycler de façon réversible avec un taux de ré-oxydation à plus de 94% sur trois cycles.

Tableau 3. Taux de ré-oxydation du système Mn-Fe-O.

$x(Fe)$	0	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5
Ré-oxydation (%)	19,2	31*	99,1	98,2	94,1	95,3	94,7

*sur la première ré-oxydation observée.

Les variations de masse expérimentales et théoriques, Δm , ont été comparées. Comme le montre la figure 46, tous les échantillons présentent le même Δm pendant la première réduction, en accord avec les calculs d'équilibre résumés par l'équation 5. Cependant, Mn_2O_3 pur montre des problèmes de stabilité au cours des cycles comme cela a déjà été démontré par [24]. Ce phénomène se reflète dans la baisse du Δm expérimental après le premier cycle, ce qui montre une diminution de l'activité redox. De même, Mn_2O_3 mélangé avec 10% en mole de Fe perd également en stabilité, ne retrouvant que 31% de sa masse perdue lors du premier cycle. De $x(Fe)=0,15$ à 0,50, une grande amélioration est mise en évidence, puisque la valeur Δm expérimentale pour chaque cycle reste proche de la valeur maximale Δm et de la valeur d'équilibre, ce qui indique une absence de désactivation pendant le cycle redox. L'ajout de fer à Mn_2O_3 augmente ainsi le rendement de ré-

oxydation du matériau et améliore la stabilité cyclique, comme l'ont récemment observé Carrillo *et al.* [21].

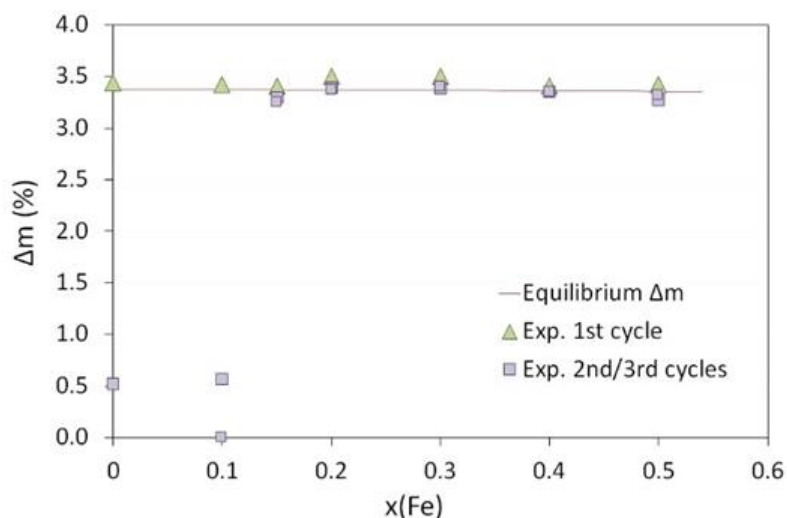


Figure 46. Variations du Δm expérimental (%) pendant la réduction, comparé aux valeurs calculées théoriques de Δm ($pO_2 = 0,20$ atm)

Les mesures expérimentales indiquent clairement que la teneur minimale en Fe nécessaire pour améliorer les propriétés TCES des oxydes mixtes Mn-Fe se situe entre 10 et 15% en mole de Fe. Le diagramme de phase indique que cela correspond à la formation de la phase spinelle cubique uniquement, alors que pour des teneurs inférieures en Fe, le spinelle tétragonal ne peut pas être oxydé de manière réversible pendant le refroidissement. L'ajout de 20% en mole de Fe dans Mn_2O_3 a été mentionné précédemment comme étant la composition optimale pour obtenir l'enthalpie maximale et les rendements de ré-oxydation les plus stables [21]. Cependant, les auteurs ont également obtenu une conversion complète pour tous leurs échantillons testés indépendamment de la teneur en Fe (en particulier inférieure à 10% Fe), ce qui contraste fortement avec les résultats de la présente étude dans laquelle l'échantillon pur de Mn_2O_3 et Mn_2O_3 avec 10% en mole de Fe ne sont pas capables de récupérer complètement la masse perdue d' O_2 . Plus récemment, une étude plus approfondie axée sur la composition de 20% en mole de Fe a été effectuée par le même groupe [24,25]. Il est indiqué que la distribution cationique dans les structures spinelles (cubique et tétragonale) pourrait être suffisamment différente pour expliquer la forte variation de la cinétique de la réaction d'oxydation. L'utilisation du modèle thermodynamique proposé par Kang et Jung [23] appuie cette explication. En effet, comme l'illustre la figure 47a, la distribution cationique calculée montre que la quantité de Mn^{2+} sur les sites octaédriques du spinelle augmente fortement dans le spinelle cubique. En outre, il a été démontré que Mn^{2+} sur les sites octaédriques est plus facile à oxyder que Mn^{2+} sur les sites tétragonaux [25]. Cette différence pourrait très bien expliquer la raison pour laquelle les propriétés cycliques du spinelle cubique sont bien meilleures que celles du spinelle tétragonal.

Une autre différence entre les deux structures de spinelles est que, dans le spinelle cubique, une réaction de dismutation se déroule selon $Mn^{3+} = 1/2 Mn^{4+} + 1/2 Mn^{2+}$, comme illustré sur la figure 47b. La quantité accrue de Mn^{2+} dans le spinelle cubique, qui peut être plus facilement oxydée que Mn^{3+} en raison de son degré d'oxydation plus bas, explique également la capacité de ré-oxydation

améliorée du spinelle cubique. Ce résultat signifie que le Mn_2O_3 pur (qui se réduit en spinelle tétragonal pur) et les oxydes mixtes Mn-Fe avec une teneur en Fe inférieure à 15% ne sont pas des candidats appropriés pour obtenir des réactions réversibles en raison de la mauvaise capacité de réoxydation du spinelle tétragonal formé lors de la réduction.

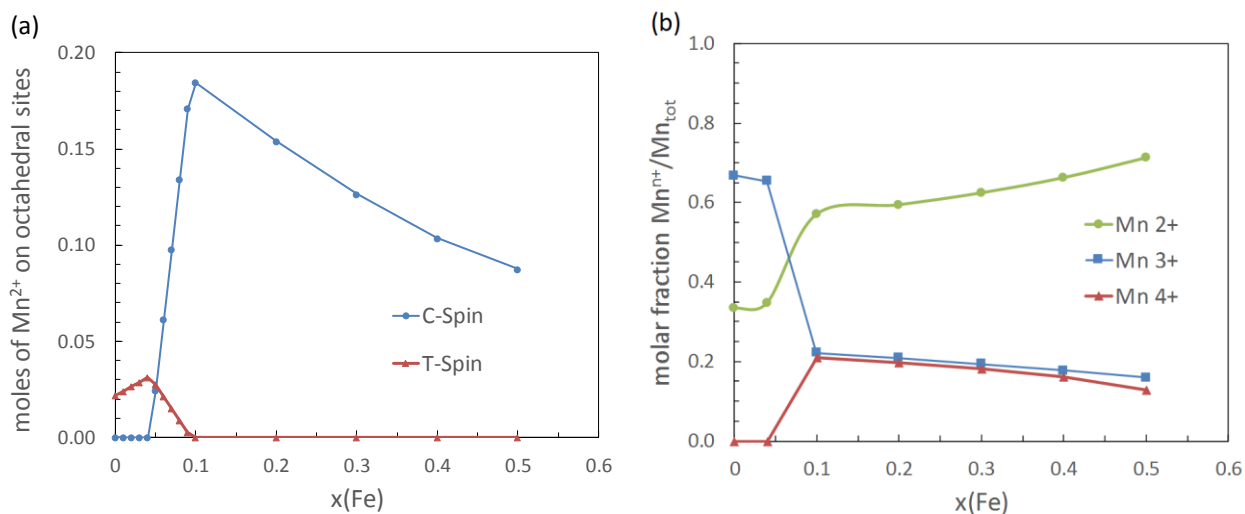


Figure 47. a) Evolution de la quantité de Mn^{2+} dans les sites octaédriques dans la phase spinelle en fonction de la quantité de Fe ajoutée à 1050°C. b) Evolution du degré d'oxydation des cations Mn dans la phase spinelle en fonction de la teneur en Fe, à 1050°C.

Altération physique du matériau

L'observation à l'œil nu des échantillons en sortie d'ATG ne permet pas d'attester ou non de l'importance du frittage des matériaux. La morphologie de la phase synthétisée $(Mn_{1-x}Fe_x)_2O_3$ a été caractérisée par MEB (FESEM, HITACHI S4800) (Fig. 48). La structure très poreuse obtenue avec la méthode Pechini peut être observée dans des échantillons de Mn_2O_3 synthétisés sans fer. La structure poreuse est encore présente avec l'ajout de fer pendant la synthèse. Cependant, la porosité diminue avec l'augmentation de la teneur en fer. L'échantillon avec 10% en mole de Fe ressemble encore à l'échantillon de Mn_2O_3 pur, tandis que l'échantillon avec 50% en mole de Fe semble différent, avec des cols plus épais formant les parois des pores. Ce changement de morphologie n'altère pas la réactivité, comme en témoigne l'étude expérimentale. La caractérisation MEB des matériaux cyclés par rapport aux poudres initiales synthétisées révèle le frittage indépendamment de la quantité de Fe, qui ne modifie pas la capacité de cyclage des oxydes mixtes Mn-Fe. Le frittage n'est donc pas la cause de la perte de réactivité dans le cas du Mn_2O_3 pur et du Mn_2O_3 mélangé avec 10% en mole de Fe.

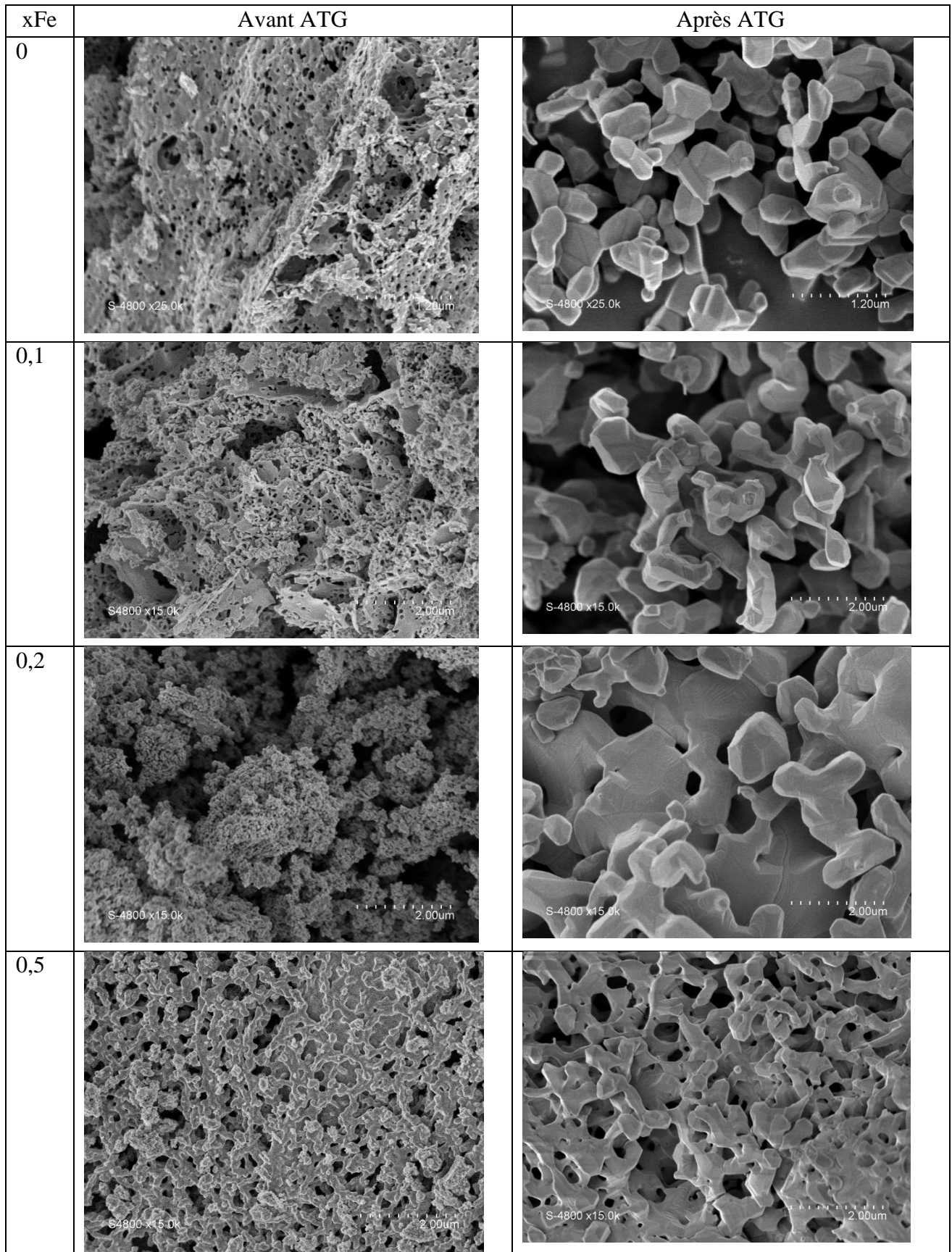


Figure 48. Analyse MEB des oxydes mixtes Mn-Fe avant et après ATG.

4.4. Températures caractéristiques du système

En ce qui concerne l'influence de l'incorporation de Fe dans Mn_2O_3 sur les températures de réaction, on observe une tendance similaire à celle du système Co-Fe. Les températures de réduction et d'oxydation de Mn_2O_3 augmentent sensiblement avec la quantité croissante de fer ajouté (Fig. 49).

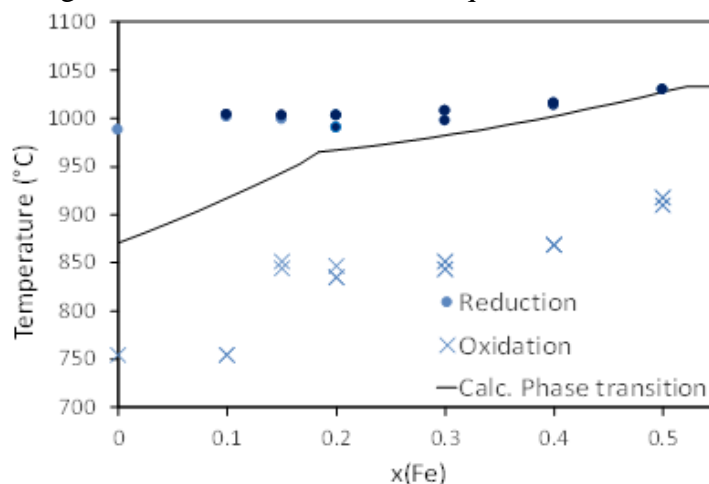


Figure 49. Températures T_{peak} mesurées pour les compositions étudiées dans le système Mn-Fe-O sous $pO_2=0,20$ atm, $T_{max} = 1050^\circ C$. Comparaison avec la température calculée pour la transition Bixb/Spinel

D'après les valeurs expérimentales mesurées, une augmentation de $60^\circ C$ est observée entre les températures de début de réduction de Mn_2O_3 pur et Mn_2O_3 avec 50% en mole de Fe (Fig. 50). En même temps, on observe une augmentation de température de $160^\circ C$ pour l'oxydation de Mn_2O_3 avec 50% en mole de Fe par rapport à Mn_2O_3 seul. De cette façon, la température de réaction peut être ajustée selon la nécessité de l'application envisagée. En plus d'une augmentation de la température de réaction, l'addition de fer réduit également l'écart de température entre la réduction et l'oxydation. Une augmentation de la température a également été signalée par ^[21], avec une différence de $60^\circ C$ entre 0 et 40% en mole de Fe ajouté pour la réduction, et $236^\circ C$ pour l'oxydation.

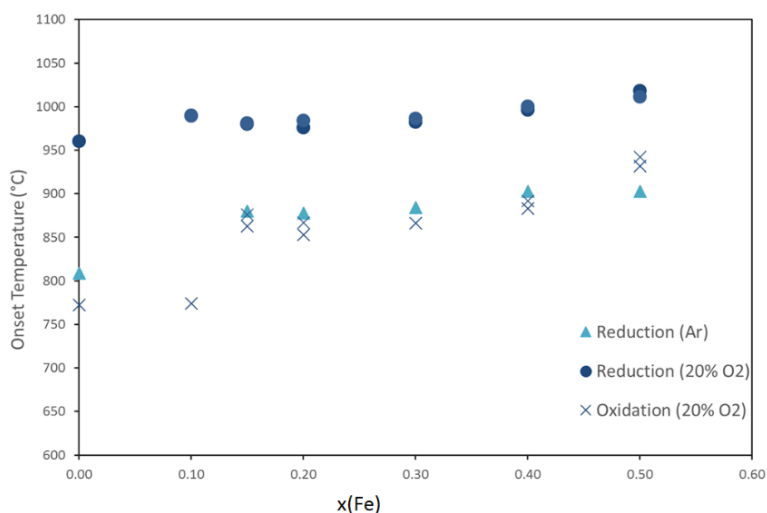


Figure 50. Températures T_{onset} de début de réduction et d'oxydation des oxydes mixtes Mn-Fe sous 20% O_2/Ar et 100% Ar.

En ce qui concerne l'effet de la composition de l'atmosphère gazeuse, les valeurs de Δm expérimentales et théoriques pour la réduction sous atmosphère d'Ar ont été trouvées stables avec l'addition de Fe à l'oxyde de manganèse et similaires au Δm mesuré sous 20% d'O₂. Encore une fois, la température de réduction augmente avec la pression partielle d'O₂ (Fig. 50). La température de début de la réduction sous atmosphère inerte s'élève avec la quantité de Fe ajoutée à l'oxyde de manganèse, d'environ 800°C pour Mn₂O₃ pur jusqu'à 903°C pour $x(\text{Fe})=0,5$ (Fig. 50). Comme l'illustre le diagramme de phase (Fig. 51) calculé à faible pO₂ (10⁻⁵ atm), la diminution de la teneur en oxygène entraîne un accroissement du domaine de stabilité de la phase spinelle tétragonale, ce qui est susceptible de nuire à la stabilité cyclique des matériaux.

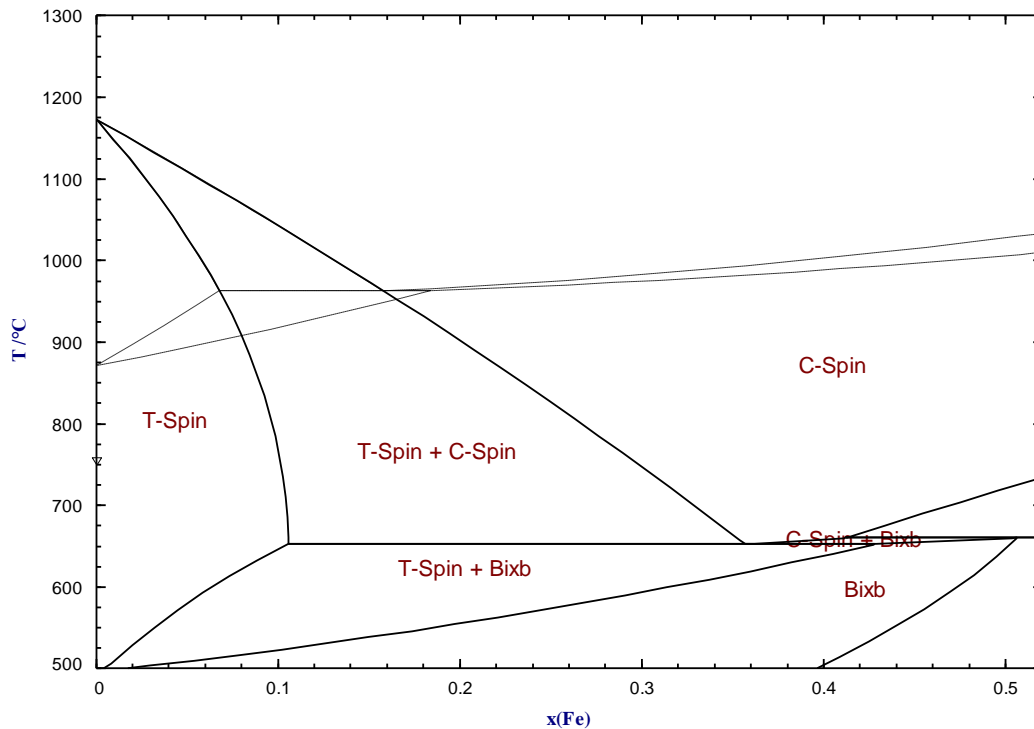


Figure 51. Diagramme de phase Mn-Fe-O sous pO₂ = 10⁻⁵ atm (lignes pleines) et pO₂=0,20 atm (lignes en pointillés).

4.5. Enthalpie de réaction (DSC)

En ce qui concerne la densité de stockage d'énergie, l'enthalpie mesurée pour la première étape de réduction avec la conversion complète de Mn₂O₃ pur (148 kJ/kg) est inférieure aux estimations théoriques de 190,1 kJ/kg à la température d'inversion ($\Delta G^0=0$) de 915°C [26]. Une moyenne de 187,7 kJ/kg est mesurée pour les échantillons avec des compositions comprises entre 20 et 50% en mole de Fe. L'augmentation de la quantité de Fe améliore légèrement la capacité de stockage d'énergie du matériau à faible teneur en Fe, alors qu'elle reste inchangée au-dessus de ~ 20% en mole de Fe (Fig. 52 et 53). De façon similaire, les calculs thermodynamiques indiquent qu'une augmentation de ΔH est attendue lorsque la teneur en Fe augmente de 0% (207 kJ/kg) à 20% en mole (300 kJ/kg) et que l'enthalpie est stable pour une teneur en Fe plus élevée.

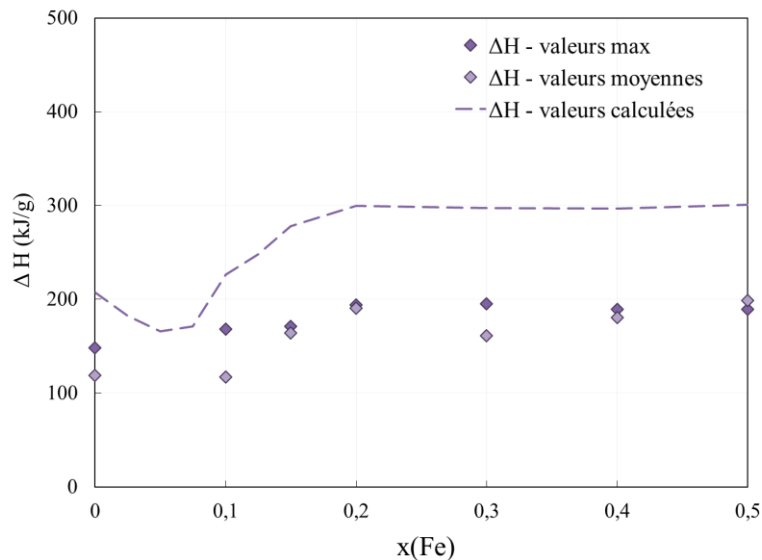


Figure 52. ΔH expérimentaux mesurés lors des cycles TG des oxydes mixtes du système Mn-Fe-O, et comparaison avec les valeurs calculées par le modèle thermodynamique.

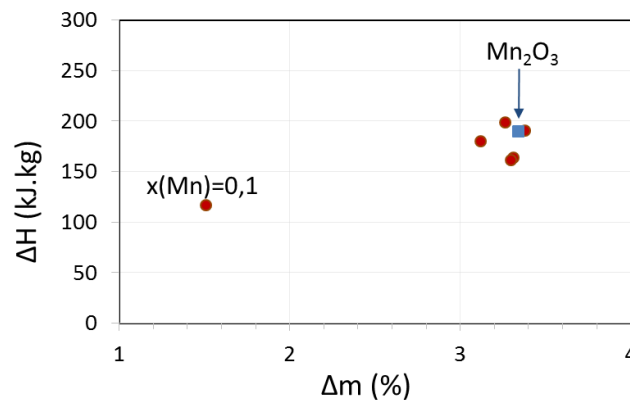


Figure 53. Variation de l'enthalpie de réaction en fonction de la perte de masse pour les oxydes mixtes du système Mn-Fe-O.

4.6. Conclusion

En résumé, l'ajout de fer à l'oxyde de manganèse améliore considérablement la stabilité cyclique du matériau en améliorant le rendement de la ré-oxydation grâce à la formation d'une phase spinelle cubique réactive. En outre, plus la quantité de Fe ajoutée à Mn_2O_3 est élevée, plus les températures de réaction sont élevées. De plus, l'écart de température entre la réduction et l'oxydation diminue avec une teneur en fer plus élevée. Le faible rendement de ré-oxydation observé pour Mn_2O_3 pur et Mn_2O_3 avec 10% en mole de Fe est attribué à la faible réactivité de la phase spinelle tétragonale. L'ajout de Fe à Mn_2O_3 devient efficace pour l'amélioration de la stabilité cyclique au-dessus de 15% en mole de Fe, avec la suppression de toute transition impliquant cette phase spinelle tétragonale. La réactivité nettement améliorée du spinelle cubique présentant des réactions réversibles est attribuée à la quantité accrue de cations Mn^{2+} (résultant de la dismutation de Mn^{3+}) sur les sites octaédriques du spinelle.

5. Etude du système Co-Mn-O

Le système Co-Mn-O a attiré l'attention pour des applications en stockage thermochimique et a été étudié par Carrillo *et al.* (2014) [27] et Block *et al.* (2016) [11]. Carrillo *et al.* (2014) [27] ont étudié le système dans les limites de $0 \leq x(\text{Mn}) \leq 0,02$ et $0,91 \leq x(\text{Mn}) \leq 1$ et pour $x(\text{Mn}) = 0,53$. Ils indiquent que l'addition de manganèse à l'oxyde de cobalt se fait au détriment des propriétés de l'oxyde cobalt pur lorsque l'addition de manganèse dépasse 1,8%, concluant que les oxydes purs démontrent plus d'intérêt pour le stockage thermochimique que les oxydes mixtes dans ce système. Block *et al.* (2016) [11] ont étudié les compositions avec $x(\text{Mn}) = 0,1$ et $0,9$ mais l'oxyde mixte avec 90% de Mn n'a pas montré de réduction lorsqu'il est chauffé à plus de 1000°C (la température exacte n'est pas précisée) sous atmosphère 20%O₂/N₂. Les oxydes mixtes de compositions comprises entre $0,2 \leq x(\text{Mn}) \leq 0,9$ n'ont que peu été étudiés et leur intérêt pour le stockage thermochimique reste à être évalué. De plus, le système Co-Mn-O est peu documenté dans la littérature. Un premier diagramme de phase, incomplet, est proposé par Aukrust et Muan en 1963 (Fig. 54) [28], et un second diagramme, plus complet, est présenté plus tard par Golikov *et al.* [29] en 1985 (Fig. 55).

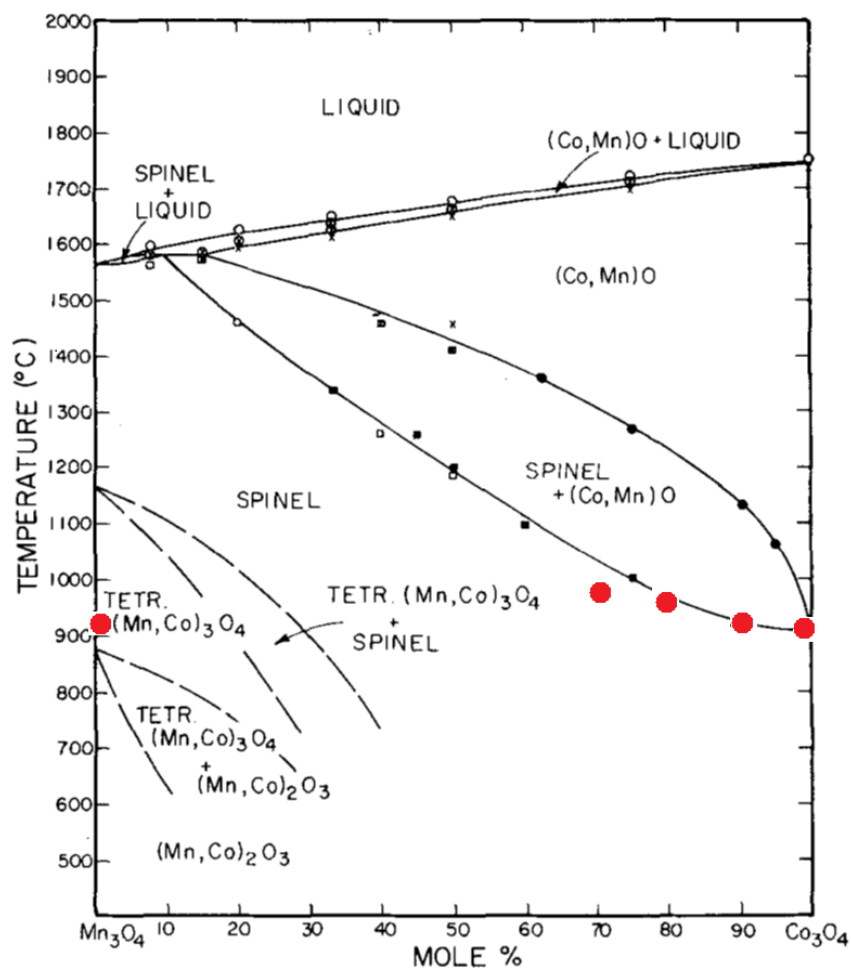


Figure 54. Diagramme de phase Mn₃O₄/Co₃O₄ [28] sous air.

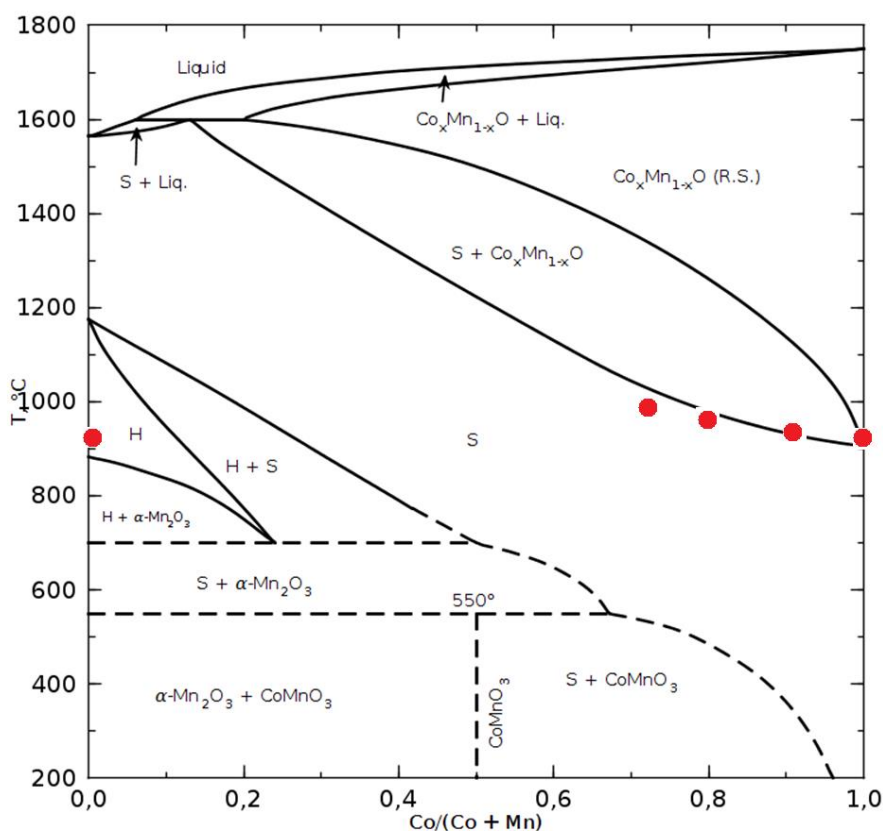


Figure 55. Diagramme de phase Co-Mn-O ^[29] sous air.

5.1. Etude TG des cycles à base d'oxydes mixtes Co-Mn-O

Le système Co-Mn-O a été étudié pour différentes compositions molaires avec $x(\text{Mn}) = 0 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,20 ; 0,30 ; 0,40 ; 0,50 ; 0,70 ; 0,80 ; 0,90 ; 1$. Différentes méthodes de synthèse ont également été utilisées pour la synthèse de poudres contenant 20% Mn pour étudier l'effet de la structure sur les performances du matériau. Notamment, différents ligands organiques (eau seulement, acide citrique, polymère) ont été testés, ce qui a permis de montrer que l'effet de structure sur la réactivité est négligeable. Alors que le type de ligand utilisé n'apporte pas de changement notable en ATG, on observe une perte de masse plus élevée en augmentant la température maximale du cycle (6,3% en masse à 1100°C, pour 5,3% à 1000°C) (Fig. 56). L'enthalpie de réaction reste similaire (231 kJ.kg⁻¹ en moyenne à 1100°C, 213 kJ.kg⁻¹ en moyenne à 1000°C). Cependant, la prise de masse lors de la ré-oxydation après réduction à 1100°C présente deux changements de pente avec une cinétique plus lente. Comme l'énergie stockée n'est pas beaucoup plus élevée qu'à 1000°C, augmenter la température n'est pas intéressant car cela affecte négativement les performances du matériau en raison du frittage.

Dans ce chapitre, la composition à 20% Mn donnant les meilleurs résultats de stabilité a été choisie pour être comparée aux autres compositions. Le système Co-Mn-O traverse différentes phases en fonction de sa composition et les températures de transition de phases sont en constante évolution. Il n'est donc pas approprié pour cette étude d'utiliser un seul et même profil de chauffe pour toutes les compositions.

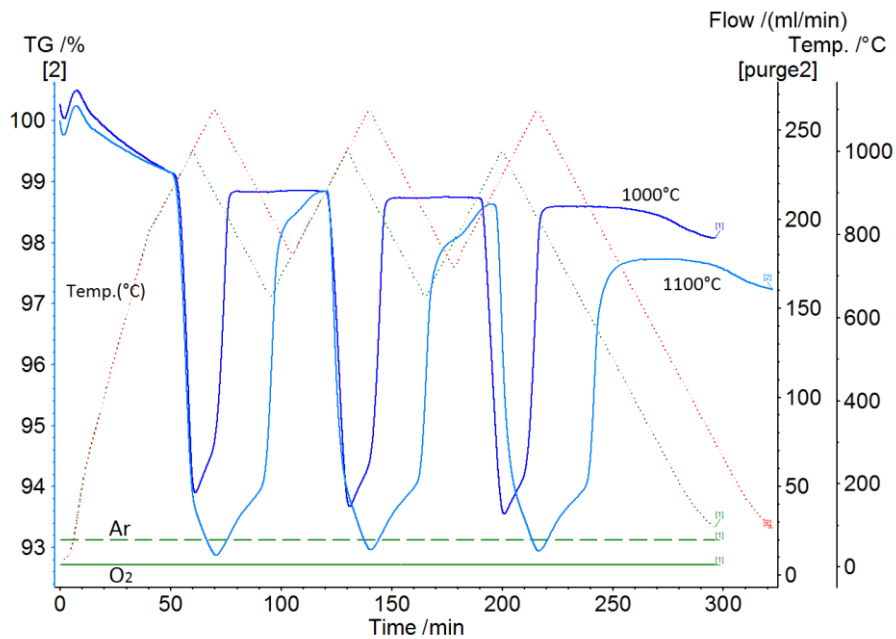


Figure 56. Influence de la température maximale du cycle : ATG pour $x(\text{Mn})=0,2$ à une température maximale de 1000°C et 1100°C sous $20\% \text{O}_2/\text{Ar}$.

Les analyses TG du système Co-Mn-O pour des teneurs molaires faibles en Mn, de 5, 10, 20 et 30%, sont présentées en figure 57. Les cycles RedOx sont effectués sous $20\% \text{O}_2$ en chauffant et refroidissant à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 650 et 1000°C . Les mêmes conditions de chauffe ont été appliquées aux compositions de Co-Mn-O pour 40 et 50% Mn mais aucune réduction n'a été observée (Fig. 58).

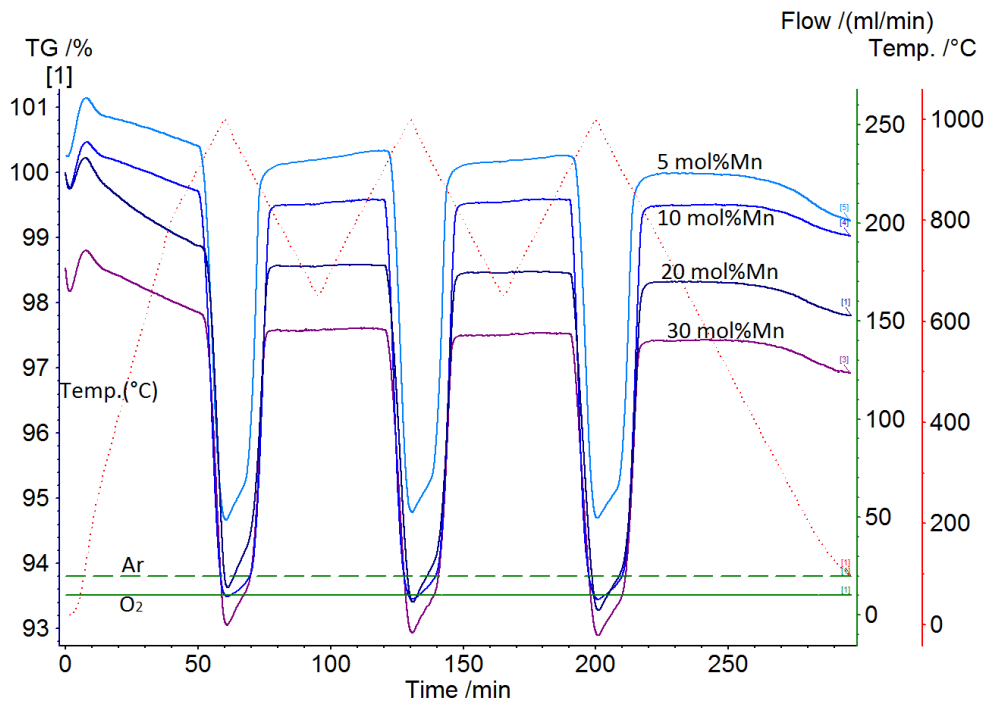


Figure 57. ATG du système Co-Mn-O pour $0,05 \leq x(\text{Mn}) \leq 0,3$.

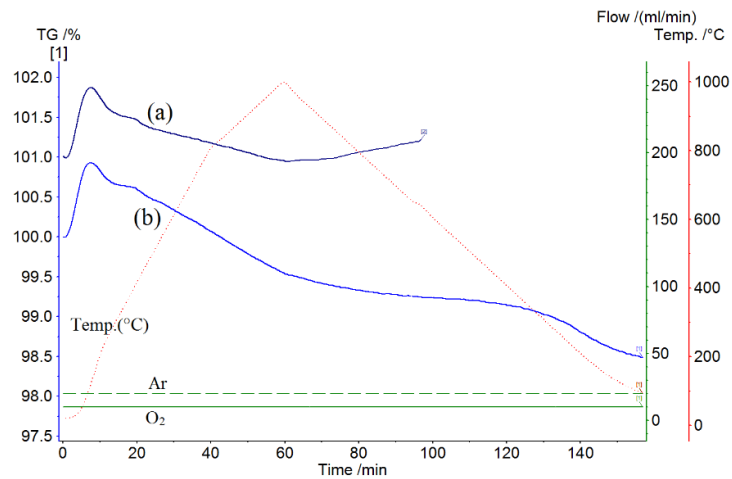


Figure 58. ATG du système Co-Mn-O pour $x(\text{Mn})$ valant (a) 0,5 et (b) 0,4.

L'étude des matériaux de composition $x(\text{Mn}) = 0,4$ et $0,5$ a été poursuivie en chauffant les poudres sous argon et à des températures plus élevées pour favoriser la réduction. Dans un premier temps, la poudre contenant 40% Mn a été chauffée dans une tranche de température similaire (970-1050°C) mais en alternant l'atmosphère 20%O₂/Ar avec une atmosphère inerte (Ar) pour aider la réduction (Fig. 59a et b). A 970°C, le matériau présente une réduction incomplète sous argon, et une ré-oxydation rapide lorsque l'oxygène est réintroduit (Fig. 59a). Lorsque l'on augmente la température à 1050°C sous Ar, on remarque que le matériau perd une masse d'oxygène plus importante (Fig. 59b). Une isotherme à 1050°C a ensuite été effectuée, en alternant les atmosphères inerte et 20%O₂/Ar, durant laquelle on peut observer que le matériau est capable de récupérer toute la masse d'oxygène perdue durant la réduction (Fig. 59b et c). Le même profil de chauffe a été utilisé pour réduire, avec succès, l'oxyde mixte contenant 50% Mn. Ce matériau a également démontré la capacité de récupérer la masse perdue lors de la réduction (Fig. 59d). Les compositions avec $x(\text{Mn})=0,7$; $0,8$ et $0,9$ n'ont pas montré de réduction ni de réoxydation, pendant des cycles à 970°C sous Ar, puis sous 20%O₂/Ar pour la réoxydation (Fig. 60). La raison est que le matériau a été calciné à 750°C pendant la synthèse et que la phase hausmannite s'est alors formée par réduction, expliquant l'absence de réduction lors du cycle.

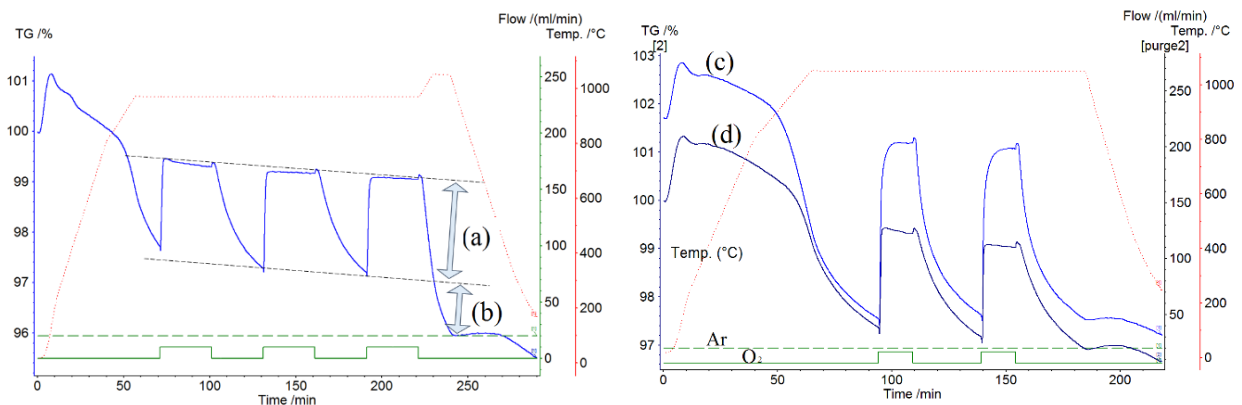


Figure 59. ATG de l'oxyde mixte Co-Mn-O avec $x(\text{Mn})$ valant (a, b, c) 0,4, (d) 0,5.

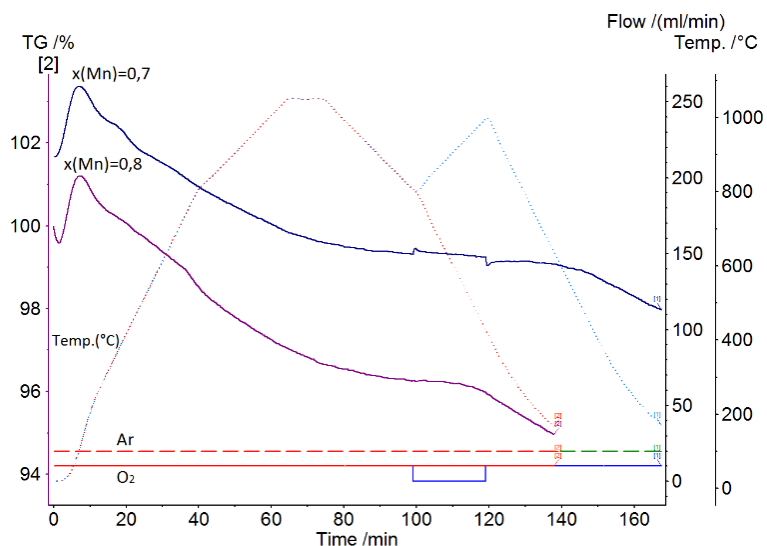


Figure 60. ATG du système Co-Mn-O pour $x(\text{Mn}) = 0,8$ et $x(\text{Mn}) = 0,7$.

Altération physique du matériau

L'observation à l'œil nu des échantillons en sortie de traitement TG ne permet pas d'attester d'un important frittage : les poudres sont parfois récupérées sous forme de palet compact mais facilement friable. Pourtant, les images MEB de la poudre synthétisée du système Co-Mn-O avec 5% de Mn (Fig. 61) montrent l'effet important du frittage (Fig. 61c et d) sur la morphologie du matériau lorsque celui-ci est soumis à un cycle de réduction/oxydation en analyse TG ($T_{\text{max}} = 1000^{\circ}\text{C}$ sous $p_{\text{O}_2} = 0,20$ atm), avec une poudre initiale contenant des particules de l'ordre de 200 nm avant ATG (Fig. 61a), et des blocs frittés de l'ordre de 2 μm après ATG (Fig. 61c). On voit que le phénomène de frittage est présent à partir de faibles quantités de Mn ajoutées.

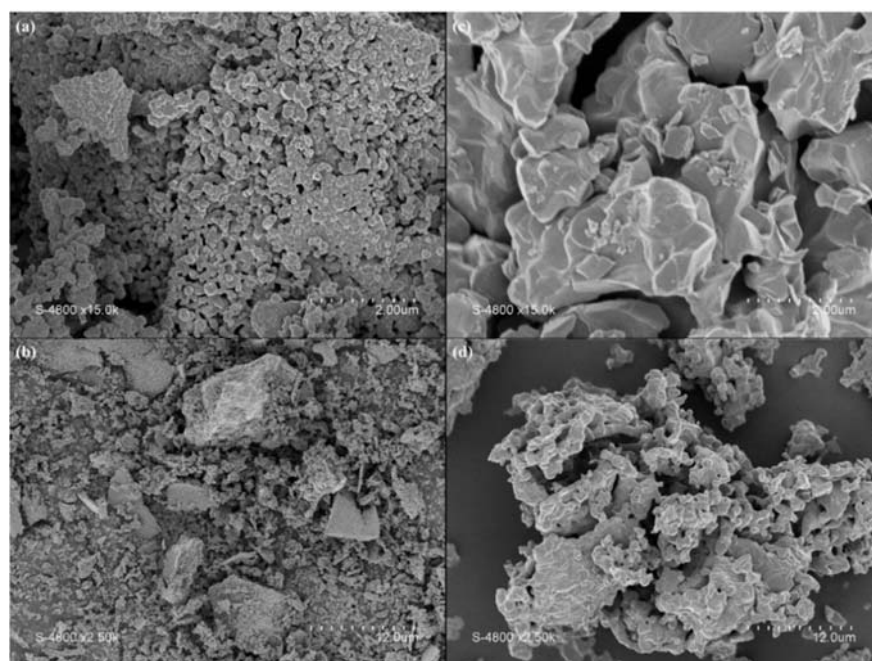


Figure 61. Images MEB de la poudre synthétisée du système Co-Mn-O avec 5% de Mn (a, b) avant TG et (c, d) après TG.

5.2. Caractérisation structurale

Les oxydes mixtes synthétisés du système Co-Mn-O correspondent à la structure d'une solution de spinelle cubique $(Co_{1-x}Mn_x)_3O_4$ de $x(Mn) = 0,05$ à $0,5$. On remarque un shift important vers de plus faibles θ lorsque $x(Mn)$ augmente pour les pics identifiés de $(Co_{1-x}Mn_x)_3O_4$ dû à la variation importante de la quantité de manganèse dans les compositions. La composition $x(Mn)=0,5$ se rapproche fortement de Co_3O_4 ($CoMnO_3$ sur le diagramme de phase).

Pour $x(Mn) = 0,8$ et $0,9$, les phases sont identifiées comme un mélange d'hausmannite $(Mn_{1-x}Fe_x)_3O_4$ et de Mn_2O_3 cubique. La présence de Mn_2O_3 est très faible et la plupart des pics ne sont pas visibles à cause soit de leur très faible intensité, soit du fait qu'ils sont très proches des pics de l'hausmannite qui est sans aucun doute la phase majoritaire (Fig. 62). Ces phases sont formées pendant la synthèse des matériaux (après calcination à $750^\circ C$). Les oxydes de Co-Mn-O ont montré une réversibilité de réaction complète pour des teneurs de Mn inférieures à 80%. Pour des teneurs supérieures, la perte de réversibilité peut être expliquée par la formation de la phase hausmannite dans cette gamme de composition (réduction pendant la synthèse) et de la faible capacité de ré-oxydation de l'hausmannite à la bixbyite [1].

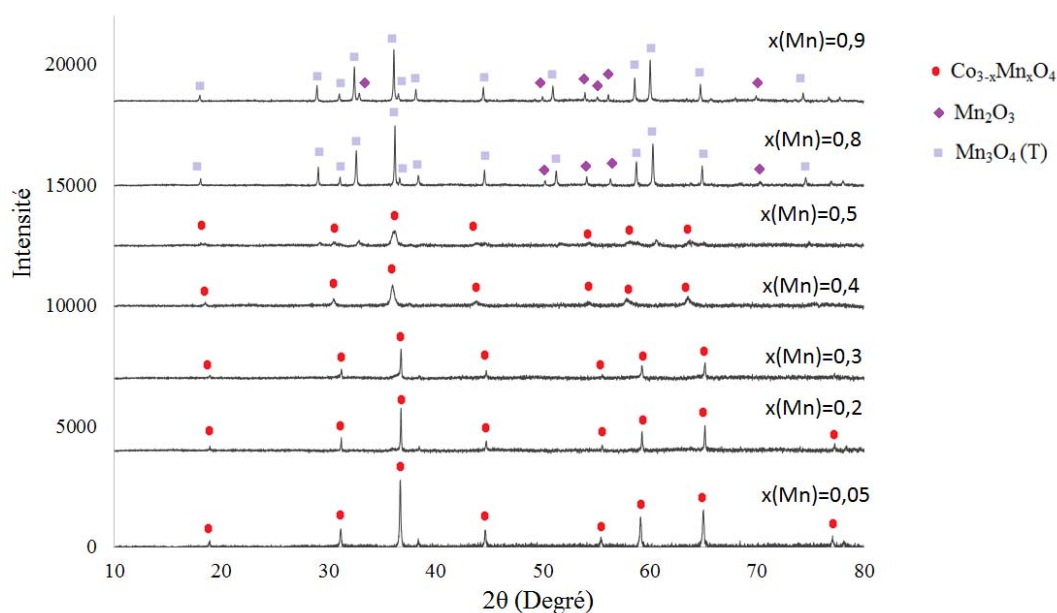


Figure 62. Analyse DRX des compositions étudiées dans le système Co-Mn-O après synthèse et calcination.

À la fin des cycles TG effectués, les compositions $x(Mn)=0,05$ et $0,2$ sont ré-oxydées dans la phase spinelle. Les composés avec 80 et 90% de Mn n'ont pas réagi (formation de la phase hausmannite pendant la synthèse) et sont donc similaires aux produits de départ. Les compositions $x(Mn)= 0,4$ et $0,5$ ont été obtenues après réduction sous Ar et sont identifiées comme étant un mélange de $CoMnO_3$ et de $(Co,Mn)O$ (Fig. 63).

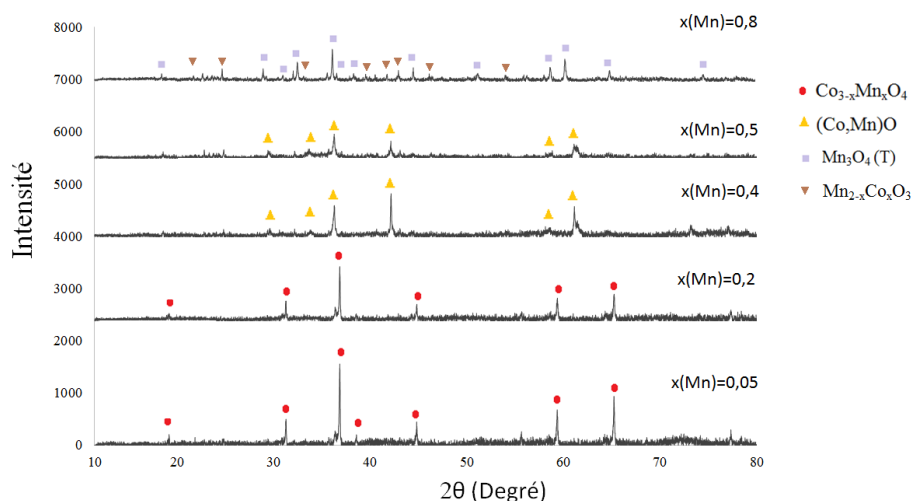


Figure 63. Analyse DRX des compositions étudiées dans le système Co-Mn-O après ATG. Les compositions $x(\text{Mn})=0,05$ et $0,2$ sont obtenues après ré-oxydation, les compositions $x(\text{Mn})=0,4$ et $0,5$ sont obtenues après réduction sous Ar.

5.3. Capacité de stockage de l'oxygène

Les pertes de masse expérimentales du système Co-Mn-O varient entre 3 et 7% de $x(\text{Mn})=0$ à $0,5$ (Fig. 64). On remarque que les valeurs moyennes, qui nous renseignent sur la stabilité du matériau au cours des cycles, sont les plus proches de la valeur maximale pour l'oxyde de cobalt pur et pour $x(\text{Mn})=0,1$. Les valeurs obtenues sont comparables à celles obtenues par ^[11] et ^[27] entre $0 \leq x(\text{Mn}) \leq 0,02$. Le reste de la gamme de composition ne peut être comparé à des travaux similaires sur le stockage mais peut être comparé aux diagrammes de phases disponibles (Fig. 54 et 55). Dans les deux diagrammes, on remarque que la phase hausmannite est présente dans la partie du diagramme où le manganèse est majoritaire, jusqu'à $x(\text{Mn}) \sim 0,4$. La phase hausmannite pure peut être atteinte durant la chauffe pour les fractions molaires en Mn supérieures à $0,75$ (Fig. 54 et 55). Les valeurs de perte de masse pour les compositions à 80 et 90% Mn ne sont pas disponibles car ces matériaux, une fois réduits lors de la calcination pendant la synthèse, ne se ré-oxydent pas (Fig. 60). Lors de la synthèse, les poudres sont calcinées à 750°C , température à laquelle, compte tenu du diagramme de phase (Fig. 55), les compositions n'auraient pas dû former que de l'hausmannite mais $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4$ (hausmannite) + $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, et par conséquent une perte de masse aurait pu être observée en analyse TG, ce qui n'est pas le cas. La phase observée en DRX pour $x(\text{Mn})=0,8$ et $0,9$ avant et après TG est la phase hausmannite, $(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_4$ tétragonal. A des compositions un peu plus riches en manganèse ($0,91 \leq x(\text{Mn}) \leq 1$), Carillo *et al.* ^[27] ont obtenu des taux de ré-oxydation prometteurs avec des poudres synthétisées par précipitation dans l'ammoniaque, précisant que les meilleures performances sont observées avec les oxydes purs Co_3O_4 et Mn_2O_3 , et qu'un dopage de Co_3O_4 avec moins de 1,8% Mn ne détériore pas la stabilité du matériau aux cours des cycles. Dans notre étude, les compositions à 80, 90 et 100% Mn n'ont pas démontré de ré-oxydation satisfaisante. Les poudres à 80 et 90% Mn sont réduites durant la calcination après la synthèse et ne montrent ensuite en TG aucune perte de masse, et Mn_2O_3 pur se réduit en TG mais ne reprend que très peu de sa masse perdue (Tableau 4). La raison considérée est la formation de la phase

Mn₃O₄ tétragonale (hausmannite) qui n'est pas favorable à la ré-oxydation en phase Mn₂O₃ cubique (bixbyite) [1].

Toutes les compositions du système Co-Mn-O étudiées ont démontré une bonne stabilité au cours des cycles (Tableau 4), excepté pour les compositions contenant plus de 70% Mn. Pour les compositions avec x(Mn)=0,4 et 0,5, la stabilité est observée après la première perte de masse qui n'est pas entièrement récupérée. Toutefois, la capacité de stockage de l'oxygène diminue de x(Mn)=0,05 à 0,5. Dans cette gamme de composition, la transition de la phase spinelle (Co_{1-x}Mn_x)₃O₄ à un mélange spinelle+(Co,Mn)O se produit d'après les diagrammes de phase à une température qui augmente lorsque x(Mn) augmente. La phase (Co,Mn)O est identifiable en DRX sur les échantillons obtenus après réduction sous Ar.

Tableau 4. Taux de ré-oxydation du système Co-Mn-O.

x(Mn)	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1
Ré-oxydation (%)	95,6	94,9	97,9	96,6	96,7	84,7	64,2	19,2

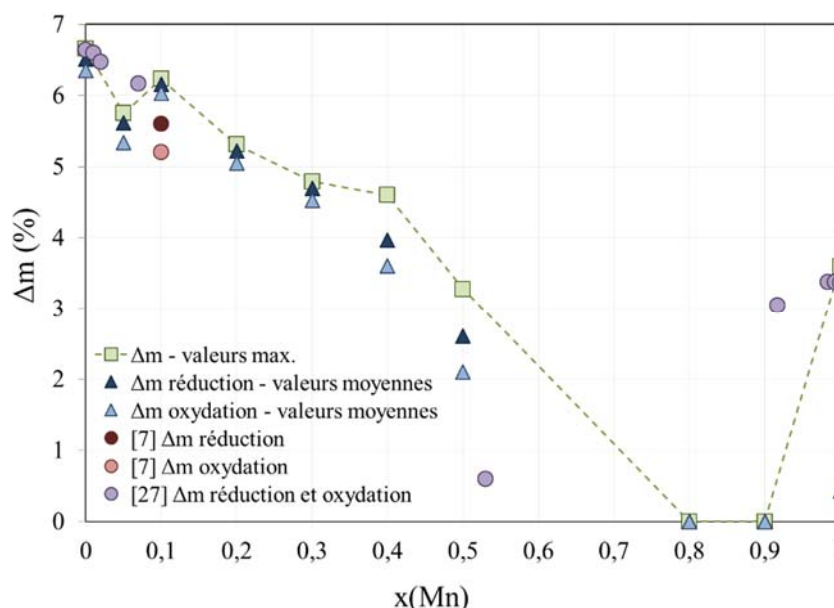


Figure 64. Perte de masse des compositions étudiées dans le système Co-Mn-O.

5.4. Températures caractéristiques du système

Les températures de réduction et de ré-oxydation des matériaux sont plus élevées pour les oxydes mixtes Co-Mn-O que pour les oxydes de cobalt et de manganèse purs (Fig. 65). D'après les phases décrites suite à la caractérisation et en comparant aux diagrammes de phase disponibles, la transition observée pour $0 < x(\text{Mn}) \leq 0,5$ correspond au passage dans la phase mixte (Co_{1-x}Mn_x)₃O₄ + (Co,Mn)O. La température de cette transition augmente à mesure que l'on ajoute du manganèse à Co₃O₄ d'après le diagramme, et cette tendance est également observée pour les températures

expérimentales. La température de réaction augmente avec des quantités croissantes de Mn, conformément au diagramme de phase proposé par [28,29].

Les variations de températures d'onset en fonction de la composition sont les mêmes que celles observées pour les températures de réaction au pic maximal de cinétique de la réaction (Fig. 65). Les températures d'onset peuvent être comparées aux températures de début de réaction rapportées dans la littérature et représentées sur la figure 65. Les valeurs présentées par [11] pour $x(\text{Mn})=0,1$ sont très proches de celles trouvées dans notre étude. Les valeurs présentées par [27] sont comparables à nos résultats pour le cobalt pur, mais les températures présentées entre $0 \leq x(\text{Mn}) \leq 0,02$ diminuent alors que la température mesurée avec $x(\text{Mn})=0,05$ est plus élevée. Pour $0,91 \leq x(\text{Mn}) \leq 1$ les températures présentées par [27] sont comprises dans la gamme de température de nos résultats mais avec des températures de réduction plus faibles et des températures d'oxydation plus élevées, ce qui implique une hystérèse plus faible entre les étapes de réduction et de ré-oxydation.

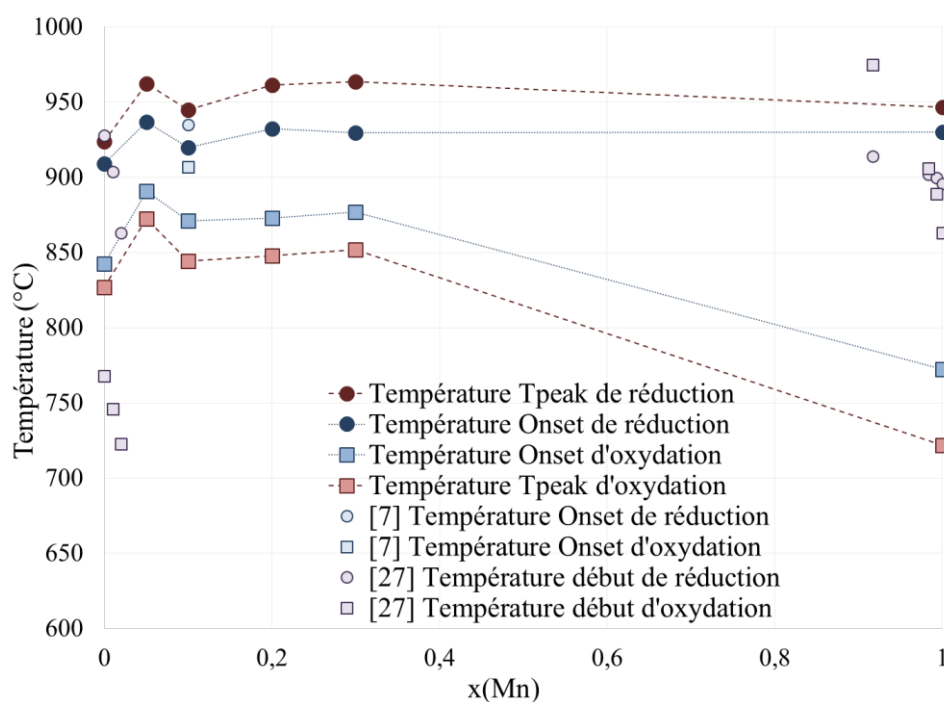


Figure 65. Températures T_{peak} et T_{onset} mesurées pour les compositions étudiées dans le système Co-Mn-O sous $p\text{O}_2=0,20$ atm

Les températures requises pour réduire les oxydes mixtes sont significativement plus élevées, en particulier pour $x(\text{Mn}) = 0,4$ et $0,5$. La réduction des composés mixtes avec 40% et 50% de Mn n'a pas été possible à 1000°C sous air et ces compositions ont ainsi été réduites sous Ar autour de 942°C et 989°C respectivement (Fig. 66). L'oxyde mixte avec $x(\text{Mn}) = 0,5$ est celui nécessitant la plus haute température pour l'étape de réduction.

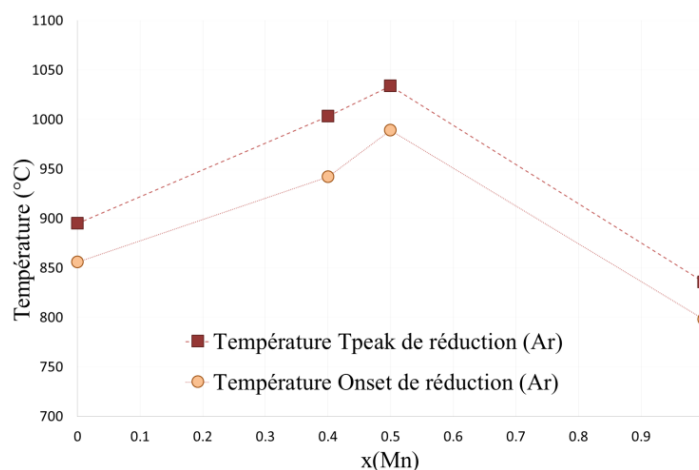


Figure 66. Températures de réduction sous atmosphère inerte.

Les différences de température entre la réduction et l'oxydation sont présentées pour les différentes compositions réduites sous air (Fig. 67). On remarque que l'écart est moindre pour les oxydes mixtes comparés à Mn_2O_3 pur, mais peu de différence est observée lorsque l'on compare avec Co_3O_4 . L'écart de température est le plus faible parmi toutes les compositions pour $x(Mn)=0,05$, mais la différence en température (onset) des oxydes mixtes est très proche (entre 46-60°C).

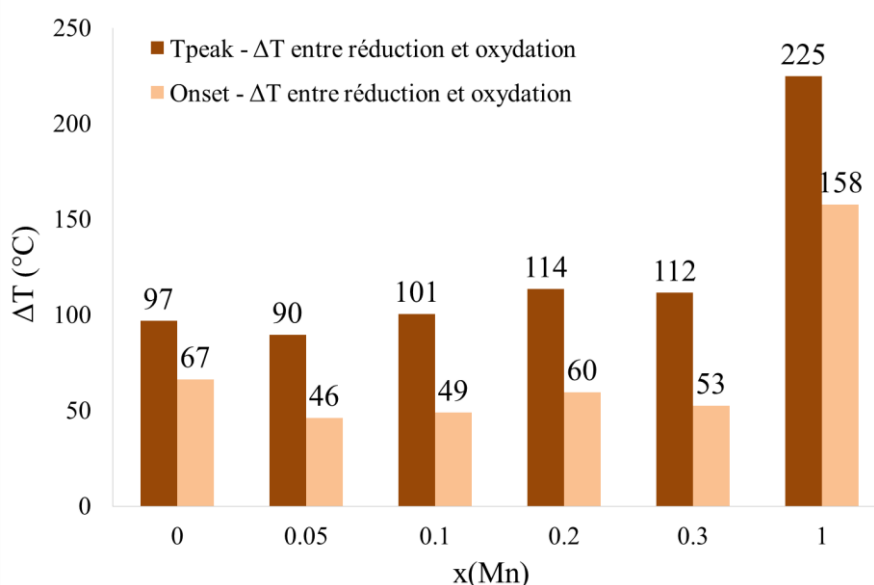


Figure 67. Effet de l'addition de manganèse sur l'écart en température entre réduction et oxydation.

5.5. Enthalpie de réaction (DSC)

L'addition de manganèse à l'oxyde de cobalt réduit considérablement l'enthalpie de réaction, quelle que soit la composition de l'oxyde mixte (Fig. 68), en même temps que la capacité de stockage de l'oxygène diminue (Fig. 69). A l'inverse, ajouter du cobalt à l'oxyde de manganèse pourrait permettre d'augmenter légèrement les enthalpies (Fig. 68). La très faible enthalpie mesurée pour l'oxyde mixte avec $x(Mn)=0,5$ découle du fait que la réduction n'est pas totale. En effet,

l'ATG montre que la perte de masse n'atteint pas un palier durant la réduction et que le matériau récupère la masse perdue dès l'injection de l'oxygène (Fig. 59d). De même pour la composition à $x(\text{Mn})=0,4$ où l'on remarque qu'augmenter la température permet de continuer à réduire le matériau (Fig. 59b).

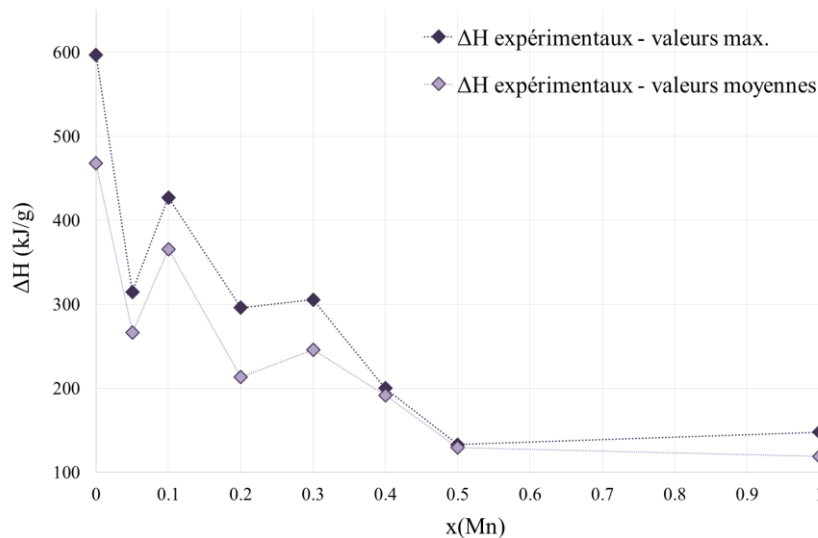


Figure 68. Enthalpies expérimentales, valeurs maximales et moyennes (moyenne de toutes les valeurs pour la réduction et la ré-oxydation).

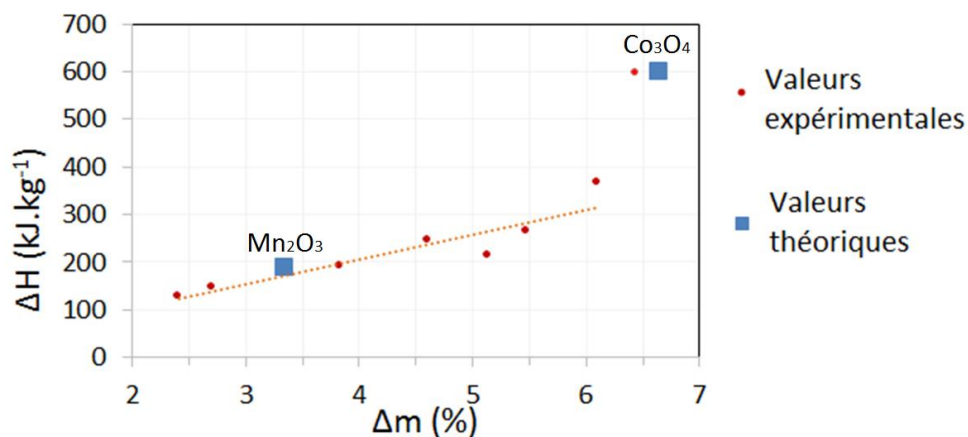


Figure 69. Variation de l'enthalpie de réaction en fonction de la perte de masse pour les oxydes mixtes du système Co-Mn-O.

5.6. Conclusion

De manière générale, la densité gravimétrique de stockage de l'énergie des oxydes mixtes du système Co-Mn-O sont plus faibles que celle de l'oxyde de cobalt pur. Les oxydes mixtes de composition $x(\text{Mn})=0,4$ et $0,5$ nécessitent des hautes températures sous air pour observer la formation de la phase $(\text{Co},\text{Mn})\text{O}$ à partir de la phase spinelle. Comme pour le système Mn-Fe-O, la formation de la phase hausmannite dans le système Mn-Co-O est observée pour des teneurs en Mn supérieures à 70% expliquant l'absence de ré-oxydation des matériaux. En conclusion, l'ajout de cobalt (à plus de 30% pour éviter la formation de la phase hausmannite) peut permettre

d'améliorer les performances de l'oxyde de manganèse, mais l'oxyde de cobalt pur reste plus prometteur que les oxydes mixtes du système Co-Mn-O, comme la capacité de stockage d'oxygène diminue de $x(\text{Mn})=0,05$ à $x(\text{Mn})=0,5$.

6. Etude du système Mn-Cu-O

Le système Mn-Cu-O a fait l'objet de quelques études récentes, dont celle de Block *et al.* (2016)^[11] et de Carrillo *et al.* (2016)^[22] qui ont signalé que l'addition de Cu à Mn_2O_3 affecte la température de réaction et améliore la cinétique des réactions redox^[7]. Deux diagrammes de phase existent dans la littérature, comportant des différences relatives à l'étendue de la phase spinelle entre $0 \leq x(\text{Cu}) \leq 0,6$. Le diagramme de phase présenté par Driessen *et al.* (1967)^[30] indique que jusqu'à 30% en moles de Cu, la phase initiale spinelle + Bixbyite se réduit en hausmannite et spinelle (Fig. 70). Dans le diagramme de phase présenté par Wei *et al.* (2010)^[31] (Fig. 71), cette transition n'est observée que jusqu'à 20% en mole de Cu. Comme en témoigne les résultats présentés précédemment sur le système Mn-Fe-O^[1], la phase hausmannite inhibe fortement la réaction de ré-oxydation.

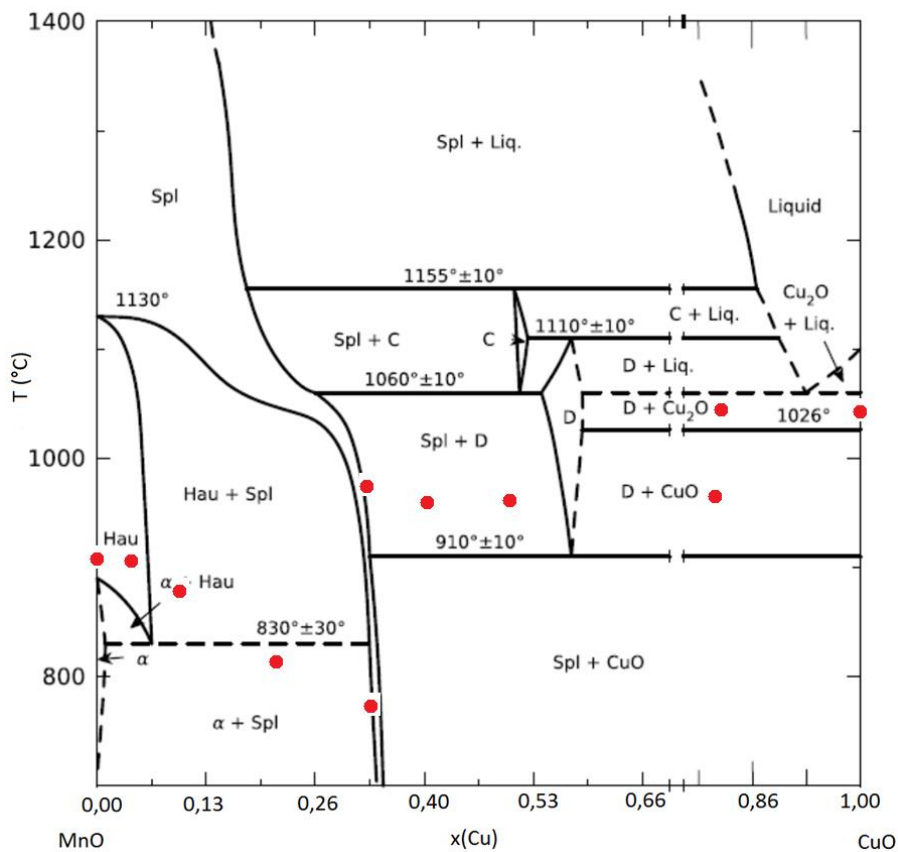


Figure 70. Diagramme de phase sous air de Mn-Cu-O^[30], α = Bixbyite ; Hau = Hausmannite ; Spl : Spinelle ; D = Delafossite ; C = Crednerite.

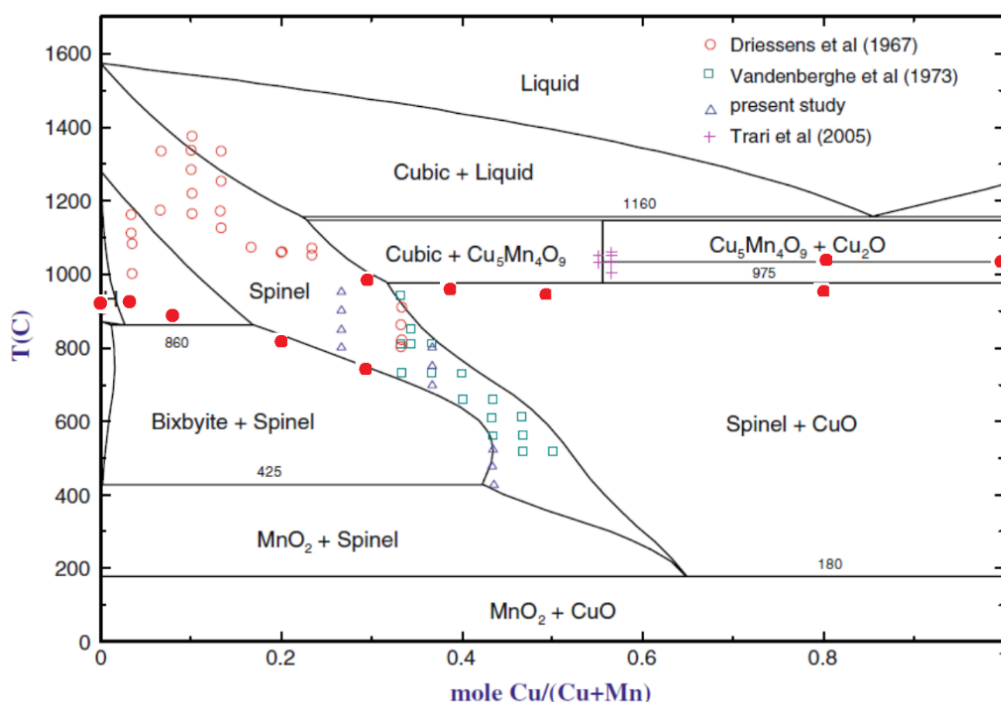


Figure 71. Diagramme de phase Mn-Cu-O sous air ^[31].

6.1. Etude TG des cycles à base d'oxydes mixtes Mn-Cu-O

Les poudres synthétisées de Mn-Cu-O avec des quantités de Cu variant de 0 à 30% en moles ont été chauffées à 950°C sous 20% O₂/Ar et ont montré une ré-oxydation très faible (Tableau 5, Fig. 72). Lors d'un chauffage à plus haute température (1050°C sous 20% O₂/Ar), la composition avec x(Cu)=0,3 montre une seconde étape de réduction, et seule la masse perdue au cours de la deuxième réduction est reprise lors de l'oxydation (Fig. 73). Les poudres avec x(Cu)=0,4, 0,5 et 0,8 ont montré une ré-oxydation complète (Fig. 74).

Tableau 5. Taux de ré-oxydation des oxydes mixtes du système Mn-Cu-O

x(Cu)	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,8	1
Ré-oxydation (%)	19,2	21,2	10,7	1,6	90,8	96,9	88,2	89,7	87,1

Le système Mn-Cu-O présente plusieurs phases mixtes dont la composition diffère grandement en fonction de la teneur en cuivre du système et de la température. Plusieurs profils de chauffe ont été nécessaires pour déterminer les températures de réaction des systèmes en fonction des compositions, mais également pour déterminer quelles transitions présentent la meilleure réversibilité.

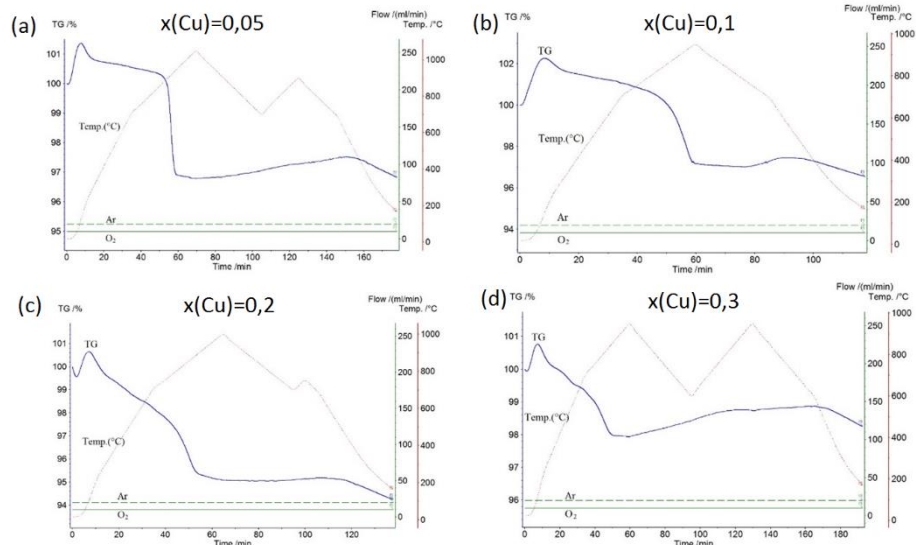


Figure 72. ATG des oxydes mixtes du système Mn-Cu-O avec $x(\text{Cu})$ (a) 0,05 ; (b) 0,1 ; (c) 0,2 ; (d) 0,3 à 950°C sous 20% O₂/Ar.

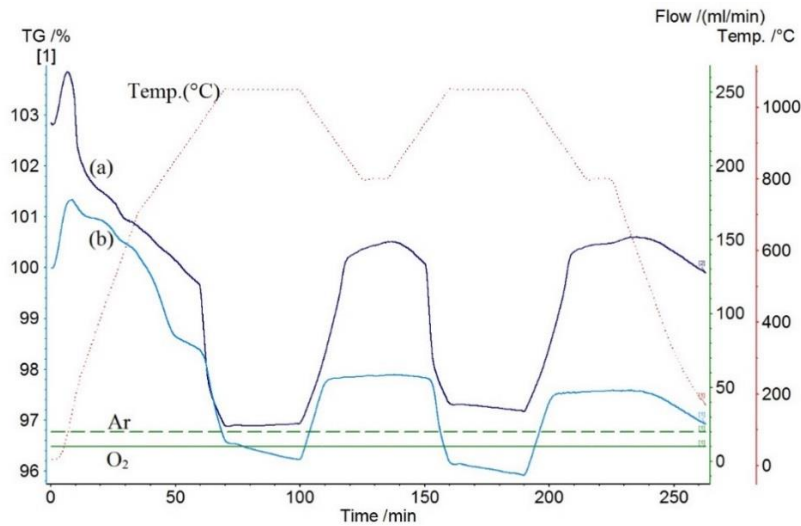


Figure 73. ATG des oxydes mixtes du système Mn-Cu-O avec (a) $x(\text{Cu}) = 0,40$, (b) $x(\text{Cu}) = 0,30$ à 1050°C sous 20% O₂/Ar

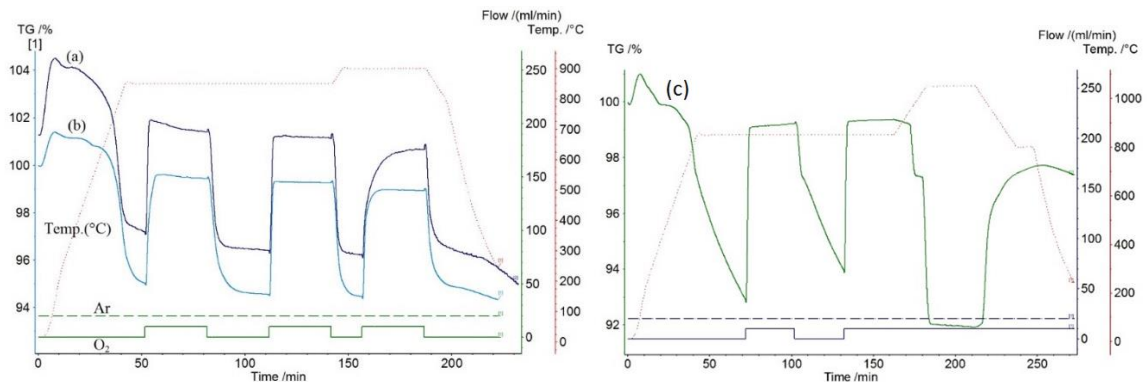


Figure 74. ATG des oxydes mixtes du système Mn-Cu-O avec (a) $x(\text{Cu}) = 0,50$, (b) $x(\text{Cu}) = 0,40$ et (c) $x(\text{Cu}) = 0,80$.

Altération physique du matériau

Tous les oxydes mixtes du système Mn-Cu-O étudiés ont présenté un très fort frittage après analyses TG. La durabilité des matériaux au cours des cycles RedOx à haute température reste à améliorer. L'échantillon avec $x(\text{Cu})=0,8$ a été le plus fritté parmi ces oxydes mixtes, après ATG (probablement également en raison des températures plus élevées utilisées).

6.2. Caractérisation structurale

Les matériaux synthétisés, analysés en DRX (Fig. 75), sont identifiés comme un mélange de Mn_2O_3 et du spinelle $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{O}_4$ pour $0 \leq x(\text{Cu}) \leq 0,5$ (uniquement Mn_2O_3 pour $x(\text{Cu})=0,05$). Pour $x(\text{Cu})=0,8$ on observe un mélange du même spinelle et de CuO , en accord avec les diagrammes de phase (Fig. 70 et 71).

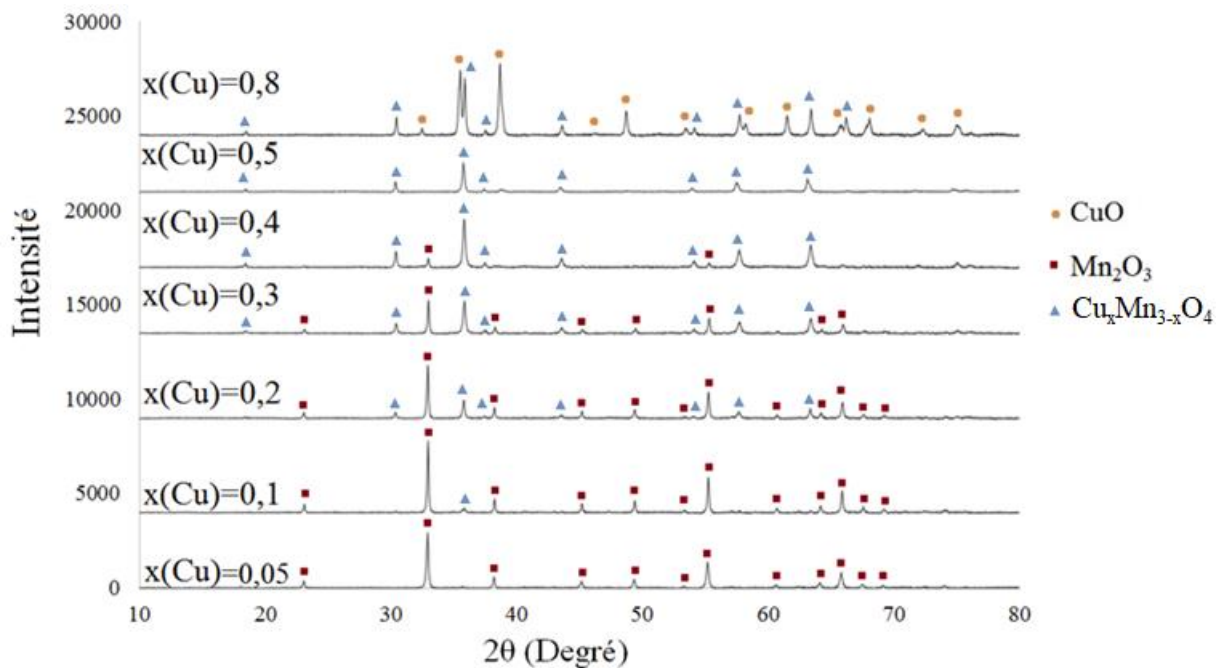


Figure 75. Analyses DRX des phases du système Mn-Cu-O après synthèse et calcination.

Les matériaux obtenus après cyclage TG ont également été analysés par DRX (Fig. 76). Pour $0 \leq x(\text{Cu}) \leq 0,3$ après réduction sous 20% O_2/Ar , on observe la présence de la phase hausmannite dans le matériau réduit, pouvant expliquer la non-ré-oxydation de ces matériaux. Très présente pour $x(\text{Cu})=0,05$ et 0,1, elle est moins présente dans $x(\text{Cu})=0,2$ et 0,3 où la phase spinelle $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ apparaît. Pour les compositions à $x(\text{Cu})=0,4$ et 0,5 obtenues après réduction sous Ar, on observe les phases delafossite CuMnO_2 et CuO [32], et pour $x(\text{Cu})=0,8$ qui est partiellement ré-oxydé, dans la phase delafossite (CuMnO_2) et CuO , on peut identifier les pics les plus intenses appartenant à CuO .

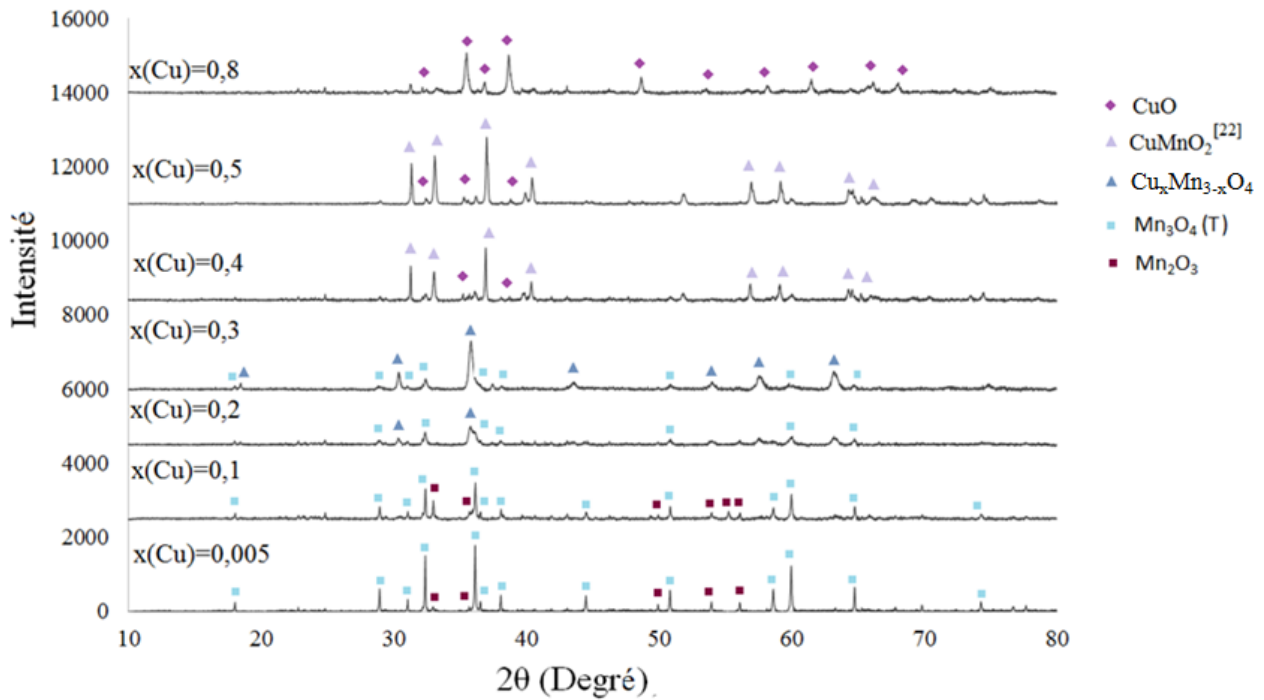


Figure 76. Analyses DRX des phases du système Mn-Cu-O après TG.

6.3. Capacité de stockage de l'oxygène

Dans le cas des oxydes mixtes du système Mn-Cu-O, les matériaux contenant 30% et 80% en moles de Cu présentent une réduction en deux étapes. Pour $x(\text{Cu})=0,3$ il y a une première perte de masse qui n'est pas reprise, et qui est suivie d'une seconde perte de masse qui est, elle, réversible (Fig. 73b). Pour la composition $x(\text{Cu})=0,8$ on observe une réduction en deux étapes, avec un changement de pente lors de la perte de masse à 850°C sous Ar. Puis, pendant la chauffe à 1050°C sous 20% O_2/Ar , on observe la même cassure mais plus marquée, avec une perte de masse plus importante. Le matériau récupère la totalité de l'oxygène perdu au cours de la réduction lors des deux premiers cycles effectués, mais pas lors du troisième, la cause étant la plus faible température utilisée comparé aux cycles précédents (Fig. 74c). Comme le but recherché ici est la stabilité au cours de cycles réversibles, les Δm comparés ci-après sont ceux de la seconde étape de réduction, pour laquelle le matériau est capable de récupérer l'oxygène libéré. Le Δm maximum (Fig. 77), dans le cas de $0,3 \leq x(\text{Cu}) \leq 0,8$, est la totalité de la perte de masse mesurée sur le 1^{er} cycle.

Dans une tendance générale, on remarque que plus la teneur en Cu augmente, plus la perte de masse augmente. Les résultats de stabilité au cours des cycles des oxydes mixtes Mn-Cu-O ne présentent pas une progression linéaire. Jusqu'à $x(\text{Cu})=0,2$ une très faible ré-oxydation est observée, ce qui est en accord avec les diagrammes de phase (Fig. 70 et 71) et la précédente étude sur le système Mn-Fe-O ^[1] démontrant l'incapacité de la phase hausmannite à se ré-oxyder. Les compositions présentant la meilleure stabilité au cours des cycles sont celles pour $x(\text{Cu})=0,3$ et $0,4$. Les quelques valeurs présentées par ^[7] sont comparables aux valeurs obtenues expérimentalement, spécialement pour $0 \leq x(\text{Cu}) \leq 0,05$ indiquant la mauvaise ré-oxydation du matériau, et pour $x(\text{Cu})=0,5$.

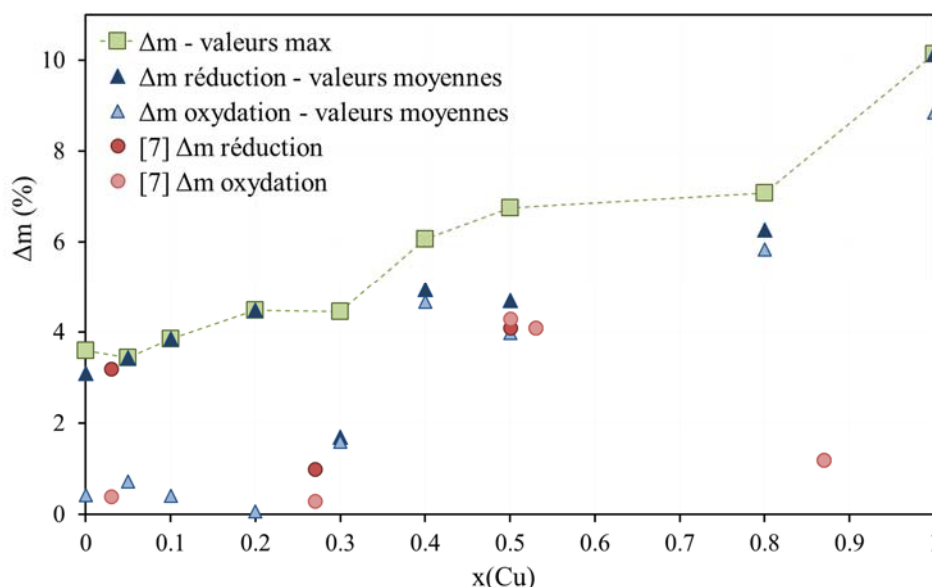


Figure 77. Pertes de masse du système Mn-Cu-O et comparaison avec les données publiées [7].

6.4. Températures caractéristiques du système

Les températures au maximum cinétique de réaction sont globalement plus élevées que celles de Mn_2O_3 pur sauf pour $x(Cu) \leq 0,2$ (Fig. 78).

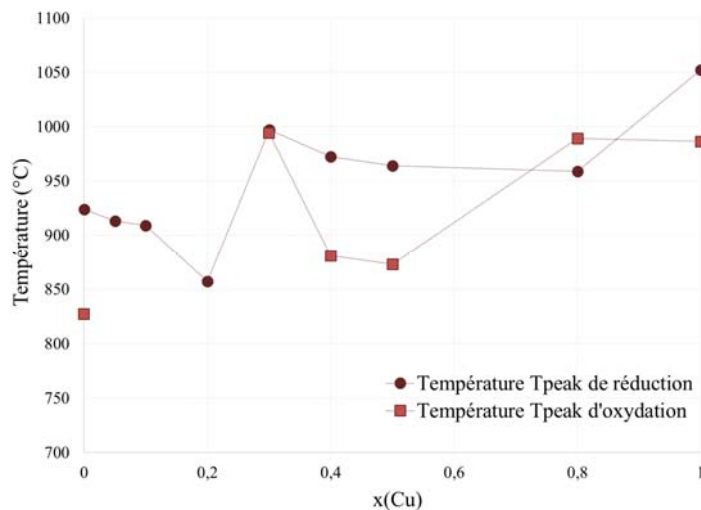


Figure 78. Températures T_{peak} du système Mn-Cu-O.

L'évolution des températures d'onset suit la même tendance (Fig. 79). L'écart le plus bas entre la réduction et l'oxydation est observé pour l'oxyde mixte avec $x(Cu)=0,4$. Pour les compositions $x(Cu)=0,3$ et $x(Cu)=0,8$, la température de début de la ré-oxydation est supérieure à celle de l'étape de réduction, car l'oxydation commence rapidement pendant le refroidissement à partir de températures élevées. On remarque aussi que pour ces deux compositions, la réduction se produit en deux étapes. Pour la composition $x(Cu)=0,3$, seule la deuxième perte de masse est reprise par le matériau pendant les cycles, alors que le matériau récupère toute la masse perdue pour la composition $x(Cu)=0,8$.

Les températures de réduction ont été reportées sur les diagrammes de phase pour mieux comprendre les transitions observées (Fig. 70 et 71) et on remarque que les températures de transition sont en accord avec les deux diagrammes.

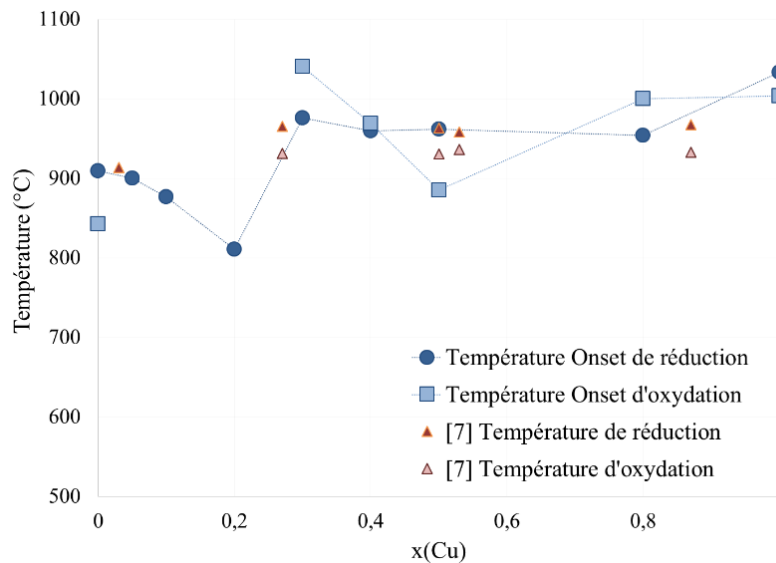


Figure 79. Températures T_{onset} du système Mn-Cu-O.

Si on considère le diagramme en figure 70 [30], on peut imaginer que la perte de masse lors de la première réduction pour $x(\text{Cu})=0,3$ ($750\text{-}800^\circ\text{C}$ sous air) équivaut à la transition de la phase initiale spinelle + Bixbyite au mélange hausmannite et spinelle. Cette transition n'est pas réversible car la ré-oxydation de l'hausmannite n'est pas favorable, comme expliqué précédemment pour les systèmes Mn-Fe-O [1]. En chauffant à plus haute température la composition avec $x(\text{Cu})=0,3$, une seconde transition se produit (seconde étape de réduction observée expérimentalement) avec la formation de spinelle cubique puis de mélange de spinelle cubique et de delafossite (ou $\text{Cu}_5\text{Mn}_4\text{O}_9$ selon le diagramme de phase). Cette seconde transition est quant à elle réversible et devient la seule observée pour les compositions avec $x(\text{Cu})=0,4$ et $0,5$.

Pour $x(\text{Cu})=0,8$, les deux transitions observées expérimentalement correspondent à la transition de la phase spinelle+CuO à delafossite+CuO puis delafossite+Cu₂O. Les températures mesurées sont en accord avec les diagrammes de phase.

Les oxydes mixtes de composition $x(\text{Cu})=0,4$; $0,5$ et $0,8$ ont également été réduits sous atmosphère inerte (Ar). Les températures de début de réaction pour $x(\text{Cu})=0,4$ et $0,5$ sont de 735 et 738°C respectivement. D'après le diagramme de phase, il est normal que ces températures soient proches comme la transition se fait par un équilibre eutectique. Pour la composition $x(\text{Cu})=0,8$ on relève une température de 771°C . Cette température pourrait correspondre directement à la seconde réduction de $x(\text{Cu})=0,8$ en $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuMnO}_2$ [30] ou $+ \text{Cu}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ [31] (Fig. 74c). Après l'ATG, le matériau est récupéré partiellement ré-oxydé et la phase précédente $\text{CuO} + \text{CuMnO}_2$ est identifiée par DRX.

La composition avec $x(\text{Cu})=0,8$ est la composition, parmi les oxydes mixtes de Mn-Cu-O, avec l'écart de température le plus faible observé entre la réduction et la ré-oxydation, quand on considère les deux températures (T_{onset} et T_{peak}) (Fig. 80). Elle présente également la capacité de stockage d'oxygène la plus élevée, mais la réduction se produit en deux étapes avec une première

réaction autour de 954°C et une seconde transition à 1033°C (sous 20% O₂/Ar), ce qui correspond à la transition vers des phases de delafossite (CuMnO₂) + Cu₂O.

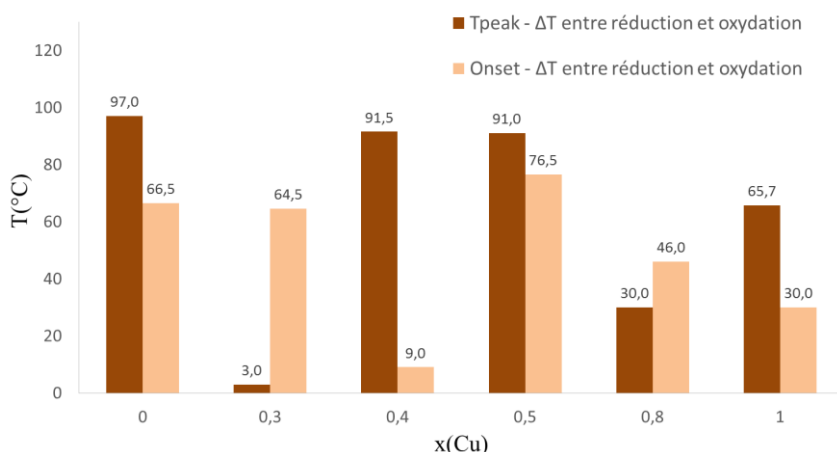


Figure 80. Différences de température entre l'étape de réduction et l'étape d'oxydation.

6.5. Enthalpie de réaction (DSC)

L'enthalpie de réaction pour les compositions entre $x(\text{Cu})=0,1$ et $x(\text{Cu})=0,3$ n'a pas pu être mesurée car les pics DSC sont trop peu apparents, voire inexistant. Uniquement les valeurs maximales mesurées sont présentées car il est difficile de mesurer les enthalpies pour ce système, les valeurs moyennes ne sont pas significatives.

L'enthalpie de réaction mesurée pour les compositions $x(\text{Cu})=0,4$ et $x(\text{Cu})=0,5$ (147 et 145 kJ.kg⁻¹ respectivement) est comparable à celle de l'oxyde de manganèse pur (148 kJ.kg⁻¹ pour Mn₂O₃/Mn₃O₄), tandis que l'enthalpie de réaction pour la composition $x(\text{Cu})=0,8$ est significativement plus élevée (354 kJ.kg⁻¹) (Fig. 81). Les oxydes mixtes dans le système Mn-Cu-O présentent une enthalpie de réaction intéressante et une stabilité cyclique à haute température pour des compositions allant de $x(\text{Cu})=0,4$ à 0,8.

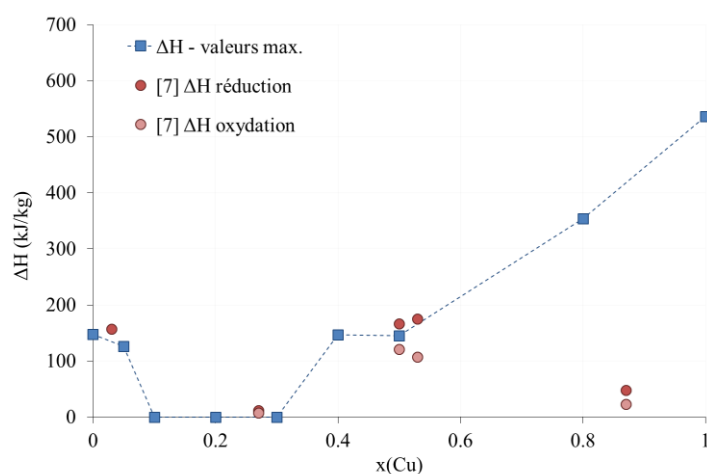


Figure 81. Valeurs d'enthalpie de réaction mesurées. Les valeurs maximales sont mesurées pour l'étape de réduction.

6.6. Conclusion

Dans le système Mn-Cu-O, les oxydes mixtes compris dans $0 \leq x(\text{Cu}) \leq 0,3$ traversent la phase hausmannite et la ré-oxydation est difficile (transition non réversible), comme dans le cas des systèmes Mn-Fe-O et Mn-Co-O. Avec les compositions $x(\text{Cu})=0,4$ et $0,5$ une amélioration notable des performances est obtenue par rapport à l'oxyde de manganèse pur, avec une meilleure cyclabilité. La composition présentant les meilleurs résultats en matière d'enthalpie est $x(\text{Cu})=0,8$ avec 354 kJ.kg^{-1} , plus du double de celle mesurée pour l'oxyde de manganèse pur, mais la réduction se fait en deux étapes en raison de deux transitions de phase très proches en température. L'addition de cuivre à l'oxyde de manganèse aide à la cyclabilité du matériau dans certains cas (pour $x(\text{Cu}) > 0,3$), mais n'aide en rien le frittage subi par ce dernier lors des chauffés à hautes températures. De plus, le cuivre est plus couteux que le manganèse, et il serait plus intéressant de travailler avec une majorité de matériau peu couteux.

7. Conclusion générale

Le dopage et la synthèse d'oxydes mixtes sont des moyens efficaces d'influencer les propriétés des oxydes simples, et peuvent apporter des améliorations notables des performances redox. Pour le système Co-Cu-O, une bonne cyclabilité et de hautes enthalpies sont observées pour les oxydes mixtes, mais le frittage s'accroît avec l'ajout de cuivre. Le système Co-Fe-O ne semble pas intéressant par rapport à Co_3O_4 pur car la capacité de stockage de l'oxygène diminue drastiquement avec l'addition de fer, même en faibles quantités (dès $x(\text{Fe})=0,05$). L'addition de fer a un impact plus positif sur Mn_2O_3 qui bénéficie de cet ajout en voyant sa stabilité au cours des cycles augmenter avec l'ajout de fer supérieur à $x(\text{Fe})=0,15$, sans pour autant modifier la capacité de stockage en oxygène qui reste stable. De plus, l'écart en température est diminué pour ce système, avec l'ajout de fer ($x(\text{Fe}) > 0,15$). En ce qui concerne le système Co-Mn-O, les compositions avec $x(\text{Mn}) < 0,3$ présentent des transitions réversibles dans la phase $(\text{Co},\text{Mn})\text{O}$. Toutes les compositions dans ce système ont des températures de transition supérieures à celles des oxydes purs et sont donc utilisables à plus haute température que Co_3O_4 mais elles ne présentent pas une cyclabilité ou une enthalpie supérieure à celles de cet oxyde pur. Enfin, dans le système Mn-Cu-O, les compositions intéressantes sont comprises entre $0,3 < x(\text{Cu}) \leq 0,8$ pour éviter la formation de la phase hausmannite présente aux faibles quantités de Cu (comme dans le cas des systèmes Mn-Fe-O et Mn-Co-O). Dans cette gamme de composition, l'addition de cuivre améliore la cyclabilité de Mn_2O_3 et les enthalpies mesurées sont égales ($x(\text{Cu})=0,4$ et $0,5$) ou supérieures ($x(\text{Cu})=0,8$) à celle de Mn_2O_3 pur.

8. Références

- [1] André L., Abanades S. Cassayre L. *High-temperature thermochemical energy storage based on redox reactions using Co-Fe and Mn-Fe mixed metal oxides*. J. Solid State Chem. **253** (2017), p.6-14.
- [2] Livre « *The Physical Chemistry of Materials: Energy and Environmental Applications* ». Auteur : Rolando Roque-Malherbe, CRC Press, (2016), p.112.
- [3] Petrova N., Filizova L., Kirov G.N., in *Natural Zeolites '93 Conference ... International Committee on Natural Zeolites*, Brockport, NY. (1995), p. 281.
- [4] Livre « *Physical Chemistry Zeolites* ». Auteur : Rolando Roque-Malherbe, Publishing Department of the Ministry of Higher Education, Havana, Cuba, (2015).
- [5] Beche E., Peraudeau G., Flaud V., Perarnau D. *XPS Investigation of $(La_2O_3)_{1-x}(CeO_2)_{2x}(ZrO_2)_2$ Compounds Elaborated by Solar Energy*. Surf. Interface Anal. **44** (2012), p.1045-1050.
- [6] Motuzas J. and Diniz da Costa J.C., *Copper aided exchange in high performance oxygen production by CuCo binary oxides for clean energy delivery*. J. of Mats. Chem. A. **3** (2015), p.17344-17350.
- [7] Block T. and Schmücker M., *Metal oxides for thermochemical energy storage: A comparison of several metal oxide systems*. Solar Energy. **126** (2016), p.195-207.
- [8] Driessen F.C.M., Rieck G.D. and Coenen H.N., *Phase equilibria in the system cobalt oxide/copper oxide in air*. J. Inorg. Nucl. Chem. **30** (1968), p.747-753.
- [9] Zabdyr L.A. and Fabrichnaya O.B., *Phase equilibria in the cobalt oxide-copper oxide system*. J. of phase equilibria. **23(2)** (2002), p.149-155.
- [10] Block T., Knoblauch N., Schmücker M., *The Cobalt-Oxide/Iron-Oxide Binary System for Use as High Temperature Thermochemical Energy Storage Material*. Thermochim. Acta. **577** (2014), p.25-32.
- [11] Block T., Schmücker M. *Metal oxides for thermochemical energy storage: A comparison of several metal oxide systems*. Solar Energy **126** (2016), p. 195-207.
- [12] Pagkoura C., Karagiannakis G., Zygogianni A., Lorentzou S., Kostoglou M., Konstandopoulos A.G., Rattenburry M., Woodhead W.J. *Cobalt Oxide Based Structured Bodies as Redox Thermochemical Heat Storage Medium for Future CSP Plants*. Sol. Energy. **108** (2014), p.146-163.
- [13] Jung I.H., Deckerov S.A., Pelton A.D., Kim H.M., Kang Y.B. *Thermodynamic Evaluation and Modeling of The Fe-Co-O System*. Acta Materialia. **52** (2004), p.507-519.
- [14] Zhang W-W., Chen M. *Thermodynamic modeling of the Co-Fe-O system*. CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. **41** (2013), p.76-88.
- [15] Jung I.H., Deckerov S.A., Pelton A.D., Kim H.M., Kang Y.B. *Thermodynamic Evaluation and Modeling of The Fe-Co-O System*. Acta Materialia. **52** (2004), p. 507-519.
- [16] Agrafiotis C., Roeb M., Schücker M., Sattler C. *Exploitation of thermochemical cycles based on solid oxide redox systems for thermochemical storage of solar heat. Part 2: redox oxide-coated porous ceramic structures as integrated thermochemical reactors/heat exchangers*. Sol. Energy. **114** (2015), p.440-458.
- [17] Agrafiotis C., Tescari S., Roeb M., Schücker M., Sattler C. *Exploitation of thermochemical cycles based on solid oxide redox systems for thermochemical storage of solar heat. Part 3: cobalt oxide monolithic porous structures as integrated thermochemical reactors/heat exchanger*. Sol. Energy. **114** (2015), p.459-475.

- [18] Neises M., Tescari S., De Oliveira L., Roeb M., Sattler C., Wong B. *Solar-heated rotary kiln for thermochemical energy storage*. Sol. Energy. **86** (2012), p.3040–3048.
- [19] Tescari S., Agrafiotis C., Breuer S., De Oliveira L., Nieves-von Puttkamer M., Roeb M., Sattler C. *Thermochemical solar energy storage via redox oxides: materials and reactor/heat exchanger concepts*. Energy Procedia. **49** (2014), p.1034–1043.
- [20] Karagiannakis G., Pagkoura C., Zygogianni A., Lorentzou S., Konstandopoulos A.G. *Monolithic ceramic redox materials for thermochemical heat storage applications in CSP plants*. Energy Procedia. **49** (2014), p.820–829.
- [21] Carrillo A.J., Serrano D.P., Pizarro P., Coronado J.M. *Thermochemical Heat Storage Based on The Mn_2O_3/Mn_3O_4 Redox Couple: Influence of The Initial Particle Size on The Morphological Evolution and Cyclability*. J. Mater. Chem. A. **2** (2014), p.19435-19443.
- [22] Carrillo A.J., Serrano D.P., Pizarro P., Coronado J.M. *Manganese Oxide-Based Thermochemical Energy Storage: Modulating Temperatures of Redox Cycles by Fe-Cu Co-Doping*. J. Energy Storage. **5** (2016), p.169–76.
- [23] Kang Y.B., Jung I.H. *Thermodynamic Modeling of Oxide Phases in The Fe-Mn-O System*. J. Phys. Chem. Solids. **98** (2016), p.237-246.
- [24] Carrillo A.J., Serrano D.P., Pizarro P., Coronado J.M. *Improving The Thermochemical Energy Storage Performance of The Mn_2O_3/Mn_3O_4 Redox Couple by The Incorporation of Iron*. ChemSusChem. **8** (2015), p.1947-1954.
- [25] Carrillo A.J., Serrano D.P., Pizarro P., Coronado J.M. *Understanding Redox Kinetics of Iron-doped Manganese Oxides for High Temperature Thermochemical Energy Storage*. J. Phys. Chem. C. **120** (2016), 27800-27812.
- [26] Agnoli F., Albouy B., Tailhades P., Rousset A. *Manganites de Fer de Structure Spinelle Déformée à Très Fort Champ Coercitif. Exemple de l'Oxyde Lacunaire Mixte $Mn_{1.7}Fe_{1.3}O_{4+\delta}$* . C.R. Acad. Sci. Paris 2. (1999), p.525-530.
- [27] Carrillo A.J., Moya J., Bayón A., Jana P., De La Peña O'Shea V.A., Romero M., Gonzales-Aguilar J., Serrano D.P., Pizarro P., Coronado J.M.. *Thermochemical energy storage at high temperature via redox cycles of Mn and Co oxides: Pure oxides versus mixed ones*. Solar Energy Materials & Solar Cells. **123** (2014), p.47-57.
- [28] Aukrust E., Muan A. *Phase relations in the system cobalt oxide-Manganese oxide in air*. J. American Ceramic Society – Discussion and notes. (1963), p.511.
- [29] Golikov Y.V., Tubin S.Y., Barkhatov V.P., Balakirev V.F. *Phase diagrams of the Co-Mn-O system in air*. J. Phys. Chem. Solids. **46(5)** (1985), p.539-544.
- [30] Driessens F.C.M., Rieck G.D. *Phase equilibria in the system Cu-Mn-O*. Z. Anorg. Allg. Chem., **351** (1967), p.48-62.
- [31] Wei P., Bieringer M., Cranswick L.M.D., Petric A. *In-situ high temperature X-ray and neutron diffraction of Cu-Mn oxide phases*. J. Materials Science. **45(4)** (2010), p.1056-1064.
- [32] Pour N.M., Leion H., Rydén M., Mattison T. *Combined Cu/Mn oxides as oxygen carrier in chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU)*. Energy&fuels. **27** (2013), p.6031-6039.

Chapitre 4 :

Systemes à base de

pérovskites

1. Introduction

Parmi les oxydes mixtes, les pérovskites de formule ABO_3 sont des candidats présentant un potentiel élevé pour le stockage thermochimique. En raison de la tolérance élevée de la structure à la distorsion, les matériaux peuvent garder la structure cristalline des pérovskites même après la création d'un grand nombre de lacunes par perte d'ions oxygène, ce qui donne des composés non-stœchiométriques ^[1]. Les sites A et B de la structure pérovskite peuvent être substitués par différents éléments pour obtenir une grande variété de systèmes redox possédant des énergies de liaison flexibles, ce qui favorise l'ajustement de la capacité de stockage de l'oxygène et des températures de travail. La réduction thermique de ces matériaux progresse par la formation de lacunes en oxygène et la libération d' $O_{2(g)}$, ce qui entraîne une modification de leur stœchiométrie.

Les propriétés redox de la structure pérovskite peuvent être utilisées pour le stockage thermochimique de l'énergie. La séparation et le stockage de l'oxygène par les pérovskites de type $Ca_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$ et $SrFe_{0,95}Cu_{0,05}O_{3-\delta}$ ont été étudiés par Vieten *et al.* (2016) ^[2] à des températures supérieures à 1200°C. Ces matériaux présentent des cinétiques de réaction rapides pour la libération et la capture de O_2 , et des capacités de stockage gravimétrique de l'oxygène élevées. En revanche, la ré-oxydation de ces matériaux est observée à très basse température (250°C, $pO_2=0,16$ bar) par rapport à la température nécessaire pour la libération de O_2 . Babiniec *et al.* (2015) ^[3] ont étudié le stockage thermochimique à haute température au moyen de pérovskites de type $CaB_xMn_{1-x}O_{3-\delta}$ (B = Al ou Ti). L'enthalpie de réaction la plus élevée (390 $kJ.kg^{-1}$) est rapportée pour $CaTi_{0,2}Mn_{0,8}O_{3-\delta}$ dont la réduction commence à 900°C (onset) dans l'air. Ils ont également étudié les propriétés de la pérovskite $La_xSr_{1-x}Co_yM_{1-y}O_{3-\delta}$ (M = Mn, Fe) pour le stockage thermochimique de l'énergie ^[4]. Les composés étudiés ont présenté les performances RedOx les plus élevées pour les teneurs faibles en La, et les résultats optimaux ont été observés pour $x=0,3$. La capacité de stockage de l'oxygène d'une série de pérovskites, $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$, $Sr_{0,76}Ca_{0,24}FeO_{3-\delta}$, $LaCo_{0,6}Ru_{0,4}O_{3-\delta}$, $SrCo_{0,85}Fe_{0,15}O_{3-\delta}$, $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_{3-\delta}$, $CaCo_xZr_{1-x}O_{3-\delta}$, a très récemment été étudiée et comparée par Zheng *et al.* (2017) ^[5]. Parmi ces matériaux, $CaCo_xZr_{1-x}O_{3-\delta}$ est présenté pour la première fois et démontre d'exceptionnelles propriétés redox et mobilité de l'oxygène dans diverses conditions de réaction, tandis que les performances du matériau s'améliorent avec l'augmentation de x de 0,3 à 0,9. Enfin, $BaYMn_2O_{5+\delta}$ est un matériau intéressant pour travailler à des températures modérées (800°C), capable de libérer et de capturer jusqu'à 3,7% en masse de O_2 de façon totalement réversible ^[6].

Plusieurs études récentes ont par ailleurs porté sur le comportement thermochimique des pérovskites pour la dissociation de H_2O et CO_2 ^[4-7, 8]. Par exemple, $La_xSr_{1-x}MnO_3$ a été étudié ^[9] et les résultats ont démontré une capacité de stockage de l'oxygène et des rendements de réduction plus élevés pour les pérovskites par rapport à l'oxyde de cérium. Yang *et al.* (2014) ^[10] ont fourni une évaluation quantitative des propriétés thermodynamiques et cinétiques des pérovskites $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$. Le dopage par Sr dans le manganite de lanthane augmente la capacité de production de combustible, qui atteint 9 $Nml.g^{-1} H_2$ avec $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_{3-\delta}$ pour un cycle thermochimique entre 1400°C dans Ar (contenant 10 ppm O_2) et 800°C ($pH_2O = 0,20$ atm) ^[10]. Une étude ultérieure de $La_xSr_{1-x}Mn_yAl_{1-y}O_3$ sur la dissociation de H_2O et CO_2 montre que ce matériau présente une réduction beaucoup plus élevée que l'oxyde de cérium, qui est de plus obtenue à une température inférieure d'environ 300°C, ainsi qu'une bonne cyclabilité entre 1400°C et 1000°C ^[11]. Une étude expérimentale basée sur le système $Sr_xLa_{1-x}Mn_yAl_{1-y}O_3$ a également démontré que l'énergie de

liaison métal-oxygène dans les matériaux pérovskite peut être optimisée par un ajustement de la composition [12]. Dey *et al.* (2015) [13] ont étudié le système $\text{Ln}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$ (Ln = lanthanide, A = Sr, Ca) pour la dissociation de H_2O et CO_2 , et suggèrent que les quantités d' O_2 et de CO produites dépendent fortement de la taille des cations terre rare et alcalino-terreux présents dans le site A. Bork *et al.* [14] ont ensuite travaillé sur la substitution du site B dans le système $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ et ont constaté que $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ est capable de dissocier 25 fois plus de CO_2 par rapport à l'oxyde de cérium pour un cycle en deux étapes entre 1200°C sous Ar et 800°C sous 50% de CO_2 . Gálvez *et al.* [15] ont étudié l'effet de la substitution du site A et du site B (Ca, Sr et Al) sur les pérovskites LaMnO_3 et ont constaté que la stabilité de LaMnO_3 est détériorée par le frittage et par la formation et la ségrégation éventuelle d'une phase carbonatée lors de l'oxydation par le CO_2 . La carbonatation de la phase à base de Ca et Sr a été réduite par une substitution avec Al sur site B.

Des principes de conception de pérovskites ont ensuite été proposés par Ezbiri *et al.* [16], en utilisant des calculs de structure électronique et une analyse thermogravimétrique [16,17]. En outre, de potentiels systèmes de pérovskites ne possédant pas de lanthane en site A, tels que $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ et $\text{BaMnO}_{3-\delta}$, sont présentés et $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ a atteint une capacité d'échange d'oxygène de $44 \text{ mmolO}_2/\text{mol SrCoO}_{3-\delta}$ avec une $p\text{O}_2$ contrôlée (réduction à 900K et 20% en volume d' O_2 et oxydation à 600K et 3,5% en volume d' O_2). Ces résultats devraient être bénéfiques pour l'utilisation de pérovskites dans le domaine du stockage thermo-chimique de l'énergie solaire car des études antérieures ont montré que la présence de lanthane dans les pérovskites semble ne pas être favorable à la capacité d'échange d'oxygène [4].

L'objectif de l'étude présentée ici est d'étudier le potentiel des pérovskites avec Ba et/ou Sr, sans La, en site A dans des procédés de stockage thermo-chimiques de l'énergie solaire. La teneur en oxygène des matériaux (non-stœchiométrique) est modifiée en fonction de la température en raison de la capacité de la structure cristalline à tolérer une forte désincorporation topotactique de l'oxygène. L'étude porte sur l'identification des matériaux qui présentent les plus grandes capacités d'échange de l'oxygène au cours de ces réductions topotactiques et qui peuvent simultanément réincorporer la même quantité d'oxygène de manière complètement réversible. La réversibilité des réactions de réduction et d'oxydation est étudiée pour sélectionner les matériaux les plus intéressants, et les résultats de cette étude ont été publiés dans le journal *Solar Energy 134 (2016), p.494-502* [18].

2. Méthode de synthèse et caractérisation

Les compositions des pérovskites considérées dans cette étude sont les suivantes : $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, $\text{BaMnO}_{3-\delta}$, $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, et $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. Les pérovskites $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ et $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ont également été considérées par la suite, Pour des raisons pratiques, les matériaux substitués sont cités dans le texte au moyen d'abréviations qui sont listées dans le tableau 1.

Tableau 1. Phases majoritaires des différentes pérovskites étudiées.

Matériaux	Abréviations	Réf. code (ICDD)	Système cristallin	Phase cristalline
SrMnO_{3-δ}		00-024-1213	Hexagonal	SrMnO ₃
SrCoO_{3-δ}		00-040-1018	Hexagonal	SrCoO _{2,52}
SrFeO_{3-δ}		00-040-0905	Cubique	SrFeO _{2,97}
BaCoO_{3-δ}		01-074-9199	Hexagonal	Ba ₅ Co ₅ O ₁₄
BaFeO_{3-δ}		00-020-0131	Rhomboédrique	BaFeO _{2,64}
BaMnO_{3-δ}		00-014-0228	Hexagonal	BaMnO ₃
CaMnO_{3-δ}		01-089-0666	Orthorhombique	CaMnO _{2,97}
SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ}	SCF-82	00-040-1018	Cubique	SrCoO _{2,52}
SrCo_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ}	SCF-28	00-040-0905	Cubique	SrFeO _{2,97}
Ba_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-δ}	BSC-55	00-040-1018	Hexagonal	SrCoO _{2,52}
Ba_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-δ}	BSF-55	00-020-0127	Cubique	BaFeO _{2,88}
Ca_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-δ}	CSM-55	01-089-6925	Orthorhombique	(Ca _{0,5} Sr _{0,5})(MnO ₃)
Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8} Fe_{0,2}O_{3-δ}	BSCF-5582	00-055-0563	Cubique	Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{2,55}
Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,2} Fe_{0,8}O_{3-δ}	BSCF-5528	00-055-0563	Cubique	Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{2,55}
Ca_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,5} Fe_{0,5}O_{3-δ}	CSMF-5555	01-089-6925	Orthorhombique	(Ca _{0,5} Sr _{0,5})(MnO ₃)

Les précurseurs utilisés dans la synthèse de ces composés sont Ba(NO₃)₂ (Sigma–Aldrich), Sr(NO₃)₂ (Sigma–Aldrich), Mn(NO₃)₂ (Acros Organics), Fe(NO₃)₃.6H₂O (Acros Organics), Co(NO₃)₂.6H₂O (Acros Organics) et glycine (Acros Organics). La méthode de synthèse utilisée est une version modifiée de la méthode Pechini. Pour chaque échantillon, les précurseurs métalliques sont pesés selon le ratio molaire désiré et dissouts dans de l’eau distillée contenant quelques gouttes d’acide nitrique (65%), avec une quantité de glycine adéquate. La solution est chauffée et agitée avec un agitateur magnétique jusqu’à ce que la solution forme une résine. La résine est alors extraite et calcinée dans un four, chauffant à 2°C/min, à 300°C sous air dans le but d’éliminer les composants organiques. La poudre ainsi obtenue est alors refroidie puis calcinée à 1000°C sous air durant 20h, avec des étapes de broyage intermédiaires pour former et stabiliser la structure

cristalline. La masse de chaque échantillon est environ de 2g. Une analyse DRX est effectuée sur les poudres obtenues au moyen d'un diffractomètre X'Pert Pro PANalytical équipé d'un détecteur X'celerator fonctionnant avec des radiations $\text{Cu K}\alpha_1$ et $\text{K}\alpha_2$.

Les données thermogravimétriques (TG) ont été obtenues à l'aide d'un appareil NETZSCH STA449, avec des masses d'échantillons d'environ 67 mg placés dans un creuset en Al_2O_3 . En général, les étapes de réduction thermique et d'oxydation ont été effectuées à pression atmosphérique sous un mélange de flux de gaz de $40 \text{ Nml}\cdot\text{min}^{-1}$ Ar (teneur en O_2 inférieure à 2 ppm) et $10 \text{ Nml}\cdot\text{min}^{-1}$ O_2 (débits de gaz en conditions normales : 0°C , 1 atm). Le programme détaillé des profils de gaz et de températures utilisés est donné sur la figure 1. Toutes les étapes de chauffage et de refroidissement ont été effectuées avec des vitesses de rampe de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage simultanée (DSC) ont également été effectuées. Après une première étape de réduction sous Ar, une étape d'oxydation a été effectuée à une température de 600°C en permutant le flux de gaz de Ar à 20% O_2/Ar afin de quantifier l'énergie libérée lors de l'étape d'oxydation exothermique. Cette méthode a été utilisée pour mesurer la capacité de stockage de l'énergie, dans des conditions isothermes, et les énergies ont été rapportées dans le tableau 2.

Les analyses DRX des pérovskites avec différentes compositions sont présentées en figure 2. Les pics principaux observés dans tous les diffractogrammes peuvent être attribués à la structure caractéristique de la pérovskite. $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ montre l'intensité la plus forte, tandis que le $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ est le plus faible parmi tous les échantillons. Le pic faible à environ $2\theta = 18.3^\circ$ est relatif au plan (100), et les pics à $2\theta = 32.8^\circ, 40.5^\circ, 47.1^\circ, 53.1^\circ, 58.6^\circ, 68.8^\circ, 78.3^\circ, 83.7^\circ,$ et 96.8° aux plans (110), (111), (200), (210), (211), (220), (310), (311) et (321) dans le cas de $\text{SrFeO}_{2.97}$ avec une structure cubique. Sur le motif de $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, les pics apparaissant à $2\theta = 28.5^\circ, 32.8^\circ, 43.8^\circ$ correspondent aux plans (101), (110), (201) et le pic à 55.6° vient de (112) de $\text{SrCoO}_{2.52}$ avec une structure hexagonale. Les pics de diffraction de SrMnO_3 et BaMnO_3 sont plus complexes, mais ils peuvent encore être identifiés comme une pérovskite avec une structure hexagonale. Le système cristallin principal et la phase cristalline de ces matériaux ont été déterminés à partir des bases de données ICDD (International Center for Diffraction Data), comme indiqué dans le tableau 1.

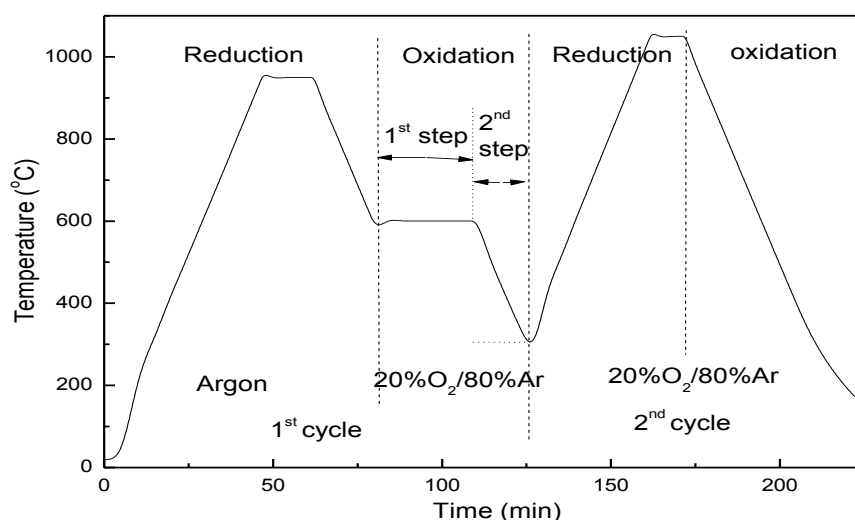


Figure 1. Température et composition des gaz du programme d'ATG utilisé ($p\text{O}_2 = 10^{-6}$ atm sous Ar pur, $p\text{O}_2 = 0,2$ atm sous mélange de O_2/Ar)

Tableau 2. Enthalpies de réaction mesurées par DSC pendant l'oxydation de différentes pérovskites à 600°C

Matériaux	Enthalpies de réaction (kJ/kg)	Matériaux	Enthalpies de réaction (kJ/kg)
SrMnO _{3-δ}	-17,4	BSC-55	-172,6
SrCoO _{3-δ}	-39,6	BSF-55	-21,4
SrFeO _{3-δ}	-53,3	SCF-82	-45,4
BaMnO _{3-δ}	-	SCF-28	-24,0
BaFeO _{3-δ}	-	BSCF-5528	-21,2
BaCoO _{3-δ}	-292,1	BSCF-5582	-46,5
CaMnO _{3-δ}	-	CSMF-5555	206,7
CSM - 55	205,6		

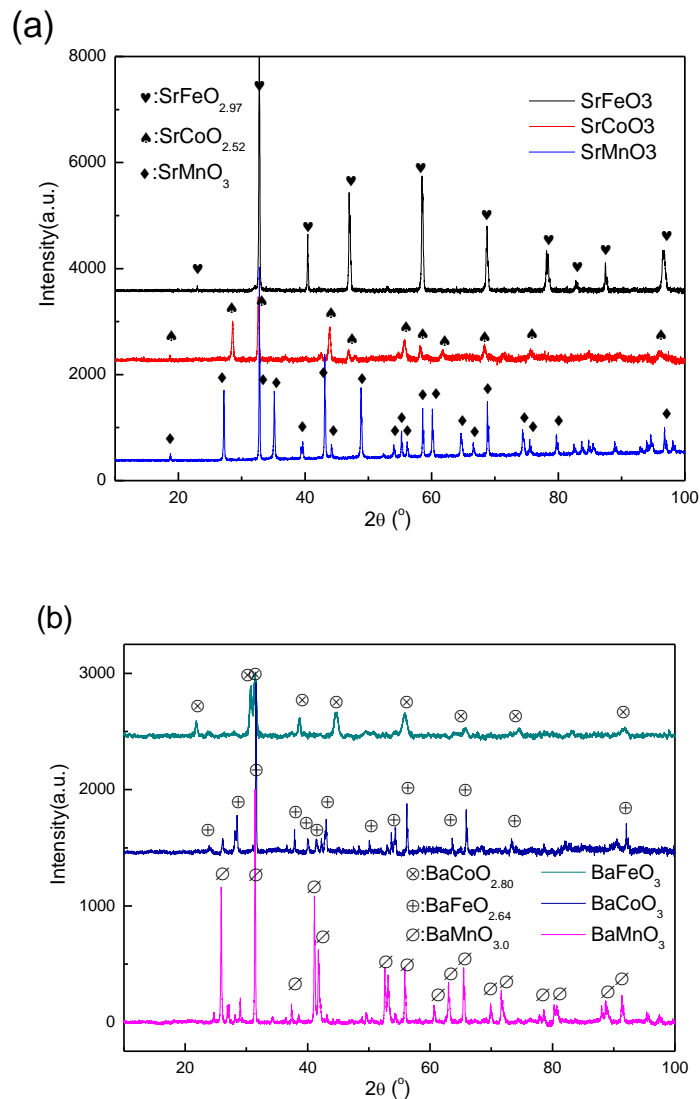


Figure 2. DRX des pérovskites synthétisées (a) SrBO_{3-δ} (B = Fe, Co et Mn), (b) BaBO_{3-δ} (B = Fe, Co et Mn).

3. Etude expérimentale des différents systèmes

Le comportement redox de tous les échantillons de pérovskites a été mesuré par ATG après correction des données à l'aide d'un blanc effectué au préalable. L'ensemble du processus expérimental consiste en deux cycles redox (Figure 1). Dans le premier cycle redox, l'échantillon a d'abord été chauffé à 950°C, puis maintenu à 950°C pendant 10 min sous Ar (étape de réduction). L'échantillon a ensuite été refroidi à 600°C sous Ar, puis maintenu à 600°C dans 20% O₂/Ar pendant 30 min (étape d'oxydation). Enfin, il est refroidi à 300°C dans le même flux O₂/Ar pour compléter l'oxydation. Dans le deuxième cycle, l'échantillon a été chauffé de 300°C à 1050°C et maintenu à 1050°C pendant 10 min (étape de réduction), puis a été refroidi directement à 300°C. L'ensemble du deuxième cycle a été effectué dans 20% O₂/Ar.

Les différentes atmosphères de gaz ont été choisies pour déterminer l'effet de la pression partielle d'oxygène (pO₂) sur l'activité redox des matériaux. La réduction sous Ar permet de quantifier la quantité maximale d'oxygène pouvant être échangée à une température donnée et permet en outre d'effectuer une oxydation dans des conditions isothermes (ici 600°C) en alternant simplement l'atmosphère gazeuse. Le deuxième cycle est effectué pour quantifier les évolutions continues de non-stœchiométrie des matériaux et pour vérifier si le processus est totalement réversible ou non. Dans cette étude, la température maximale était limitée à 1050°C pour éviter le frittage et le grossissement des particules. Les matériaux qui présentent des réactions réversibles (c'est-à-dire la quantité d'oxygène libérée peut être complètement récupérée) peuvent généralement être cyclés, car la stabilité est habituellement perdue dès le premier cycle. Nous n'avons donc pas concentré l'étude sur la stabilité redox lors d'une longue série de cycles.

Les pérovskites présentent habituellement des évolutions de non-stœchiométrie continues pendant la réduction. L'évolution topotactique implique un faible apport d'énergie nécessaire pendant la réduction car la structure cristallographique des matériaux reste inchangée. Dans ce cas, le départ des ions oxydes du réseau cristallin n'est pas régi par un seul seuil d'énergie. Pour cette raison, la mesure de la variation d'enthalpie associée à la réduction par analyse thermique n'est pas simple, comme cela pouvait être le cas avec par exemple la transition de phase à une température donnée pour des oxydes stœchiométriques (avec une enthalpie associée à la transition). Le pic DSC pendant la réduction (correspondant au stockage d'énergie) ou lors de l'oxydation (décharge d'énergie) sous air n'est donc pas observable. Seule l'énergie libérée lors de l'oxydation des matériaux à 600°C a pu être mesurée (Tableau 2). Cette étude a donc permis d'estimer la densité de stockage d'énergie des matériaux, mais aussi la capacité de stockage d'oxygène à haute température.

3.1. Systèmes SrBO_{3-δ} (B = Fe, Co et Mn)

La Figure 3 montre le comportement redox des pérovskites SrBO_{3-δ} (B = Fe, Co et Mn) durant les deux cycles présentés précédemment. SrCoO_{3-δ} montre le comportement redox le plus complexe et la plus grande capacité de stockage de O₂. Au cours des deux étapes de réduction, SrCoO_{3-δ} libère environ 2,79% et 1,82% en masse de O₂. La réduction de SrCoO_{3-δ} présente trois étapes de perte de masse (attribuées à O₂) dans le premier cycle redox. Dans la première étape de réduction (100°C à environ 800°C), la masse de SrCoO_{3-δ} diminue progressivement avec l'augmentation de la température puis diminue brusquement et rapidement à environ 800°C et 900°C en séquence. Si la méthode différentielle est utilisée pour obtenir le taux de variation de masse représenté sur la figure

4, le taux de réduction des trois étapes peut être obtenu à 0,13%/min, 0,21%/min et 0,19%/min, respectivement. Dans l'étape de réduction du deuxième cycle redox, la perte de masse très marquée à 800°C disparaît tandis que la nette perte de masse se produit à nouveau à 900°C. Le taux de réduction atteint un maximum de 0,34%/min. La disparition de la perte de masse à 800°C peut indiquer l'influence de l'atmosphère sur la réduction (présence de O₂). SrCoO_{3-δ} montre au moins deux mécanismes de libération d'O₂ différents. En dessous de 900°C, il libère O₂ à un taux constant, alors que lorsque la température dépasse 900°C il libère tout l'O₂ échangeable restant et ne libère pas plus d'O₂ même si la température continue d'augmenter. Concernant l'oxydation, SrCoO_{3-δ} réduit reprend une grande quantité de O₂ (1,72% en masse) dès que l'atmosphère passe de Ar pur à 20% O₂ à 600°C. Le taux d'oxydation sur la figure 4 atteint 1,30%/min et il ne reprend que très peu de O₂ dans le temps restant. Lorsque la température diminue ensuite de 600°C à 300°C, le matériau capture 0,31% en masse de O₂, mais le processus d'oxydation se termine à environ 400°C.

SrFeO_{3-δ} montre un comportement redox plus simple mais avec une capacité d'échange de O₂ élevée, et avec une réduction continue en fonction de la température. Il libère 2,04% en masse de O₂ à un taux stable de 0,07%/min dans le premier cycle redox. Il capture environ 1,33% en masse de O₂ dès que l'atmosphère passe de Ar à 20% O₂ à 600°C. Le taux d'oxydation atteint 1,89%/min, ce qui est plus élevé que pour SrCoO_{3-δ}. Lorsque la température diminue de 600°C à 300°C, le matériau reprend plus de O₂ (0,69% en masse) et la variation de masse correspond à la baisse de température avec un taux d'environ 0,046%/min. Lors du deuxième cycle redox, SrFeO_{3-δ} conserve un taux d'échange de O₂ relativement stable avec l'augmentation/diminution de la température. Plus important encore, la capacité d'échange de O₂ de SrFeO_{3-δ} est parfaitement réversible. Il libère 2,04% et capture 2,03% en masse de O₂ durant le premier cycle et 1,45%/1,45% en masse de O₂ dans le deuxième cycle. En outre, il est normal que la masse perdue (libération de O₂) pendant le deuxième cycle dans 20% O₂ soit inférieure à la masse perdue dans Ar pendant le premier cycle, car la réduction est favorisée dans le gaz inerte à faible pO₂. Enfin, SrFeO_{3-δ} affiche un comportement typique des changements continus non-stœchiométriques. Comme le deuxième cycle est effectué sous 20% O₂ dans les étapes de réduction et d'oxydation, un équilibre s'établit pour chaque température concernant la non-stœchiométrie de l'oxygène (la température fixe la non-stœchiométrie à une pO₂ donnée). Les étapes de chauffage, jusqu'à 1050°C, et de refroidissement ont été mises en place pour vérifier la réversibilité du processus. L'oxydation immédiate au début du refroidissement est normale, puisque l'oxygène est immédiatement récupéré dans le réseau lorsque le procédé est parfaitement réversible. La réversibilité de la réaction est l'une des caractéristiques clés que les matériaux doivent présenter pour l'application de stockage d'énergie.

SrMnO_{3-δ} ne libère que 0,38% en masse de O₂ (Fig. 3) et présente une faible activité redox, le matériau requiert une température plus élevée pour la réduction.

En conclusion, SrCoO_{3-δ} montre la capacité d'échange de O₂ la plus élevée et SrFeO_{3-δ} montre les meilleures performances pour la réversibilité parmi les trois échantillons. Ces matériaux sont de bons candidats pour l'échange d'oxygène tandis que SrMnO_{3-δ} ne convient pas pour des températures inférieures à 1050°C.

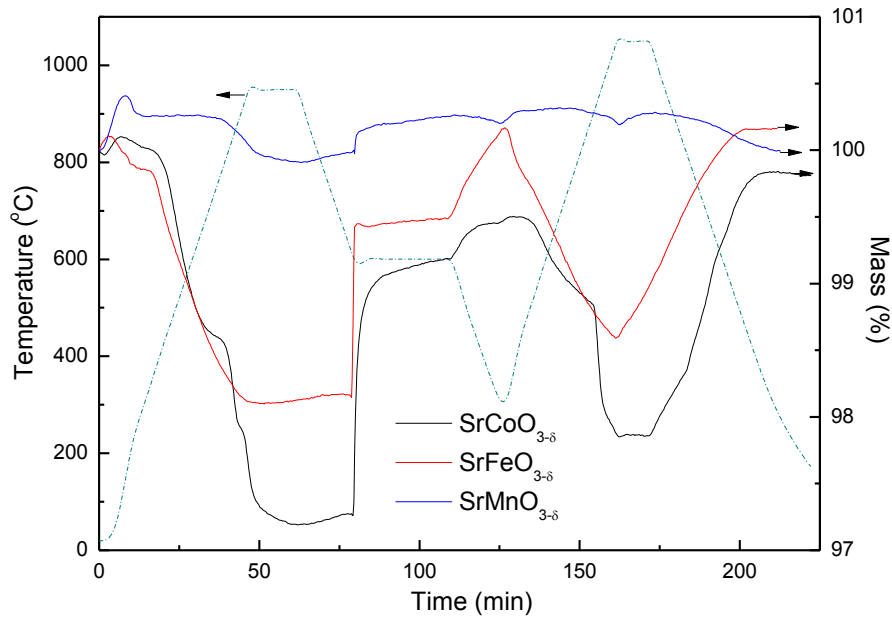


Figure 3. Cycles RedOx des pérovskites $\text{SrBO}_{3-\delta}$ (B=Fe, Co and Mn).

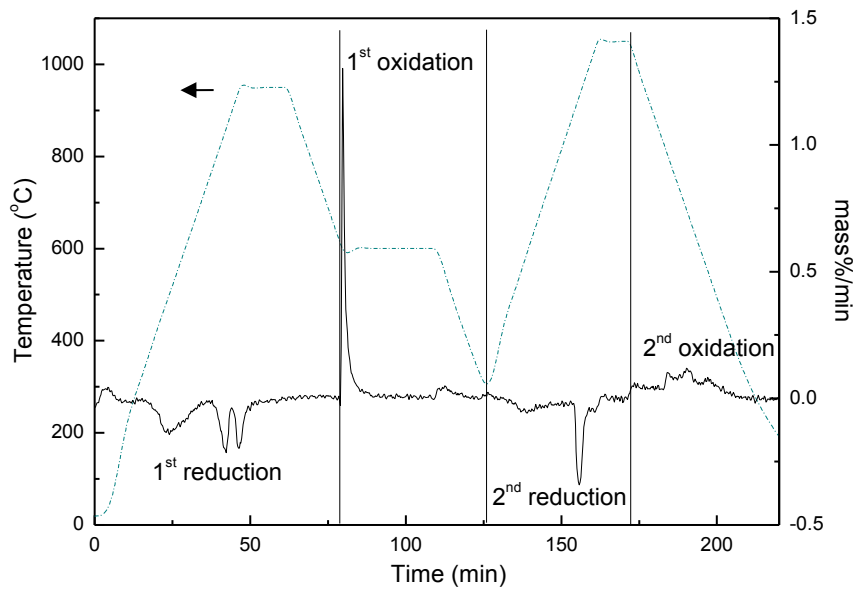


Figure 4. Taux d'échange de O_2 de $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ durant les analyses ATG.

3.2. Systèmes $\text{BaBO}_{3-\delta}$ (B = Fe, Co et Mn)

L'activité RedOx des pérovskites de la série BaBO_3 (B=Fe, Co and Mn) a été étudiée. La figure 5 montre la capacité d'échange de O_2 mesurée par ATG des pérovskites $\text{BaBO}_{3-\delta}$. $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ montre un profil redox similaire, mais une meilleure capacité d'échange de O_2 que $\text{SrCoO}_{3-\delta}$. Dans le premier cycle redox, l'étape de réduction contient deux étapes. Le matériau ne libère O_2 que lorsque la température atteint 400°C . Entre 400 et 900°C , il commence à libérer O_2 à un taux de $0,15\%/ \text{min}$, comme le montre la figure 6a. À 900°C , de la même façon que pour $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, une forte perte de masse apparaît soudainement. Le taux de réduction atteint $0,50\%/ \text{min}$. La perte de masse totale

atteint 3,13% et le matériau peut être presque entièrement ré-oxydé (taux de 3,19%/min) dès le changement d'atmosphère (Ar à 20% O₂) à 600°C. Dans le deuxième cycle redox, les deux étapes de réduction et l'étape d'oxydation se produisent à nouveau, et le taux et degré d'oxydation sont tous deux plus faibles.

BaFeO_{3-δ} montre un profil redox plus complexe et une capacité de libération de O₂ plus élevée que SrFeO_{3-δ} dans le premier cycle redox, alors qu'il montre une très faible capacité de capture de O₂ dans l'étape d'oxydation. La quantité totale de O₂ libérée atteint environ 3,0% en masse mais la ré-oxydation est très mauvaise. Dans le deuxième cycle, la quantité de O₂ précédemment capturée est de nouveau perdue pour atteindre une réduction totale et la même masse est ensuite récupérée pendant l'oxydation lors du refroidissement dans 20% O₂.

Comparable à SrMnO_{3-δ}, BaMnO_{3-δ} montre un mauvais comportement redox dans les mêmes conditions de réaction. Il semble qu'il ne puisse pas être réduit ou oxydé au cours des cycles programmés et, comme dans le cas de SrMnO_{3-δ}, des températures supérieures à 1050°C peuvent être nécessaires pour favoriser la réduction. Les résultats indiquent ainsi que les pérovskites à base de Co sont les meilleurs candidats pour l'échange d'oxygène, ce qui est conforme aux prédictions d'Ezbiri *et al.* [16].

En outre, sur la base des résultats de la série BaBO_{3-δ} et SrBO_{3-δ}, on peut observer que BaCoO_{3-δ} et SrFeO_{3-δ} présentent une bonne réversibilité RedOx, tandis que SrCoO_{3-δ} et BaFeO_{3-δ} présentent un profil de réduction complexe avec plusieurs étapes qui n'est pas favorable à la capture de O₂ pendant l'oxydation. Les différentes étapes peuvent provenir de la transition des phases de pérovskites avec différentes structures non-stœchiométriques et cristallines [19].

3.3. Substitution partielle des sites A et B

En raison de la tolérance élevée de la structure ABO₃, une méthode commune consiste à modifier la capacité d'échange de O₂ des matériaux pérovskites par substitution partielle des sites A ou B avec d'autres éléments et à changer la formule ABO₃ en AA'BO₃ ou ABB'O₃. Comme BaFeO_{3-δ}, BaCoO_{3-δ}, SrFeO_{3-δ} et SrCoO_{3-δ} présentent une meilleure capacité d'échange de O₂ parmi les matériaux testés, ils sont choisis comme systèmes de référence pour la substitution. Par substitution de Ba par Sr dans le site A, les échantillons Ba_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-δ} et Ba_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} ont ainsi été obtenus. De même, la substitution partielle du site B donne SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} et SrCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}. Les analyses DRX sont présentées sur la figure 7. Selon la base de données ICDD, le système cristallin et la phase cristalline majoritaire sont également déterminés et répertoriés dans le tableau 1.

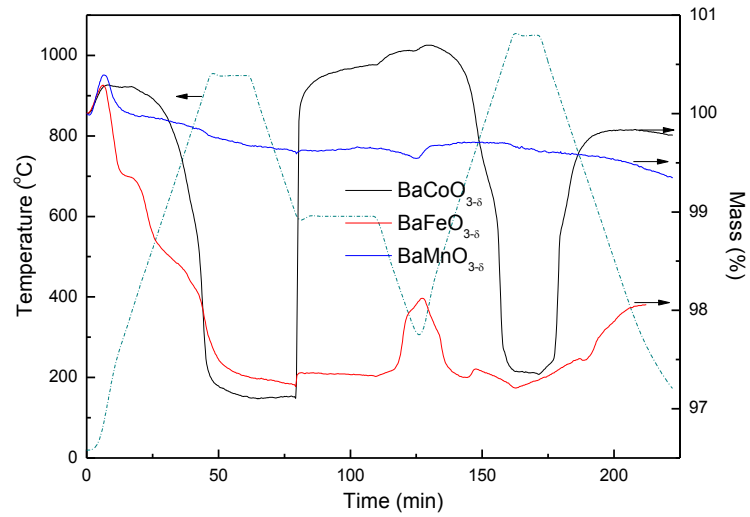


Figure 5. Cycles Redox des pérovskites $BaBO_{3-\delta}$ (B=Fe, Co and Mn).

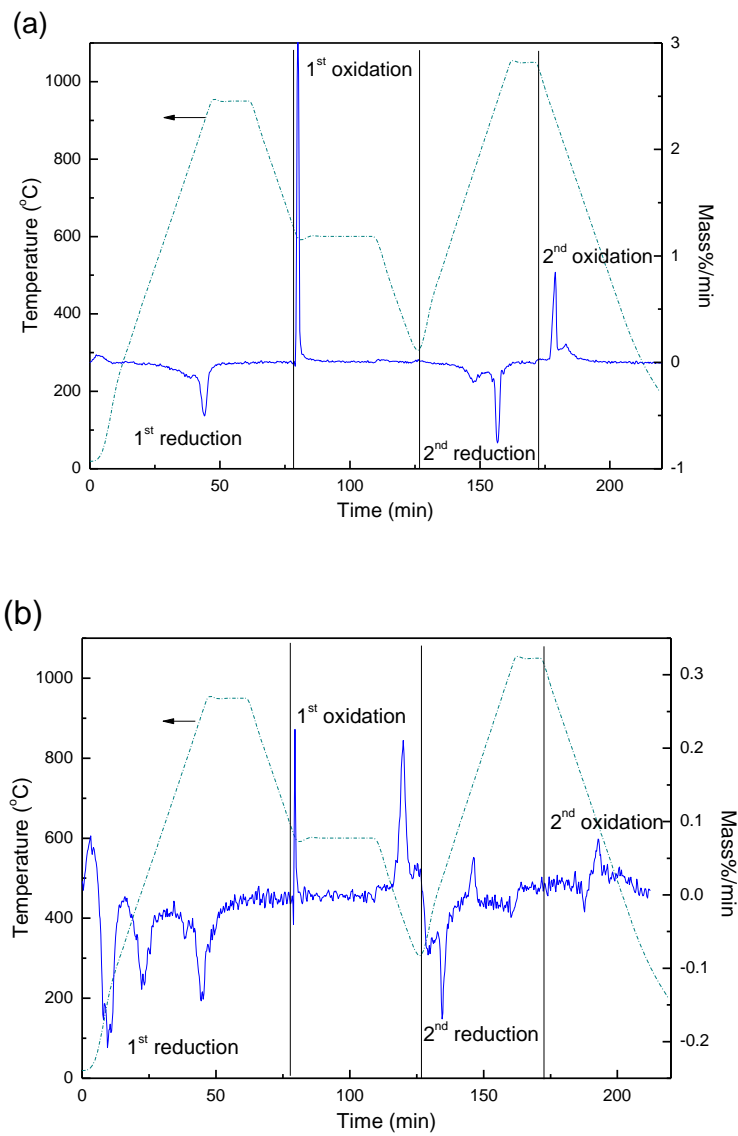


Figure 6. Taux d'échange de O_2 pour (a) $BaCoO_{3-\delta}$ et (b) $BaFeO_{3-\delta}$.

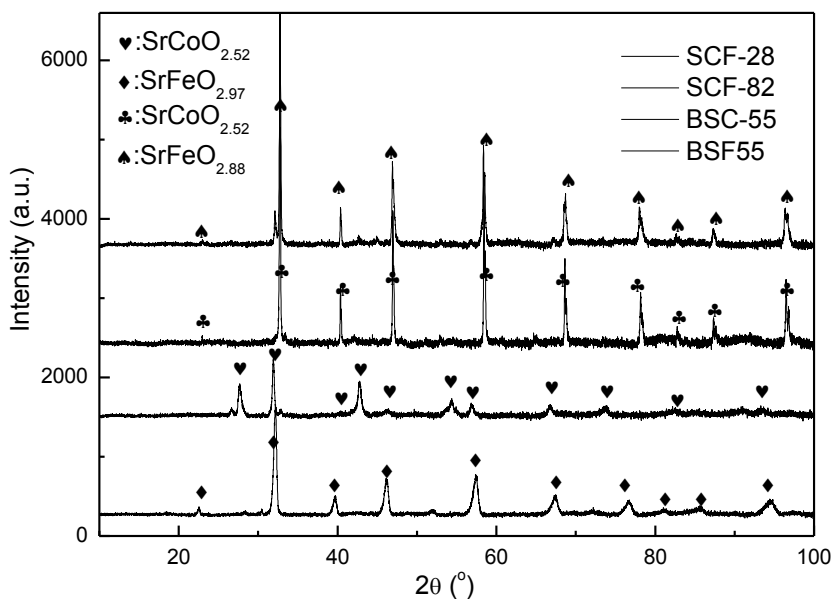


Figure 7. Analyse DRX de pérovskites substituées en sites A ou B.

La figure 8 présente les résultats ATG des échantillons substitués en site A ou B. Dans la figure 8a, la substitution de Sr ne change pas le profil RedOx de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ et $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ mais influence la capacité d'échange de O_2 comme prévu. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ libère 3,49% en masse de O_2 dans l'étape de réduction du premier cycle redox, ce qui est plus élevé que pour $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ et $\text{SrCoO}_{3-\delta}$. Le matériau ne reprend ensuite 2,47% en masse de O_2 à 600°C, ce qui est plus élevé que pour $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ mais plus faible que pour $\text{BaCoO}_{3-\delta}$. Dans le deuxième cycle, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ libère 2,09% et reprend 1,90% en masse de O_2 , signifiant une amélioration de la réversibilité de l'échange de O_2 dans le deuxième cycle. Pour $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, la masse de O_2 libérée lors du premier cycle est de 2,05% en masse, ce qui est proche de $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ mais plus faible que $\text{BaFeO}_{3-\delta}$. Ensuite, 1,90% en masse de O_2 est capturé lorsque la température diminue à 300°C, ce qui est proche de $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ mais beaucoup plus élevé que $\text{BaFeO}_{3-\delta}$. Lors du second cycle, ce matériau libère 1,77% en masse de O_2 pendant l'étape de réduction et capture 1,86% en masse de O_2 pendant l'étape d'oxydation. Cela signifie que la réversibilité de l'échange d'oxygène est améliorée. De manière générale, la coexistence de Ba et de Sr a un effet positif sur la capacité d'échange de O_2 de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ et $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, en particulier pour la réversibilité.

Par ailleurs, la substitution partielle de $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ par le fer conduit à une modification du profil redox de $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{SrCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (Fig. 8b). Le profil d'oxydation pour les deux matériaux ressemble fortement au profil observé pour $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. Dans un premier temps, les matériaux sont oxydés partiellement à 600°C avant d'atteindre rapidement un équilibre, puis ils s'oxydent davantage à taux constant lorsque la température diminue de 600°C à 300°C. De même, dans le deuxième cycle, les étapes d'oxydation et de réduction sont à vitesses constantes en suivant le profil de variation de température, ce qui met en évidence l'équilibre atteint très rapidement pour chaque température.

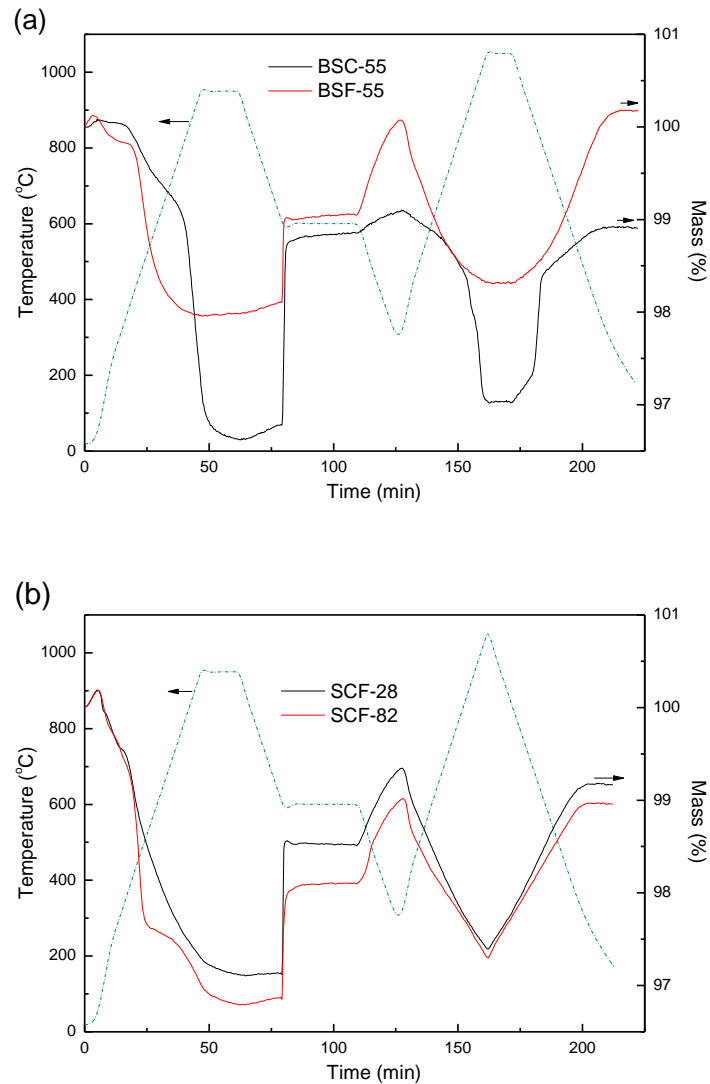


Figure 8. Cycles Redox des pérovskites substituées en site A ou B
 (a) $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ et $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, (b) $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{SrCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$.

3.4. Substitution simultanée des sites A et B

Les sites A et B des pérovskites ABO_3 ont ensuite été substitués simultanément pour obtenir $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, qui sont des matériaux d'anode connus pour des applications dans les piles à combustible. Les diffractogrammes de ces matériaux sont présentés sur la figure 9, et sont en accord avec de précédentes études [20]. Le comportement redox des deux échantillons suit les caractéristiques de $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ et $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (Fig. 10). Le matériau libère O_2 à un taux quasi constant pendant la montée en température, et enfin capture O_2 également à un taux quasi constant pendant la diminution de la température. Le phénomène est plus marqué sur le profil de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ qui contient plus de cobalt. En revanche, la capacité redox de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ n'est pas améliorée. Dans le premier cycle redox, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ne libère que 1,81% en masse de O_2 pendant l'étape de réduction et capture 1,57% pendant l'oxydation; $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ libère 1,95% en masse de O_2 pendant la réduction et capture 1,80% dans l'étape d'oxydation. La réversibilité de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

est également étudiée avec un profil de température dynamique sous 20% O₂ (Fig. 11). Les pertes/reprises de masse observées semblent suivre le profil de température, plus rapides à 20°C/min et plus lentes à 10°C/min. Les performances de ces matériaux substitués sont inférieures à celles des échantillons sans substitution dans les mêmes conditions. Les résultats peuvent indiquer que la substitution des sites A et B ne favorise pas toujours la capacité de stockage de O₂.

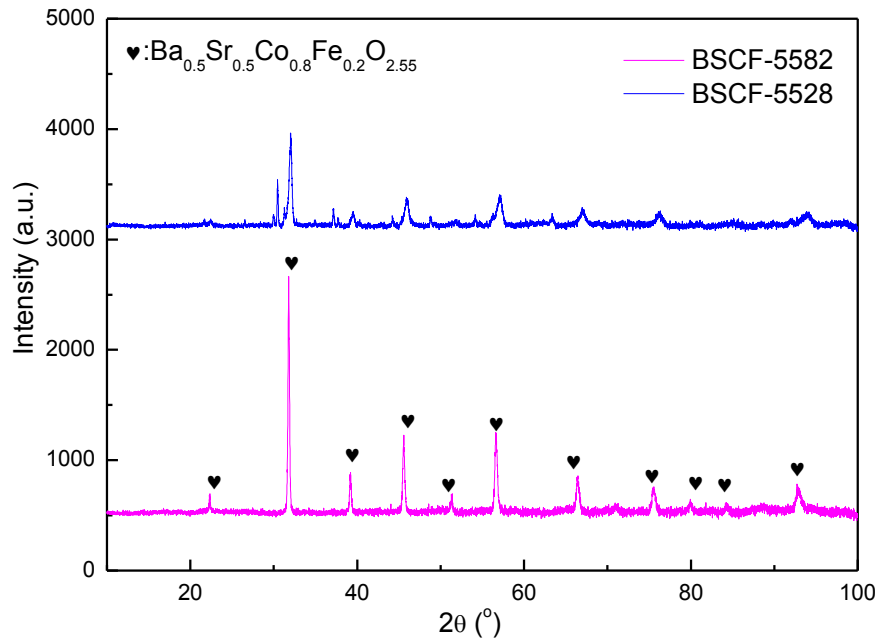


Figure 9. Analyses DRX de Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} et Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}

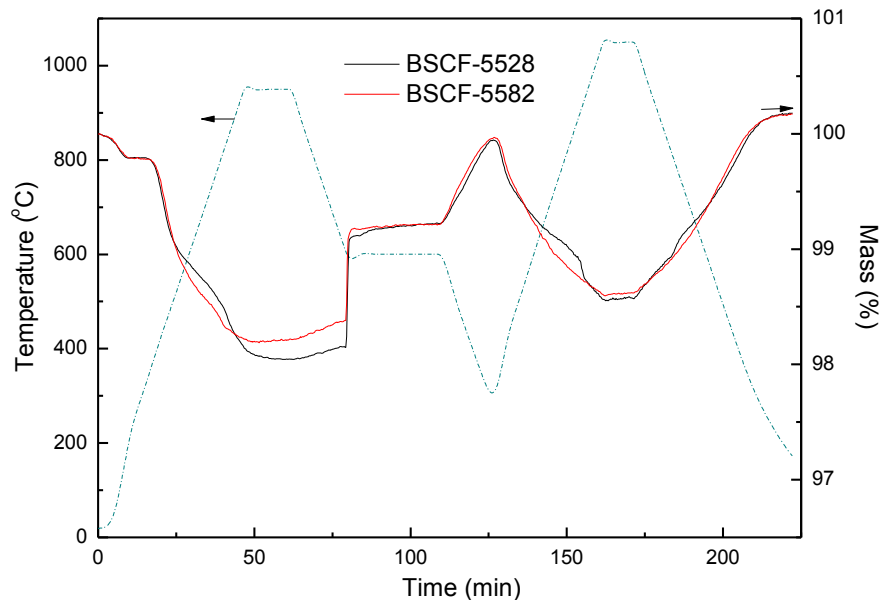


Figure 10. Cycles RedOx des pérovskites Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} et Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}.

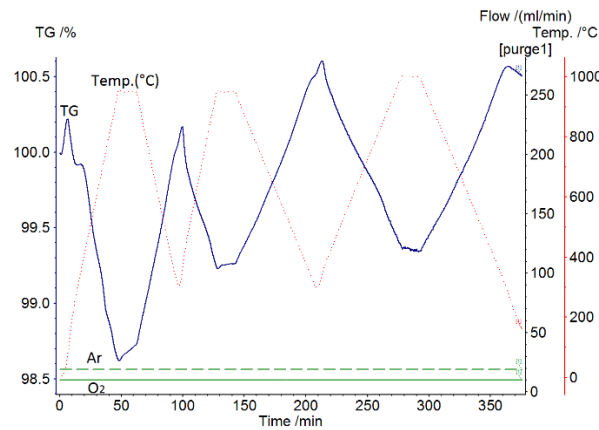


Figure 11. Cycles RedOx de de $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$.

En plus de la capacité d'échange de O_2 , la quantité de chaleur absorbée et libérée est un critère déterminant pour évaluer l'utilité de ce type de matériaux pour des applications en stockage thermo-chimique. Les pérovskites contenant du Co présentent une enthalpie de réaction plus élevée que d'autres et la plus grande quantité d'énergie dégagée lors de l'oxydation à $600^\circ C$ ($-292,1$ kJ/kg) est obtenue pour $BaCoO_3$ car la réaction est totale dans ce cas.

En général, les pérovskites à base de Co et de Fe étudiées ici montrent une grande capacité d'échange d' O_2 alors que leurs profils redox sont nettement différents les uns des autres. La libération et la capture de O_2 des pérovskites à base de Co est rapide et se produit à une température donnée ($900^\circ C$), alors que la non-stœchiométrie en oxygène des pérovskites à base de Fe est progressivement modifiée selon l'équilibre qui suit le profil de température. La réduction est habituellement continue dans les matériaux non-stœchiométriques basés sur des transformations topotactiques. Lorsque ce n'est pas le cas, cela peut être très probablement dû aux transitions de phase cristalline et les réactions ne sont alors généralement pas totalement réversibles. Pour mieux comprendre le comportement redox de ces différentes pérovskites les valeurs molaires de l'oxygène perdu par mol de pérovskites sont calculées au cours des différentes étapes, reflétant la variation non-stœchiométrique des pérovskites au cours des réactions redox (tableau 3). On peut constater que, dans le premier cycle redox, les trois échantillons à base de Co ($SrCoO_{3-\delta}$, $BaCoO_{3-\delta}$ et $Ba_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$) libèrent 0,33, 0,47 et 0,45 moles d'oxygène monoatomique, puis reprennent 0,21, 0,47 et 0,26 moles d'oxygène monoatomique par mole de pérovskite à $600^\circ C$, alors que seulement 0,03, 0,02 et 0,03 moles d'oxygène monoatomique sont capturées plus tard lorsque la température diminue de $600^\circ C$ à $300^\circ C$. Cela signifie que l'étape d'oxydation est principalement terminée à une certaine température ($600^\circ C$) et toute l'énergie stockée peut donc être récupérée au cours de cette étape. En ce qui concerne les trois échantillons à base de Fe ($SrFeO_{3-\delta}$, $BaFeO_{3-\delta}$ et $Ba_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$), l'oxygène monoatomique capturé pendant les deux étapes d'oxydation dans le premier cycle redox est de 0,16:0,08, 0,02:0,12 et 0,12:0,12, respectivement. La deuxième étape d'oxydation (de $600^\circ C$ à $300^\circ C$) joue donc un rôle plus important mais l'énergie associée ne pourra pas être récupérée du fait du niveau de température faible. En outre, toutes les pérovskites suivent le profil de $SrFeO_{3-\delta}$ tant que Fe est présent dans l'échantillon.

La substitution partielle dans $SrCoO_{3-\delta}$ de Co par Fe n'améliore que légèrement la capacité d'échange de O_2 de $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$. En revanche, la substitution partielle dans $SrFeO_{3-\delta}$ de Fe par

Co a un effet significatif sur $\text{SrCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. La coexistence de Fe et Co sur site B est bénéfique pour la capacité d'échange de O_2 des pérovskites.

Tableau 3. Capacité d'échange de O_2 et évolution de la non-stœchiométrie des différentes pérovskites étudiées (mol O/mol pérovskite)

Échantillons	Phase cristalline majoritaire (ICDD)	1 ^{er} cycle			2 ^{ème} cycle	
		Red.	1 ^{ère} oxy. (600°C)	2 ^{ème} oxy.	Red.	Oxy.
SrMnO_{3-δ}	SrMnO ₃	0.06	0.03	0.00	-	-
SrCoO_{3-δ}	SrCoO _{2.52}	0.33	0.21	0.03	0.18	0.17
SrFeO_{3-δ}	SrFeO _{2.97}	0.24	0.16	0.08	0.19	0.18
BaMnO_{3-δ}	BaMnO ₃	0.11	0.00	0.00	-	-
BaCoO_{3-δ}	Ba ₅ Co ₅ O ₁₄	0.47	0.49	0.02	0.49	0.37
BaFeO_{3-δ}	BaFeO _{2.64}	0.45	0.02	0.12	0.14	0.12
SCF-82	SrCoO _{2.52}	0.37	0.14	0.10	0.19	0.19
SCF-28	SrFeO _{2.97}	0.36	0.17	0.10	0.23	0.21
BSC-55	SrCoO _{2.52}	0.45	0.26	0.03	0.29	0.22
BSF-55	BaFeO _{2.88}	0.27	0.12	0.12	0.12	0.12
BSCF-5582	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{2.55}	0.23	0.11	0.10	0.18	0.20
BSCF-5528	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{2.55}	0.26	0.15	0.09	0.19	0.20

Les variations de stœchiométrie d'oxygène des différents matériaux sont énumérées dans le tableau 4. Les changements de stœchiométrie en oxygène peuvent refléter la tolérance à la distorsion de la structure cristalline des pérovskites. Parmi tous les échantillons, la stœchiométrie initiale de $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, $\text{SrCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ peut être entièrement restaurée pendant l'étape d'oxydation, tandis que celle des autres échantillons ($\text{SrCoO}_{3-\delta}$, $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$) ne le peut pas car il semble que soit la réaction n'est pas totalement réversible, soit leurs structures cristallines ont été modifiées. Pour les matériaux entièrement restaurés, le coefficient stœchiométrique minimum pour l'oxygène de la phase cristalline majoritaire après la réduction est de 2,29 ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$), tandis que le coefficient stœchiométrique maximal pour l'oxygène de la phase cristalline majoritaire après réduction dans les quatre derniers échantillons est de 2,19 ($\text{SrCoO}_{3-\delta}$ et $\text{BaFeO}_{3-\delta}$). La gamme de 2,19-2,29 semble être le seuil de ces échantillons. En dessous du coefficient stœchiométrique de 2,19, la structure cristalline des pérovskites peut avoir été modifiée et elle ne peut pas être entièrement restaurée dans ces conditions. En fait, ce phénomène a déjà été signalé dans des études antérieures, car la formule $\text{ABO}_{2+\epsilon}$ a été utilisée pour indiquer cette variation, ce qui peut indiquer une structure cristalline différente des pérovskites [21]. Par rapport aux systèmes à base de Fe, il semble que la structure cristalline des systèmes à base de Co tels que $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ soit plus facile à modifier. En outre, comme le montrent les résultats pour $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ et $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, la perte de masse abrupte apparaît souvent à 900°C et la reprise de masse nette se produit à 600°C. Dans sa gamme de tolérance de distorsion, le changement de phase de certaines pérovskites est enclin à passer d'une structure cristalline stable

à une autre dans des conditions déterminées, ce qui influence grandement la capacité d'échange d'oxygène.

La réversibilité ou la stabilité des pérovskites peut être mise en évidence par l'analyse DRX des poudres à température ambiante obtenues après les cycles thermiques (Fig. 12). La variation de l'intensité et la position des pics caractéristiques peuvent être utilisées pour mettre en évidence la stabilité ou la modification de la structure cristalline. Par rapport aux matériaux après synthèse (Fig. 2, 7 et 9), la position et l'intensité des pics caractéristiques de $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, $\text{SrCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ et $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ne changent pas significativement, ce qui indique que leurs structures cristallines n'ont pas été modifiées. En revanche, l'intensité et la position des pics caractéristiques de $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ et $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ sont clairement influencées par le traitement thermique et leur structure cristalline a donc été modifiée.

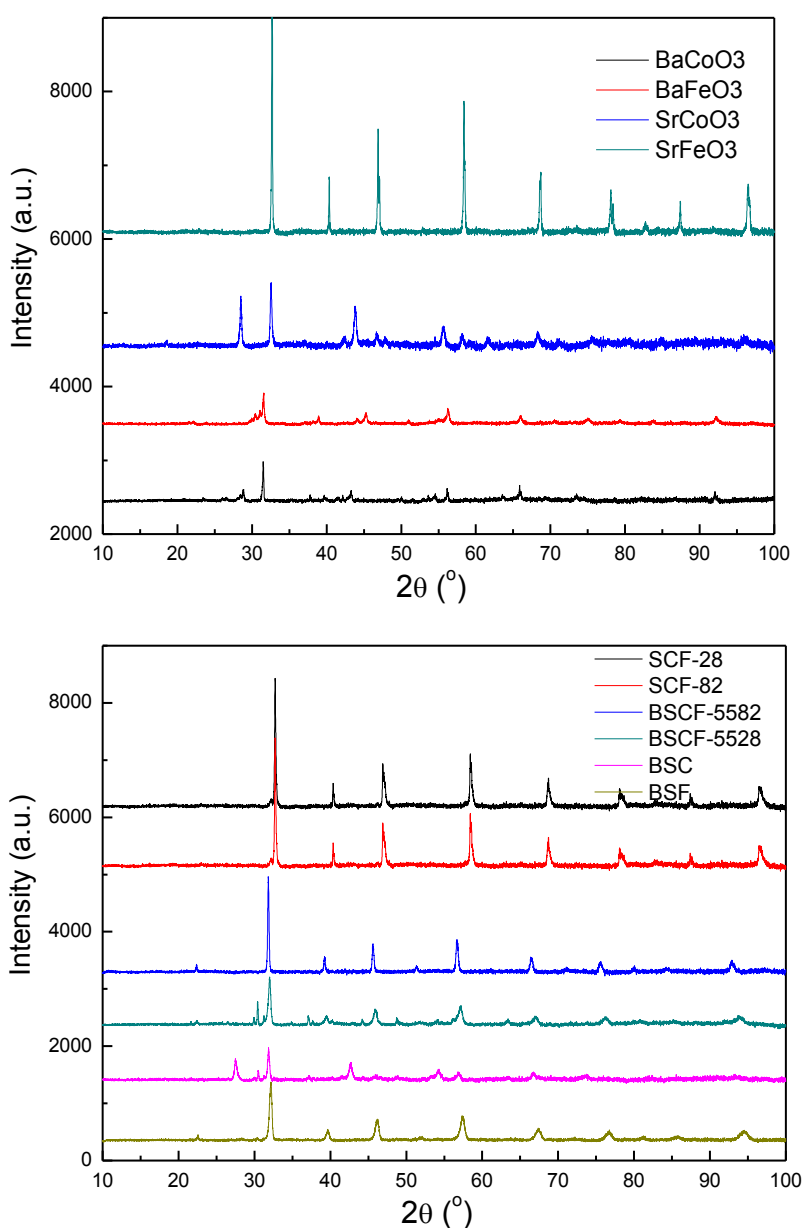


Figure 12. Analyse DRX des différents matériaux après ATG.

Tableau 4. Variation du coefficient stœchiométrique de l'oxygène au cours du premier cycle redox

Échantillon	Variation de la stœchiométrie durant le 1 ^{er} cycle RedOx
SrCoO _{3-δ}	SrCoO _{2.52} → SrCoO _{2.19} → SrCoO _{2.43}
SrFeO _{3-δ}	SrFeO _{2.97} → SrFeO _{2.73} → SrFeO _{2.97}
BaCoO _{3-δ}	BaCoO _{2.8} → BaCoO _{2.33} → BaCoO _{2.82}
BaFeO _{3-δ}	BaFeO _{2.64} → BaFeO _{2.19} → BaFeO _{2.33}
SCF-82	SrCoO _{2.52} → SrCoO _{2.15} → SrCoO _{2.39}
SCF-28	SrFeO _{2.97} → SrFeO _{2.61} → SrFeO _{2.88}
BSC-55	SrCoO _{2.52} → SrCoO _{2.07} → SrCoO _{2.36}
BSF-55	BaFeO _{2.88} → BaFeO _{2.61} → BaFeO _{2.87}
BSCF-5582	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{2.55} → Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{2.32} → Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{2.53}
BSCF-5528	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{2.55} → Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{2.29} → Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{2.53}

Note: Les variations concernant SrMnO₃ et BaMnO₃ ne sont pas rapportées au vu de leur faible capacité RedOx.

3.5. Systèmes AMnO_{3-δ} (A = Ca, Sr)

Par la suite, le site A des pérovskites de type AMnO_{3-δ} (A = Ca, Sr) a été modifié pour obtenir CaMnO_{3-δ}, SrMnO_{3-δ}, Ca_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{3-δ}, et Ca_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ}. CaMnO_{3-δ} chauffé à 1000°C à 20°C/min sous Ar, présente une perte d'oxygène de 4,75% en masse, mais une très faible reprise de l'oxygène s'ensuit lors du refroidissement sous 20%O₂ jusqu'à 600°C (Fig. 13). Les analyses DRX du matériau avant et après ATG montrent la décomposition de CaMnO_{3-δ} (Fig. 14) en un mélange de Ca₂MnO₃ et CaMn₂O₃ (Fig. 15) comme observé précédemment par Bakken *et al.* (2005) [22].

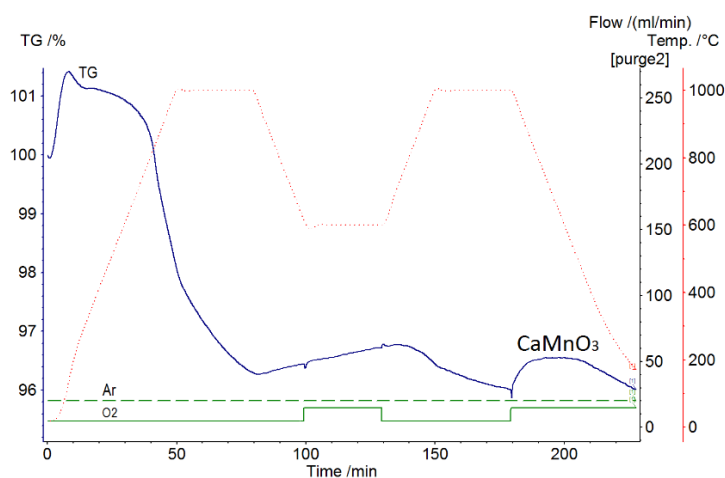


Figure 13. ATG du système CaMnO_{3-δ}

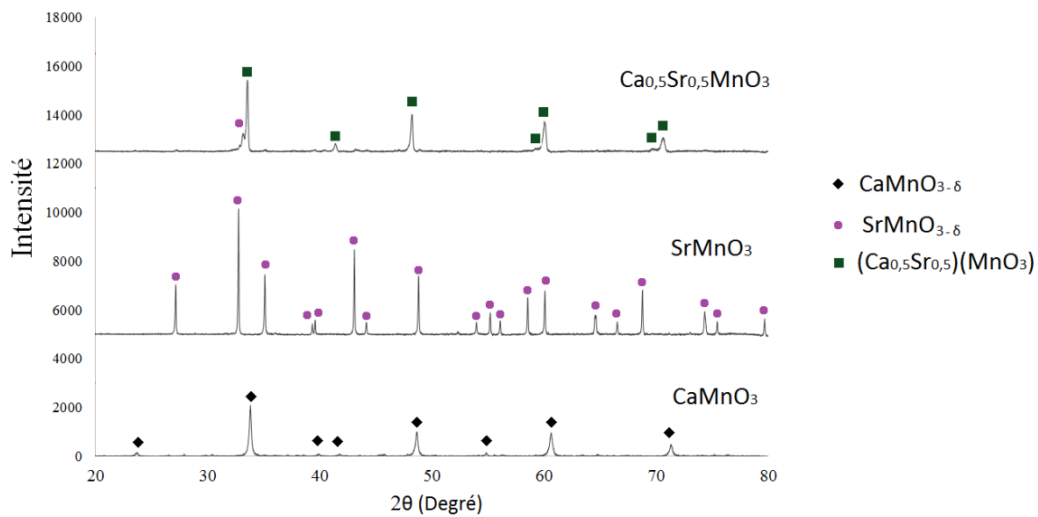


Figure 14. Analyse DRX des pérovskites avant ATG.

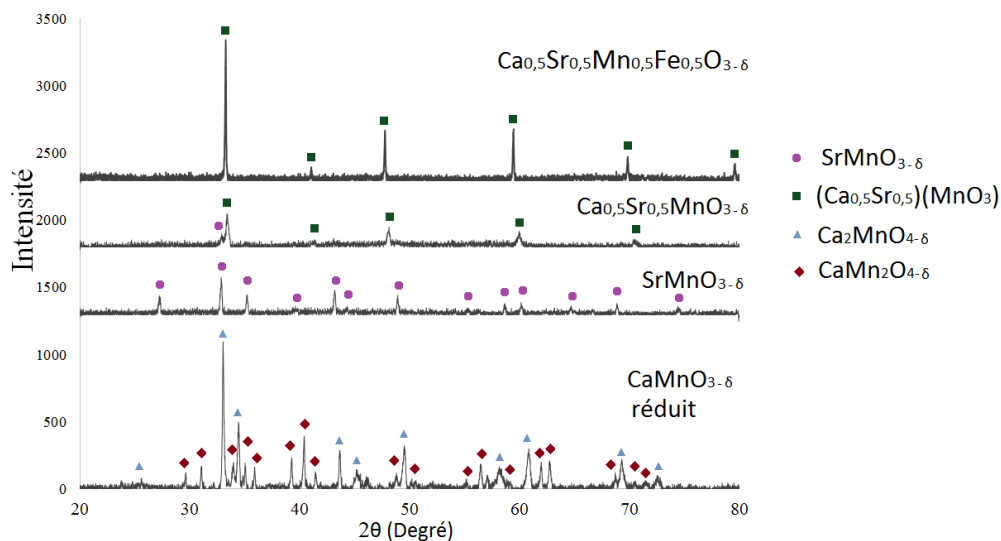


Figure 15. Analyse DRX des pérovskites après ATG.

La réduction du composé $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ est ensuite étudiée à 1150°C , chauffé à $20^\circ\text{C}/\text{min}$, sous Ar et présente une perte d'oxygène de 1,75% en masse (Fig. 16). A 600°C sous air le matériau reprend 1,07% en masse d'oxygène, ce qui n'est pas suffisant pour une réversibilité totale. Le matériau est alors chauffé à nouveau à 1150°C sous $20\%\text{O}_2$ et montre une perte de masse de 0,36%, indiquant la nécessité de monter plus haut en température pour pouvoir réduire ce matériau sous air. Le composé identifié comme $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ après synthèse (Fig. 14) semble entièrement ré-oxydé après ATG (Fig. 15). Une enthalpie de 67 kJ/kg est mesurée par DSC lors de la ré-oxydation.

D'autre part, la structure $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_{3-\delta}$ est obtenue après synthèse (Fig. 14) et le matériau libère 4,67% en masse de O_2 (lors de la réduction à 1150°C sous Ar), puis reprend 3,24% en masse lors de la ré-oxydation (Fig. 16). L'enthalpie liée à la réaction d'oxydation est de 205,6 kJ/kg, ce qui est une valeur élevée et intéressante pour le stockage thermo-chimique. Lors de la deuxième réduction, à la même température mais sous $20\%\text{O}_2$, le matériau libère 1,85% en masse de O_2 . Le matériau $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ présente une enthalpie d'oxydation très proche, 206,7 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, pour une oxydation présentant 2,70% de gain en masse après avoir libéré O_2 (3,12% en masse) lors de la réduction sous Ar. Lors du deuxième cycle sous $20\%\text{O}_2/\text{Ar}$, le matériau libère 1,58% de sa

masse, puis recapture 1,35% en masse de O₂ (Fig. 16). La substitution de Sr par Ca sur site A dans SrMnO₃ permet donc d'améliorer les capacités redox du matériau, mais l'ajout de Fe sur site B ne permet pas d'amélioration supplémentaire.

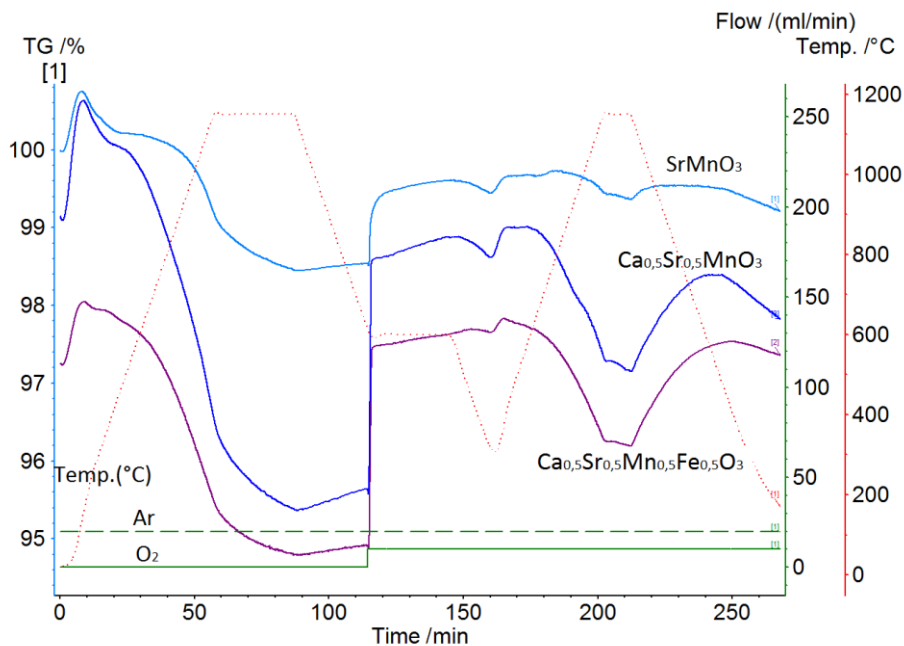


Figure 16. ATG de SrMnO_{3-δ}, Ca_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-δ} et Ca_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-δ}.

4. Conclusion

Plusieurs séries de pérovskites à base de Ca, Ba ou Sr sur site A avec Fe, Co et Mn incorporés sur site B ont été préparées par une méthode Pechini modifiée et leurs structures cristallines ont été caractérisées par DRX. Les différentes compositions de pérovskite ont été considérées pour identifier les plus intéressantes concernant la capacité de stockage de l'oxygène et la réversibilité des réactions. L'analyse TG révèle que les systèmes comportant Ba montrent une capacité d'échange de O₂ élevée par rapport aux systèmes comportant Sr, et les systèmes à base de Co présentent la plus grande capacité d'échange de O₂ et enthalpies de réaction parmi tous les matériaux. Les activités RedOx des systèmes contenant Fe, Co et Mn sont clairement différentes les uns des autres. L'échange de O₂ pour les pérovskites à base de Co est rapide et il semble qu'il y ait une transition d'état d'oxydation à une température donnée. Le changement de phase permet à certaines pérovskites de se transformer d'une structure cristalline stable à une autre de façon réversible, ce qui détermine la capacité d'échange de O₂. En revanche, l'échange de O₂ pour les pérovskites à base de Fe est continu en suivant la variation de température, ce qui met en évidence un état d'équilibre rapidement atteint pour chaque température du profil non-isotherme. Enfin, les systèmes basés sur Mn présentent une activité redox faible au cours des cycles dans la plage de température considérée, mais la capacité d'échange d'oxygène peut néanmoins être exacerbée à plus haute température (cas de SrMnO₃, Ca_{0,5}Sr_{0,5}MnO₃).

5. Références

- [1] S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, H. Alamdari, *Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality*, Chem. Rev. **114** (2014), p.10292–10368.
- [2] Vieten J., Bulfin B., Call F., Lange M., Schmäcker, Francke A., Roeb M., Sattler C. *Perovskite oxides for application in thermochemical air separation and oxygen storage*. J. Mater. Chem. A. **4** (2016), p.13652-13659.
- [3] Babiniec S.M., Coker E.N., Miller J.E., Ambrosini A. *Doped calcium manganites for advanced high-temperature thermochemical energy storage*. Int. J. Energy Res. **40** (2016), p.280-284.
- [4] Babiniec S.M., Coker E.N., Miller J.E., Ambrosini A. *Investigation of $La_xSr_{1-x}Co_yM_{1-y}O_{3-\delta}$ ($M = Mn, Fe$) perovskite materials as thermochemical energy storage media*. Solar Energy **118** (2015), p.451-459.
- [5] Zheng Q., Lail M., Amato K., Ennis T. *Remarkable oxygen storage of $CaCO_xZr_{1-x}O_{3-\delta}$ perovskite-type redox materials*. Cat. Sci.&Tech. DOI: 10.1039/x0xx00000x (2017).
- [6] Motohashi T., Ueda T., Masubuchi Y., Takiguchi M., Setoyama T., Oshima K., Kikkawa S. *Remarkable oxygen intake/release capability of $BaYMn_2O_{5+\delta}$: Applications to oxygen storage technologies*. Chem. Mater. **22** (2010), p.3192-3196.
- [7] Jiang Q., Tong J., Zhou G., Jiang Z., Li Z., Li C. *Thermochemical CO_2 splitting reaction with supported $LaxA_{1-x}Fe_yB_{1-y}O_3$ ($A = Sr, Ce, B = Co, Mn$) perovskite oxides*, Sol. Energy. **103** (2014), p.425-437.
- [8] Demont A., Abanades S., Beche E. *Investigation of perovskite structures as oxygen-exchange redox materials for hydrogen production from thermochemical two-step water-splitting cycles*. J. Phys. Chem. C, **118** (2014), p.12682-12692.
- [9] Scheffe J.R., Weibel D., Steinfeld A. *Lanthanum–strontium–manganese perovskites as redox materials for solar thermochemical splitting of H_2O and CO_2* , Energy&Fuels. **27** (2013), p.4250-4257.
- [10] Yang C.K., Yamazaki Y., Aydina A., Haile S.M. *Thermodynamic and kinetic assessments of strontium-doped lanthanum manganite perovskites for two-step thermochemical water splitting*. J. Mater. Chem. A, **2** (2014), p.13612-13623.
- [11] McDaniel A.H., Miller E.C., Arifin D., Ambrosini A., Coker E.N., O’Hayre R. *Sr and Mn-doped $LaAlO_{3-\delta}$ for solar thermochemical H_2 and CO production*. Energy Environ. Sci. **6** (2013), p.2424-2428.
- [12] Deml A.M., Stevanović V., Holder A.M., Sanders M., O’Hayre R., Musgrave C.B. *Tunable Oxygen Vacancy Formation Energetics in the Complex Perovskite Oxide $Sr_xLa_{1-x}Mn_yAl_{1-y}O_3$* , Chem. Mater. **26** (2014), p.6595-6602.
- [13] Dey S., Naidu B.S., Rao C.N.R. *$Ln_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ ($Ln=Lanthanide, A=Ca, Sr$) Perovskites Exhibiting Remarkable Performance in the Thermochemical Generation of CO and H_2 from CO_2 and H_2O* . Chem. - A Euro. J. **21** (2015), p.7077–7081.
- [14] Bork A.H., Kubicek M., Struzika M., Rupp J.L.M. *Paper Perovskite $La_{0.6}Sr_{0.4}Cr_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ solid solutions for solar-thermochemical fuel production: strategies to lower the operation temperature*. J. Mater. Chem. A. **3** (2015), p.15546-15557.

- [15] Gálvez M.E., Jacot R., Scheffe J., Cooper T., Patzke G., Steinfeld A. *Physico-chemical changes in Ca, Sr and Al-doped La–Mn–O perovskites upon thermochemical splitting of CO₂ via redox cycling*. Phys. Chem. Chem. Phys. **17** (2015), p.6629-6634.
- [16] Ezbiri M., Allen K.M., Gálvez M.E., Michalsky R., Steinfeld A. *Design Principles of Perovskites for Thermochemical Oxygen Separation*. ChemSusChem. **8** (2015), p.1966–1971.
- [17] Michalsky R., Botu V., Hargus C.M., Peterson A.A., Steinfeld A. *Design Principles for Metal Oxide Redox Materials for Solar-Driven Isothermal Fuel Production*. Adv. Energ. Mater. **5** (2015), p.1401082-1401092.
- [18] Zhang Z., André L., Abanades S. *Experimental assessment of oxygen exchange capacity and thermochemical redox cycle behavior of Ba and Sr series perovskites for solar energy storage*. Solar Energy. **134** (2016), p.494-502.
- [19] Fjellvåg H., Hansteen O.H., Tilset B.G., Olafsen A., Sakai N., Seim H. *Thermal analysis as an aid in the synthesis of non-stoichiometric perovskite type oxides*, Thermochimica Acta, **256** (1995), p.75-89.
- [20] Arnold M., Gesing T.M., Martynczuk J., Feldhoff A. *Correlation of the Formation and the Decomposition Process of the BSCF Perovskite at Intermediate Temperatures*, Chem. Mater. **20** (2008), p.5851–5858.
- [21] Mueller D.N., De Souza R.A., Yoo H.I., Manfred M. *Phase Stability and Oxygen Nonstoichiometry of Highly Oxygen Deficient Perovskite-Type Oxides: A Case Study of (Ba,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ}*, Chem. Mater. **24** (2012), p.269 –274.
- [22] Bakken E., Norby T., Stolen S. *Nonstoichiometry and reductive decomposition of CaMnO_{3-δ}*. Solid state ionics **176** (2005), p.217-223.

Chapitre 5 :

Systemes à base d'hydroxydes

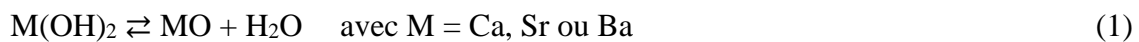
et de carbonates

Les travaux réalisés sur les systèmes à base de carbonates ont été publiés dans le *Journal of Energy Storage* 13 (2017), p.193-205 ^[1].

1. Systèmes à base d'hydroxydes de Ca, Sr, Ba

La réaction réversible de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ a attiré le plus d'attention parmi les hydroxydes étudiés. En 1985, Fujii *et al.* (1985) ^[2] ont étudié cette réaction pour le stockage de l'énergie, et Murthy *et al.* (1986) ^[3] ont étudié les effets du dopage (Ni(OH)_2 , Zn(OH)_2 et Al(OH)_2) de l'hydroxyde de calcium sur la réaction de dissociation, pour la même application. D'autres additifs ont été étudiés plus récemment (2014-2015), comme par exemple Al_2O_3 ^[4], Al ^[5], Mg et Li ^[6], KNO_3 ^[7]. Plus récemment, la dissociation et la ré-hydroxylation de l'hydroxyde de calcium (Eq. 1) a été étudiée sous haute pression partielle d' H_2O (95,6 kPa - 1 bar) ^[8], et une conversion totale a été observée sur une centaine de cycles. L'hydroxyde de calcium se montre très prometteur pour des applications en TCES utilisant la vapeur d'eau comme fluide de transfert et les hydroxydes comme composé réactif. De ce fait, des tests ont été portés à plus grande échelle en réacteur, avec 20 kg de Ca(OH)_2 ^[9] pendant lesquels, sur 10 cycles, le matériau maintient un taux de ré-hydroxylation de 77%.

Contrairement à Ca(OH)_2 , l'hydroxyde de strontium Sr(OH)_2 a fait l'objet de beaucoup moins de travaux. Il est fait mention de ce matériau pour des applications en stockage de l'énergie principalement dans des articles citant des matériaux potentiellement intéressants pour ce type d'application ^[9, 10]. De la même manière que pour Sr(OH)_2 , l'hydroxyde de baryum Ba(OH)_2 n'a pas fait l'objet de beaucoup de recherches concernant la réversibilité de sa réaction et son potentiel pour des applications en TCES ^[10-12]. La réaction de dissociation/hydroxylation considérée pour ces matériaux est (Eq. 1) :



1.1. Etude du système $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$

La décomposition/hydroxylation du système $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ a été étudiée par ATG à partir de CaCO_3 commercial calciné, pour obtenir CaO , à 850°C sous Ar. La réaction a été étudiée sous deux taux d'humidité différents : 7 et 21 % en mol d'eau. Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau 1. Pour chaque expérience, le carbonate de calcium commercial (99.95-100.05%, ASC) est préalablement calciné à 850°C sous Ar pour obtenir CaO , avec une conversion totale.

Sous 7 mol% d'eau (Fig. 1), la gamme de température observée expérimentalement pour la dissociation totale de Ca(OH)_2 en CaO est de 397°C à 480°C dans cette atmosphère. La ré-hydroxylation de CaO en Ca(OH)_2 commence aux alentours de 315°C et continue durant l'étape de chauffe suivante pour s'arrêter vers 355°C (vitesse de refroidissement $10^\circ\text{C}/\text{min}$). La température minimum utilisée durant les deux premiers cycles est de 240°C et on observe un taux de ré-hydroxylation de 66,5% en moyenne, alors que pour le dernier cycle la température est refroidie à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et le taux de conversion atteint est alors total (99,3%). Le refroidissement à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ au lieu de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ aide donc à la ré-hydroxylation du matériau.

Sous 21 mol% d'eau (Fig. 2), le matériau démontre une conversion totale pour les deux étapes du cycle. La température de dissociation est mesurée entre 436°C et 508°C environ (chauffe à $10^\circ\text{C}/\text{min}$), et l'hydroxylation pendant le refroidissement entre 382°C et 280°C (refroidissement à $10^\circ\text{C}/\text{min}$). La température de dissociation de Ca(OH)_2 est plus élevée de 40°C dans une

atmosphère avec 21% que 7% en mole d'eau, et l'hydroxylation de CaO est également plus élevée, de 50-60°C. La poudre est récupérée intacte et sans trace de frittage après les cycles ATG.

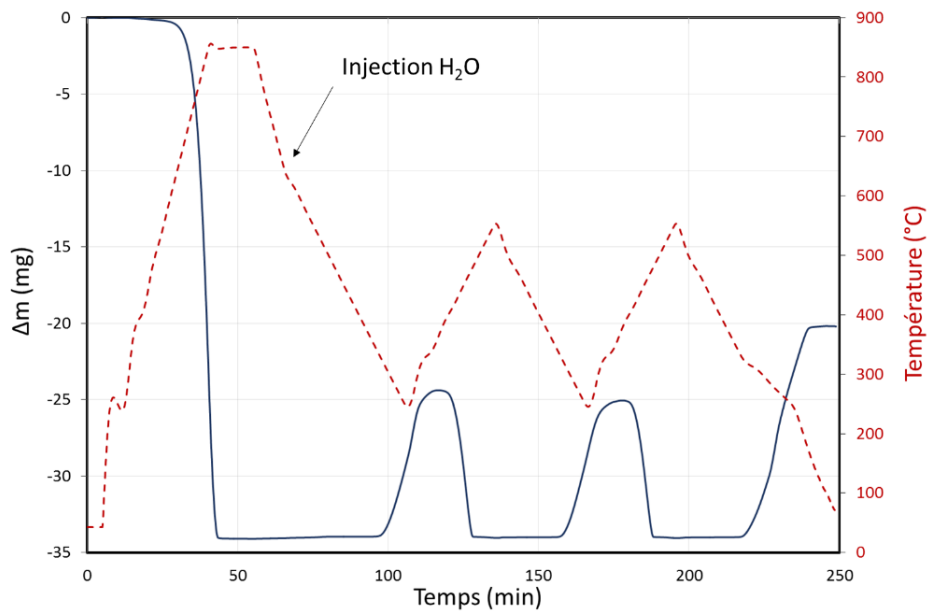


Figure 1. Analyse TG de CaO/Ca(OH)₂ sous 7 mol% d'eau, après calcination de CaCO₃ en CaO à 850°C sous Ar.

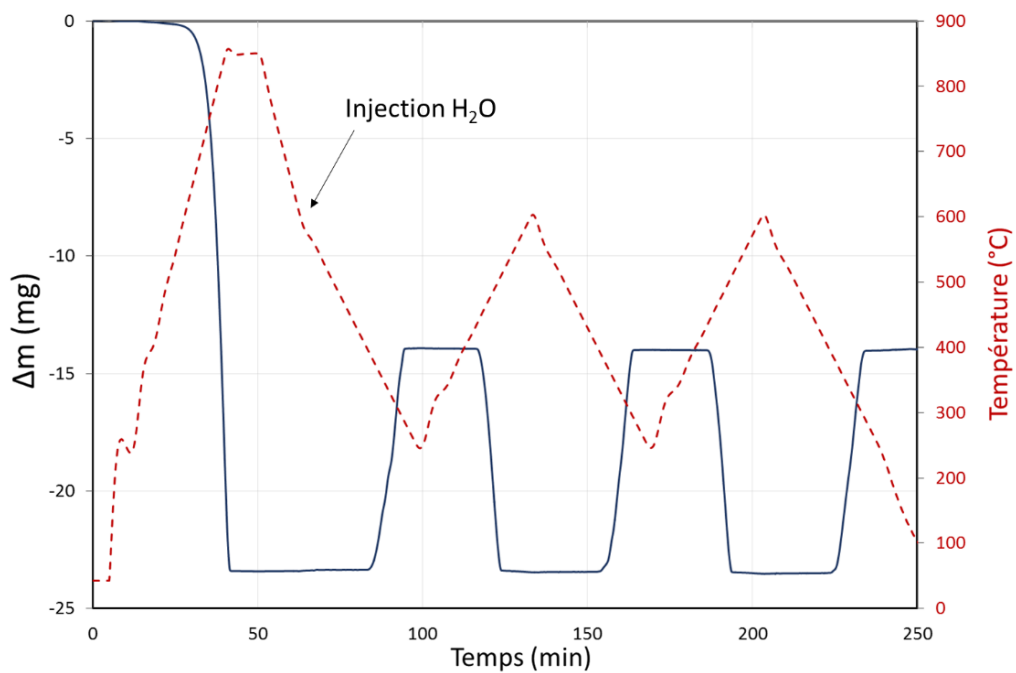


Figure 2. Analyse TG de CaO/Ca(OH)₂ sous 21 mol% d'eau, après la calcination CaCO₃ en CaO à 850°C sous Ar.

Tableau 1. Résumé des valeurs expérimentales moyennes obtenues lors de l'étude des hydroxydes. Lorsque le taux d'hydroxylation varie, la valeur maximale atteinte est indiquée.

Composé	MgO (% en masse)	H ₂ O (mol%)	Tpeak (°C)		Conversion (%)	
			Dissoc.	Hydrox.	Dissoc.	Hydrox.
Ca(OH) ₂	0	7	458	262	100	99,3
	0	21	491	332	100	99,5
Sr(OH) ₂	0	7	/	414	100	73,3
	0	21	639	526	100	71,7
	39	21	620	540	100	100
Ba(OH) ₂	0	7	794	722	100	53,1
	39	7	818	720	100	98,1

Caractérisation structurale

Les diffractogrammes obtenus pour les poudres récupérées hydroxylés après les cycles TG attestent de l'obtention de Ca(OH)₂ pur (Fig. 3).

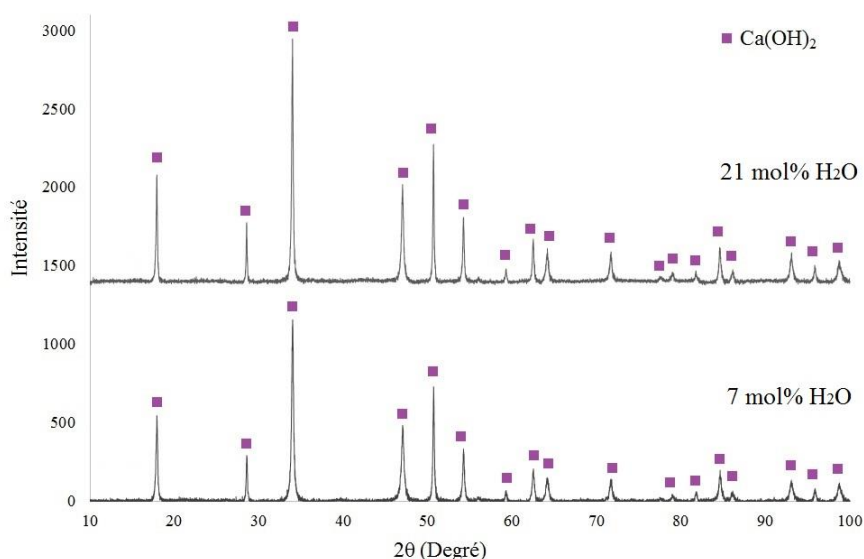


Figure 3. DRX de CaO ré-hydroxylé sous 7 mol% H₂O et 21 mol% H₂O.

1.2. Etude du système Sr(OH)₂/SrO

SrCO₃ commercial (≥99.9%, Sigma-Aldrich®) a été calciné à 1100°C sous Ar pour obtenir SrO, ensuite hydroxylé en Sr(OH)₂ dans une atmosphère humide avec 7% en mole d'eau. Une température minimale de 600°C a été utilisée pour le premier cycle SrO/Sr(OH)₂ sans succès car aucune réaction n'est observée (Fig. 4). Lors du refroidissement jusqu'à température ambiante, l'hydroxylation commence à 558°C et le taux de conversion de SrO en Sr(OH)₂ atteint 73,3%. Le tableau 1 résume les résultats obtenus lors des cycles effectués.

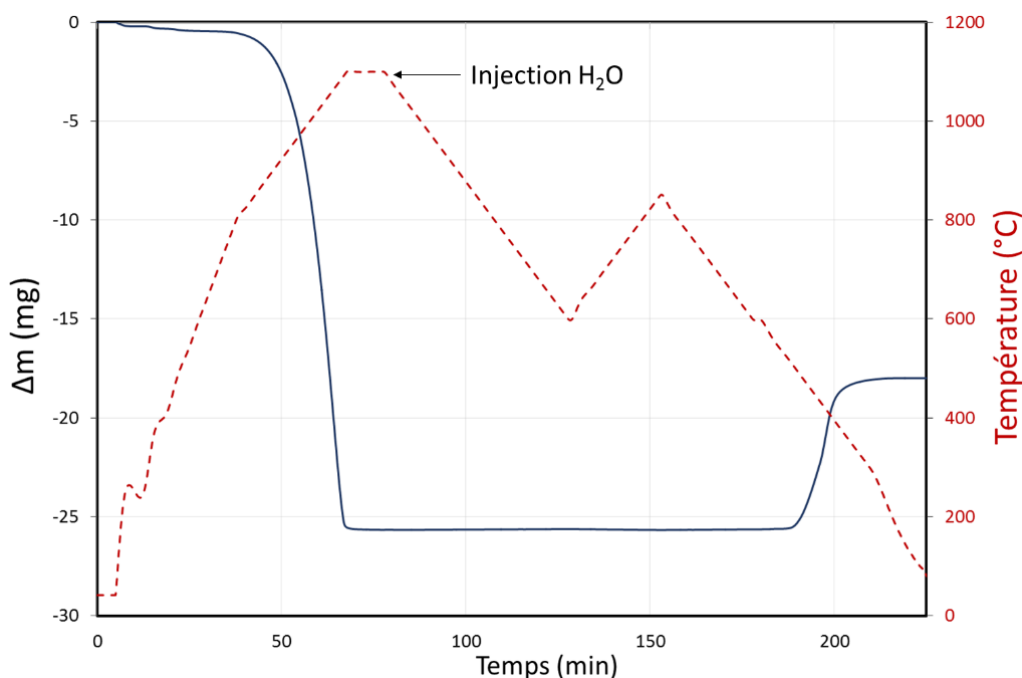


Figure 4. Analyse TG de SrCO_3 calciné en SrO , puis hydroxylé en $\text{Sr}(\text{OH})_2$ sous 7 mol% d'eau.

Sous 21 mol% d'eau (Fig. 5), la dissociation de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ est observée pendant la chauffe à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 600°C et 655°C , et l'hydroxylation pendant le refroidissement entre 590°C et 500°C . Le cycle utilisé descend en dessous de 500°C jusqu'à 420°C mais la réaction d'hydroxylation s'arrête brusquement en dessous de 500°C , pour reprendre pendant l'étape de chauffe suivante au-dessus de 500°C . Ceci suggère donc un changement de phase autour de 500°C (voisine de la température de fusion de $\text{Sr}(\text{OH})_2$: 535°C) qui stoppe la réaction de SrO avec H_2O pour des températures inférieures lorsque SrO est piégé en phase solide (surface non accessible au gaz réactif). Un comportement identique est observé lors du second cycle avec un arrêt brutal de la réaction au cours du refroidissement en dessous de 500°C . La réaction d'hydroxylation a donc lieu avec la formation de l'hydroxyde en phase liquide.

Le taux d'hydroxylation n'augmente pas avec une atmosphère plus humide (73,3% de taux de conversion avec 7% en mole d'eau, et 71,7% avec 21%). La poudre étudiée n'a pas pu être récupérée car totalement fondue suite aux cycles TG confirmant le mécanisme réactionnel et n'a donc pas pu être analysée en DRX. Notons que des résidus de matière ont été déposés sur les suspensions de la balance au-dessus du creuset, suggérant également une vaporisation partielle du produit. Ces résultats montrent donc que l'utilisation de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ nécessite une température supérieure à 500°C pour la réaction d'hydroxylation mais que la fusion du matériau ne permet pas d'envisager son utilisation pour l'application visée. Ce phénomène de fusion n'était cependant pas observé sous 7 mol% d'eau (Fig. 4) car la température d'hydroxylation est plus basse.

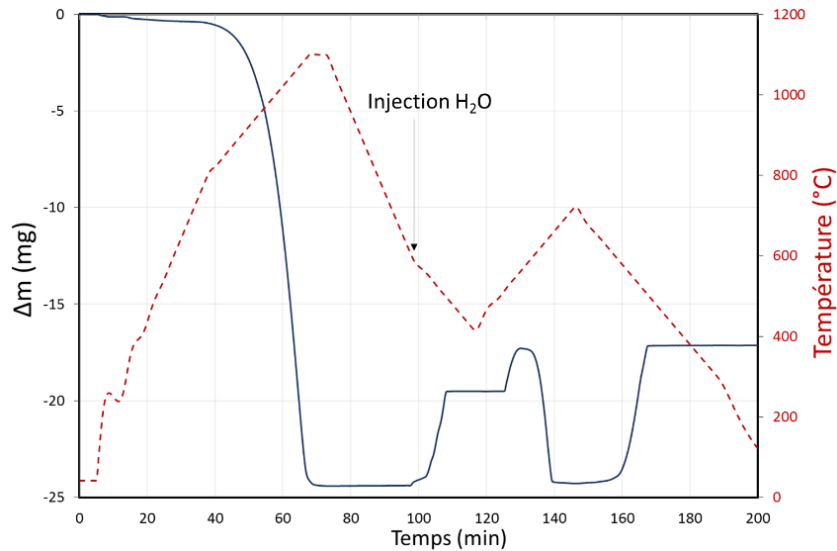


Figure 5. Analyse TG de SrCO_3 calciné en SrO , puis hydroxylé en Sr(OH)_2 sous 21 mol% d'eau.

L'effet de l'addition d'un composé inerte à l'hydroxyde réactif sur la stabilité du matériau au cours des cycles est étudié en ajoutant du MgO commercial aux poudres étudiées. Un mélange de SrCO_3 et de 39% en masse de MgO est préparé dans un mortier et calciné à 1100°C sous Ar pour obtenir SrO (Fig. 6). La température minimale des cycles est ajustée à 500°C suites aux observations de l'expérience précédente. La calcination de SrCO_3 mélangé avec MgO inerte est totale (99,1%), sans différence avec la calcination de SrCO_3 pur. L'hydroxylation du matériau sous 21 mol% d'eau commence lors de l'étape de refroidissement à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ à partir de 595°C et atteint un taux de conversion total. L'addition de MgO à Sr(OH)_2 permet donc de stabiliser le matériau lors des cycles et d'éviter la fusion totale, et le matériau a pu être récupéré sous forme de poudre non frittée à la fin des cycles TG.

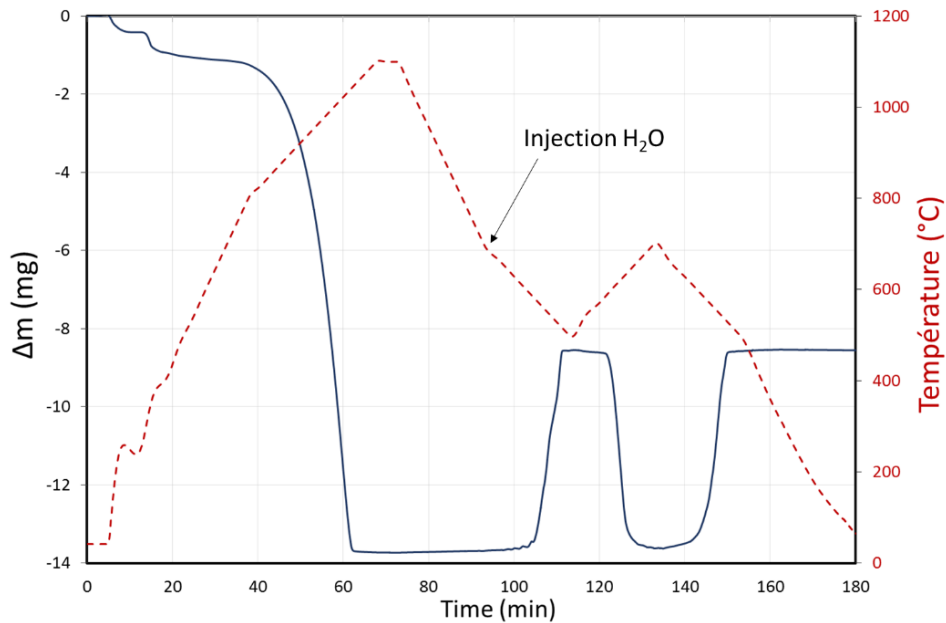


Figure 6. Analyse TG de SrCO_3 calciné en SrO , contenant 39% en masse de MgO , puis hydroxylé en Sr(OH)_2 sous 21 mol% d'eau.

Altération physique du matériau

Lors du premier test sous 7 mol% d'eau, le produit hydroxylé est récupéré sous forme de poudre très hydratée. Lors du deuxième test, le taux d'humidité est plus élevé (21 mol% d'eau) et le matériau est fondu lors de la chauffe à plus de 500°C. Le même taux d'humidité ensuite utilisé à nouveau mais avec l'addition de MgO dans le matériau, permet d'atteindre une réversibilité complète des réactions et de récupérer la poudre inaltérée à la fin des cycles.

Caractérisation structurale

La poudre de Sr(OH)₂ contenant MgO est identifiée, après les cycles TG, comme Sr(OH)₂ avec la présence bien définie de MgO (Fig. 7). Le diffractogramme obtenu sur la poudre récupérée à la fin de l'ATG sous 7 mol% d'H₂O montre la formation de Sr(OH)₂.H₂O après ATG. L'hydratation de Sr(OH)₂ se produit post-ATG, car SrO et Sr(OH)₂ s'hydratent très facilement à l'air.

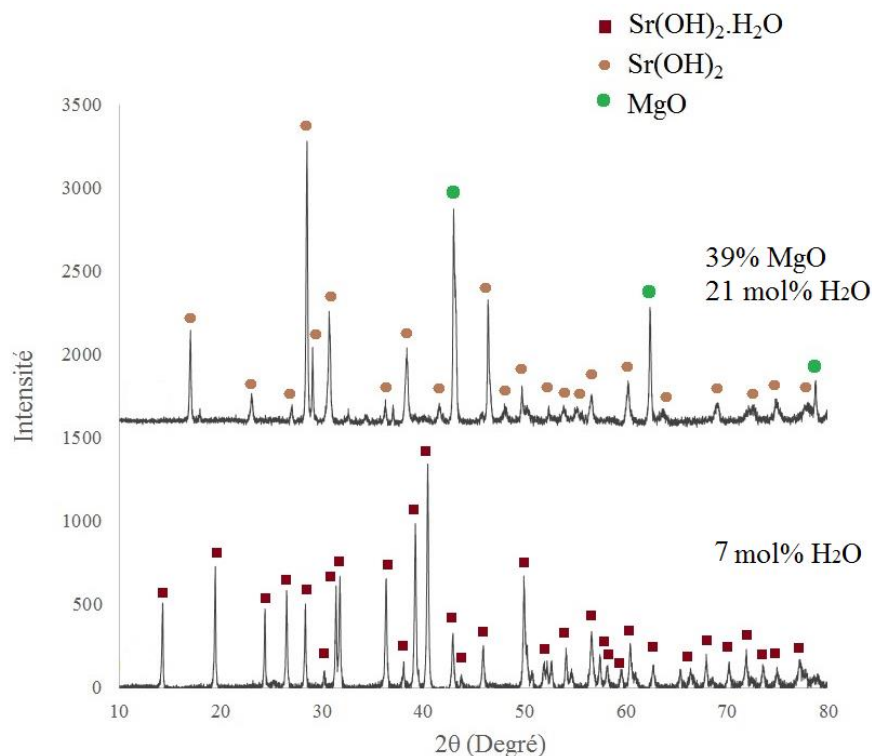


Figure 7. DRX de SrO ré-hydroxylé, sous 21 mol% H₂O, avec et sans MgO ajouté.

1.3. Etude du système Ba(OH)₂/BaO

BaCO₃ commercial (≥99.9%, Sigma-Aldrich®) est calciné à 1200°C sous Ar pour obtenir BaO, ensuite hydroxylé dans une atmosphère contenant 7 mol% de H₂O (Fig. 8). Les températures maximales et minimales utilisées ici pour le système Ba(OH)₂/BaO sont respectivement 1000°C et 650°C. La réaction de dissociation se déroule pendant la chauffe à 10°C/min entre 663°C et 936°C en moyenne, tandis que l'étape d'hydroxylation se déroule pendant le refroidissement entre 771°C et 633°C dans ces conditions. Lors du dernier refroidissement jusqu'à température ambiante, l'hydroxylation ralentit aux alentours de 634°C et s'arrête définitivement à 509°C avec un taux de conversion à 56,3%, légèrement supérieur à celui des deux cycles précédents (52,3% et 50,7%). Le

produit formé et cyclé sur deux cycles BaO/Ba(OH)₂, dans un système fermé, n'a pas pu être analysé par DRX car le matériau fond dans la gamme de température utilisée lors de ces cycles (température de fusion de Ba(OH)₂ : 408°C). Les valeurs expérimentales obtenues sont résumées dans le tableau 3.

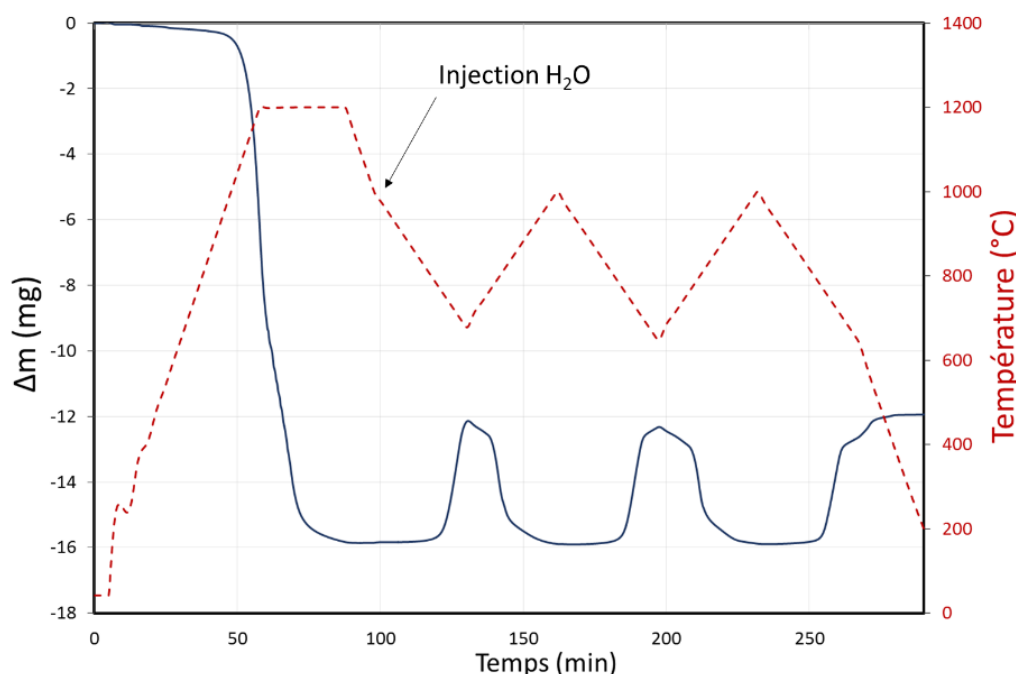


Figure 8. Analyse TG de BaCO₃ calciné en BaO puis hydroxylé en Ba(OH)₂ sous 7 mol% d'eau.

De la poudre commerciale de BaCO₃ a été mélangée à 39% en masse de MgO et calcinée à 1200°C pour obtenir du BaO avec MgO. Le mélange ainsi obtenu est hydroxylé dans 7% en moles de H₂O (Fig. 9) où l'hydroxylation de l'oxyde se déroule pendant le refroidissement à 10°C/min entre 803°C et 657°C (température minimale du cycle : 650°C), à un taux de conversion moyen de 95,1%. Durant la dernière étape de refroidissement, jusqu'à température ambiante, l'hydroxylation ralentit en dessous de 668°C mais continue jusqu'à 556°C. L'étape de dissociation est totale et se déroule pendant la chauffe entre 652°C (température minimale utilisée) et 894°C. Après les cycles TG, la poudre est très fortement frittée mais peut être récupérée. Avec l'addition de MgO, les taux de réactions sont fortement améliorés (réversibilité totale, 98,1% de taux d'hydroxylation au dernier cycle) et les gammes de température dans lesquelles se déroulent les deux étapes du cycle sont plus courtes, indiquant une cinétique de réaction plus rapide.

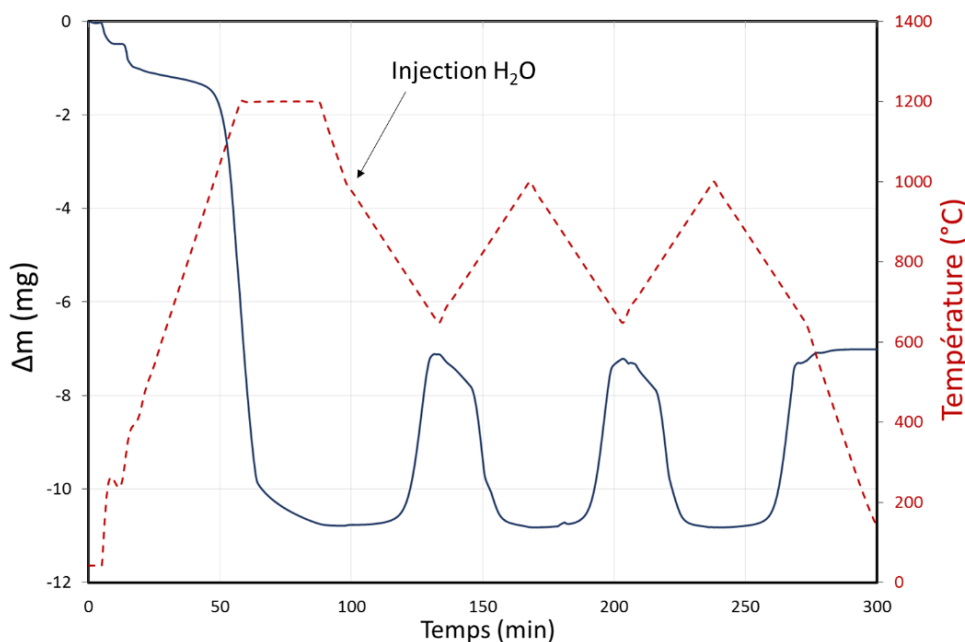


Figure 9. Analyse TG de BaCO_3 calciné en BaO , contenant 39% en masse de MgO , puis hydroxylé en $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sous 7 mol% d'eau.

Altération physique du matériau

Après deux cycles sous atmosphère humide (7% mol H_2O), $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ne peut pas être récupéré suite à une réaction de fusion et évaporation. Avec l'addition de MgO , le matériau gagne en stabilité et peut être récupéré, mais reste fortement fritté. En conclusion, bien qu'une réversibilité satisfaisante des réactions soit atteinte avec l'ajout de MgO , l'utilisation du système $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{BaO}$ pour une application en stockage de l'énergie reste peu favorable du fait de la faible stabilité thermique du matériau.

Caractérisation structurale

Le diffractogramme obtenu sur la poudre récupérée à la fin du dernier test (Fig. 9) montre l'obtention de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ pur, avec la présence de MgO stable, ajouté avant la réaction (Fig. 10).

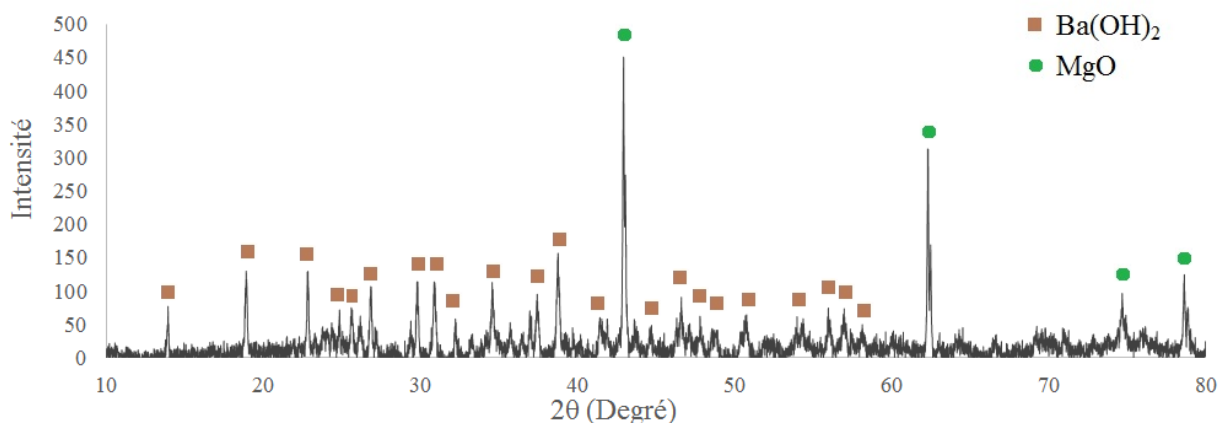


Figure 10. DRX de BaO (avec 39% en masse de MgO) ré-hydroxylé sous 7 mol% H_2O .

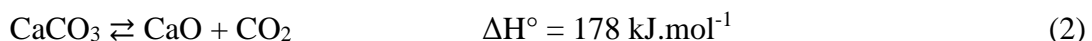
1.4. Conclusion

L'effet de la concentration en H₂O dans le système sur la température de réaction a été mis en évidence (Tableau 1), une concentration plus élevée augmentant légèrement la température de dissociation et d'hydroxylation. L'addition de MgO n'a pas été nécessaire dans le cas de Ca(OH)₂/CaO qui présente un très bon taux de conversion. En revanche, l'addition de MgO s'est avérée nécessaire pour améliorer la stabilité de Sr(OH)₂ et de Ba(OH)₂. Sous 21 mol% H₂O, Sr(OH)₂ a fondu lors du cycle en raison d'une température de transition trop élevée, alors que l'addition de MgO a permis de conserver le matériau sous forme de poudre. La même amélioration est observée pour Ba(OH)₂ avec l'addition de MgO, et le matériau est alors capable de cycliser de façon réversible.

2. Systèmes à base de carbonates de Ca, Sr, Ba

Parmi les carbonates, BaCO₃, CaCO₃ et SrCO₃ présentent des températures de transition élevées (généralement supérieures à 800°C) et des densités de stockage d'énergie intéressantes. L'énergie qui peut être stockée et libérée à partir de carbonates grâce à des réactions réversibles de calcination/carbonatation rend les carbonates métalliques potentiellement attrayants pour les applications TCES^[13,14]. La décomposition de plusieurs carbonates de métaux alcalino-terreux, en particulier CaCO₃, SrCO₃, BaCO₃ et MgCO₃, a été étudiée afin de mieux comprendre les mécanismes^[15-19], mais la carbonatation après calcination à haute température a fait l'objet de moins de travaux. La carbonatation doit être complète puisque la stabilité cyclique des réactions réversibles de calcination/carbonatation est souhaitée pour servir des applications telles que la capture de CO₂ et le stockage d'énergie (TCES). Dans les travaux précédents, les carbonates ont été principalement étudiés pour les applications de capture de CO₂ avec pour objectif de réduire la concentration de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Feng *et al.* (2007)^[20] ont présenté une sélection des matériaux intéressants pour la capture du CO₂ dans des systèmes de production d'énergie. Duan *et al.* (2012)^[14] ont présenté une sélection de sorbants solides pour la capture du CO₂, en mettant l'accent sur les oxydes alcalins et alcalino-terreux et les hydroxydes. La disponibilité et le faible coût des carbonates les rendent également attrayants en vue d'applications à grande échelle. En revanche, les carbonates souffrent de frittage et de désactivation sur de multiples cycles de calcination/carbonatation à haute température^[21-23]. Pour résoudre ce problème, des études ont été menées sur l'effet de la morphologie, de la composition et de la porosité des matériaux sur leur réactivité.

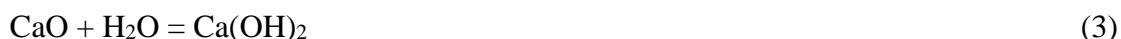
Le système CaCO₃/CaO a reçu une attention particulière (Eq. 2), centrée principalement sur l'amélioration des performances lors du cyclage à haute température^[24].



CaCO₃ est un candidat prometteur car il présente une forte densité de stockage d'énergie^[13,14], l'absence de réactions secondaires, une non-toxicité et une disponibilité à faible coût. Cependant, il est connu pour sa perte de capacité sur plusieurs cycles de calcination/carbonatation principalement en raison du frittage des grains de CaO à haute température et à une diminution de

la surface réactive avec le nombre de cycles ^[25-28]. Plusieurs techniques ont été développées pour améliorer la durabilité des sorbants à base de CaO et minimiser leur perte de capacité d'adsorption.

L'introduction de vapeur d'eau dans le système CaO/CaCO₃ a été mentionnée pour aider à maintenir la réactivité du matériau pendant les cycles ^[28-30]. L'utilisation d'hydroxyde de calcium intermédiaire dans un schéma réactionnel en trois étapes (équations 2-4) a été proposée pour répondre aux limitations cinétiques des réactions de calcination/carbonatation ^[28].

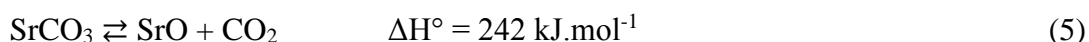


Afin d'augmenter la surface active et la stabilité de la structure des pores, différentes techniques ont été proposées telles que l'utilisation de matériaux poreux rigides comme supports pour les sorbants à base de CaO, l'utilisation d'additifs pour améliorer la stabilité thermique du sorbant, la réduction de la taille des particules et la synthèse de nouveaux sorbants à structure microporeuse. Outre l'amélioration de la stabilité thermique, la stabilité mécanique et l'attrition des particules ont également été identifiées comme d'autres problèmes affectant la performance du sorbant ^[21]. Tout en effectuant des cycles de calcination/carbonatation avec un matériau de type calcaire, Grasa *et al.* (2006) ^[31] ont observé la dégradation du matériau avec une perte de capacité accélérée lors de l'utilisation d'un temps de calcination plus long. Une élévation de la température de calcination (950°C) et de la concentration en CO₂ (jusqu'à 20%) a entraîné une baisse de la stabilité au cours des cycles. Des transformations dans la phase cristalline se produisant lors de la calcination du calcaire sous CO₂ ont été décrites ^[32,33]. L'effet du prétraitement thermique et de l'addition de nano-silice pour entraver le frittage des grains de CaO a été démontré et la perte de capacité a été attribuée à l'obturation des pores ^[34]. En testant la capacité de sorption de CO₂ et la stabilité au cours des cycles de trois types de dolomites, Li *et al.* (2005) ^[35] ont montré que CaCO₃ mélangé avec d'autres composés présente une meilleure stabilité sur les cycles de calcination/carbonatation que le CaCO₃ pur. La combinaison de CaCO₃ et d'additifs est une méthode d'intérêt croissant pour contrer la perte de capacité des carbonates.

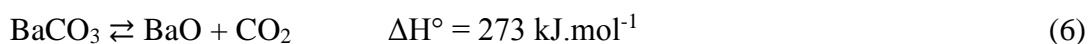
La zircone a été étudiée comme support pour améliorer la stabilité des sorbants à base de CaO pendant plusieurs cycles de calcination/carbonatation, avec la formation de CaZrO₃ aidant à contrer le frittage des grains de CaO à haute température ^[36,40]. En plus des additifs et des supports, une attention particulière doit également être accordée à l'influence de la morphologie du matériau sur sa réactivité ^[39]. Le revêtement de nanoparticules de CaO avec CaTiO₃ a été considéré pour améliorer les propriétés de sorption de CO₂ par CaO après des cycles répétés et une amélioration a été observée après 40 cycles, par rapport au déclin de la capacité de sorption de CaO seul ^[41]. L'addition de MgO inerte a également réduit le frittage du matériau sur les cycles de calcination/carbonatation ^[42-44], moyennant une perte d'énergie lors du chauffage de la partie inactive du matériau. La capacité de sorption de CO₂ a varié de manière significative en fonction de la teneur en MgO ajoutée au CaO et la présence de MgO a amélioré la capacité d'adsorption de CaO et la stabilité du matériau sur plusieurs cycles ^[42,43]. L'ajout d'agent stabilisant aux carbonates pour améliorer leur stabilité thermique a donc été largement étudié pour la sorption de CO₂. La

présence d'additifs inertes réduit la capacité de capture de CO₂ du CaO, mais contribue également à contrer la diminution de l'activité du CaO pur [36-47].

Le système SrCO₃/SrO (Eq. 5) a également été étudié comme sorbant de CO₂ et combiné avec un autre sorbant, l'apatite [48]. La calcination/carbonatation de SrCO₃ commercial sous CO₂ (50% dans Ar) à 1100°C et 1200°C a révélé une perte de régénération des matériaux. Le frittage du matériau à 1200°C a été mis en évidence par une analyse MEB. Le potentiel de SrCO₃/SrO pour les applications en TCES a également été testé récemment par Rhodes *et al.* (2015) [22]. Le frittage de SrO sur plusieurs étapes de carbonatation a été diminué avec l'utilisation de SrO (40% en masse) supporté par de la zircone stabilisée avec de l'yttrium, qui est resté stable sur une quinzaine de cycles sans perte de capacité de stockage d'énergie, stabilisée aux environs de 1400 ± 60 MJ.m⁻³.



En ce qui concerne BaCO₃/BaO (Eq. 6), la décomposition de BaCO₃ a été étudiée par TGA/DTA afin de comprendre le mécanisme et les cinétiques de réaction [21]. L'énergie d'activation pour la décomposition a été estimée à environ 305 (± 14) kJ.mol⁻¹. La formation d'une phase liquide a été mentionnée et décrite comme une réaction eutectique entre BaCO₃ et BaO à haute température [49-50].



L'objectif de cette étude est d'évaluer les performances des carbonates comme candidats potentiels pour le stockage thermochimique de l'énergie et d'améliorer leur stabilité sur plusieurs cycles de calcination/carbonatation avec l'addition de MgO en tant que support inerte et inhibiteur de frittage. CaCO₃, SrCO₃ et BaCO₃ ont été sélectionnés pour leur capacité de stockage d'énergie théorique élevée et température de réaction adaptée [11,13].

De ce fait, une étude thermodynamique et cinétique comparative des réactions de calcination et de carbonatation impliquant des poudres commerciales et synthétisées de CaCO₃, SrCO₃ et BaCO₃ a été réalisée pour une application en stockage thermochimique de l'énergie. Une étude expérimentale a été menée pour étudier la cinétique pour les réactions de décomposition et de carbonatation et pour déterminer l'enthalpie de réaction pour chaque carbonate. Bien que l'étape de calcination soit complète quel que soit le carbonate impliqué, la carbonatation partielle a été observée avec une perte de capacité de capture de CO₂ pendant le cyclage. L'effet de l'addition d'un agent stabilisant sur la stabilité thermique de ces trois carbonates a également été étudié. L'effet bénéfique de l'addition de MgO a été démontré et une amélioration notable des performances a été obtenue dans le cas de SrCO₃/SrO pendant les cycles successifs de stockage.

2.1. Systèmes à base de BaCO₃/BaO

Selon la thermodynamique, la conversion de BaCO₃ en BaO et CO₂ doit être complète à 1358°C pour une pression partielle de CO₂ de 0,2 atm (Fig. 4, chapitre 2). La perte/gain de masse théorique calculée pour la réaction réversible de BaCO₃/BaO est de 22,3% en masse. De la poudre de BaCO₃

commerciale a d'abord été chauffée à 1400°C sous atmosphère inerte (Ar) à 20°C/min (Fig. 11), afin de faciliter la calcination car une faible pression partielle en CO₂ réduit la température de calcination, selon la thermodynamique. La réaction de calcination a commencé à 1140°C et a atteint un taux de conversion total au palier de température à 1400°C. La température a ensuite été maintenue constante à 1400°C pendant 20 minutes puis ramenée à température ambiante à 20°C/min, tout en changeant le gaz à 20% de CO₂ dans Ar, afin de déterminer la température à laquelle commence la carbonatation.

L'introduction de CO₂ déclenche immédiatement la réaction de carbonatation à 1400°C. Bien que la calcination du matériau soit complète, la carbonatation est faible (~ 14,5%). Le principal problème est le frittage important du matériau pendant le chauffage ainsi que la fusion du mélange eutectique BaCO₃/BaO pendant la calcination [49-50]. Cette expérience de calcination/carbonatation avec de la poudre commerciale a démontré que la calcination de BaCO₃ est complète, mais le matériau peut difficilement retrouver sa masse perdue de CO₂ (Figure 11), ce qui le rend inadapté aux applications TCES. À la fin de l'expérience, le matériau est fondu et n'a pu être récupéré pour une analyse structurale.

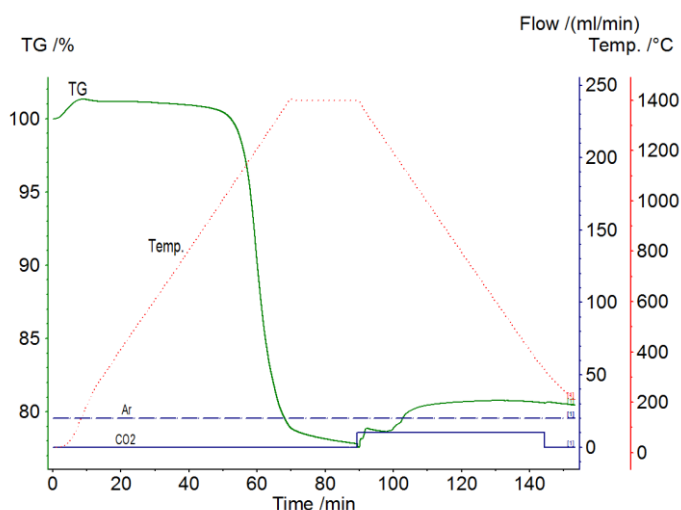


Figure 11. ATG de calcination/carbonatation de la poudre commerciale de BaCO₃.

Afin d'améliorer la stabilité du matériau [42-44], de la poudre commerciale de MgO a été ajoutée à BaCO₃ par mélange mécanique à une teneur moyenne de 44% en masse. L'étape de calcination est totale et commence avec un onset à 1107°C sous Ar (Fig. 12). La carbonatation commence à la température maximale du cycle, 1400°C, et s'arrête autour de 1100°C pour la première et la deuxième carbonatation. La carbonatation du matériau a donc été nettement améliorée par l'ajout de MgO, atteignant 88,7% pour le premier cycle (au lieu de ~ 14,5% sans MgO) et 73% pour le deuxième cycle. Dans la mesure où le taux de conversion pour la deuxième carbonatation est inférieur à celui du premier cycle, on peut s'attendre néanmoins à ce que la performance du matériau diminue davantage avec plus de cycles. La stabilité thermique de la poudre de BaCO₃ a également été améliorée, car le matériau n'a pas fondu. La calcination de BaCO₃ a également été étudiée sous une atmosphère de 20% O₂/Ar (Fig. 13) au lieu d'Ar, ce qui confirme que la température de réaction est pratiquement inchangée en présence d'O₂ et indique en outre que seule la présence de CO₂ affecte la température de calcination. Par conséquent, l'air pourrait être avantageusement utilisé dans un procédé à la place de gaz inerte pour abaisser la température de l'étape de calcination et pour effectuer des cycles isothermes de stockage avec un changement de la pression partielle de

CO₂. Le cycle avec variation de la pression/atmosphère (au lieu de la température) est une voie alternative pour procéder en conditions isothermes, éliminant ainsi les pertes de chaleur sensible associées au chauffage et au refroidissement des matériaux.

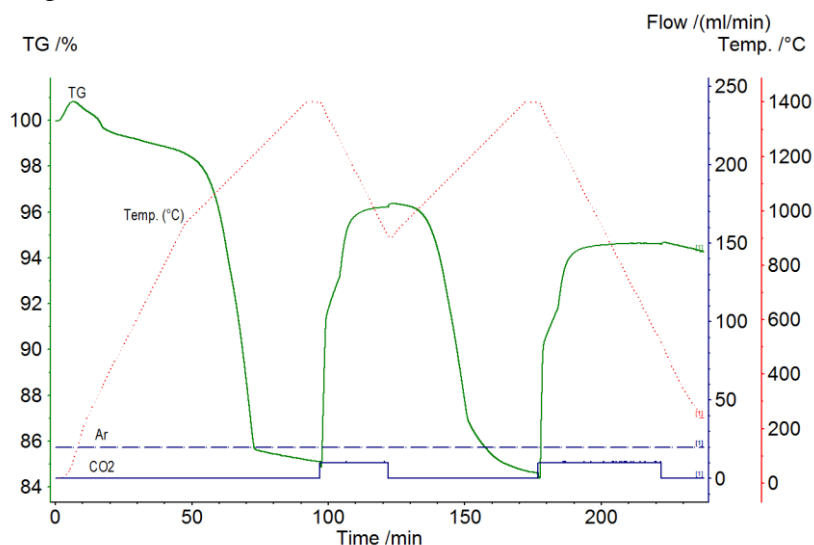


Figure 12. ATG de BaCO₃ commercial avec 44% en masse de MgO.

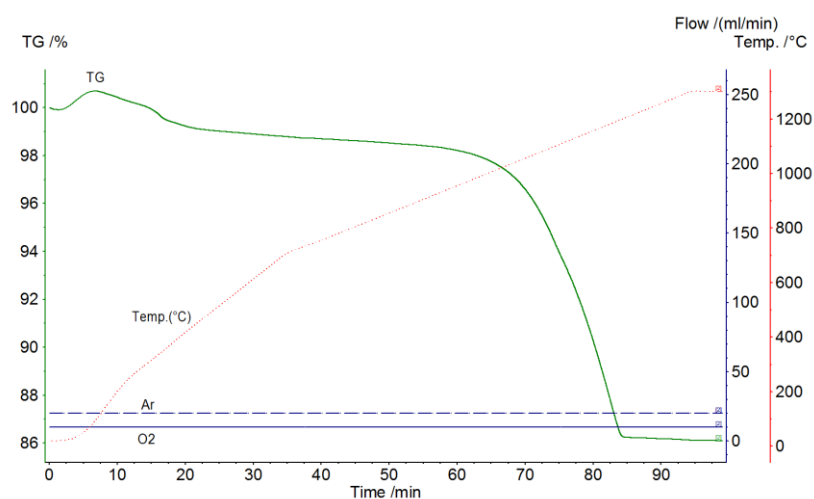


Figure 13. ATG de BaCO₃ commercial avec 44% en masse de MgO calciné sous 20% O₂ dans Ar.

Comme la calcination du carbonate présente son maximum cinétique à la température de 1203°C sous Ar, la stabilité au cours des cycles de BaCO₃ mélangé avec MgO a été étudiée avec des isothermes à 1300°C et 1200°C, en alternant entre Ar et Ar/CO₂ afin de calciner et de carbonater le matériau (cycle avec variation de pression partielle en CO₂). Le matériau a montré une meilleure stabilité à 1200°C (taux moyen de conversion pour la carbonatation à 84,8%, Fig. 15a) qu'à 1300°C (moyenne de 56%, Fig. 14), même si elle semble diminuer avec le nombre croissant de cycles. L'introduction/arrêt de CO₂ déclenche immédiatement la carbonatation/calcination. Une étude plus approfondie sur le mélange BaCO₃ et MgO a été effectuée en remplaçant le BaCO₃ commercial par de la poudre synthétisée de BaCO₃ contenant 30% en masse de MgO. Trois échantillons ont été préparés afin d'évaluer les performances des matériaux. Un échantillon a consisté en BaCO₃ synthétisé avec un mélange mécanique post-synthèse de MgO (Fig. 15b), tandis que le MgO a été

ajouté pendant la synthèse pour une dispersion améliorée pour les deux autres échantillons préparés avec différentes quantités d'agent porogène (Fig. 15c et d). Tous les cycles ont été menés dans les mêmes conditions avec une température maintenue constante à 1200°C et le gaz variant entre Ar pour l'étape de calcination et 20% de CO₂ dans Ar pour l'étape de carbonatation.

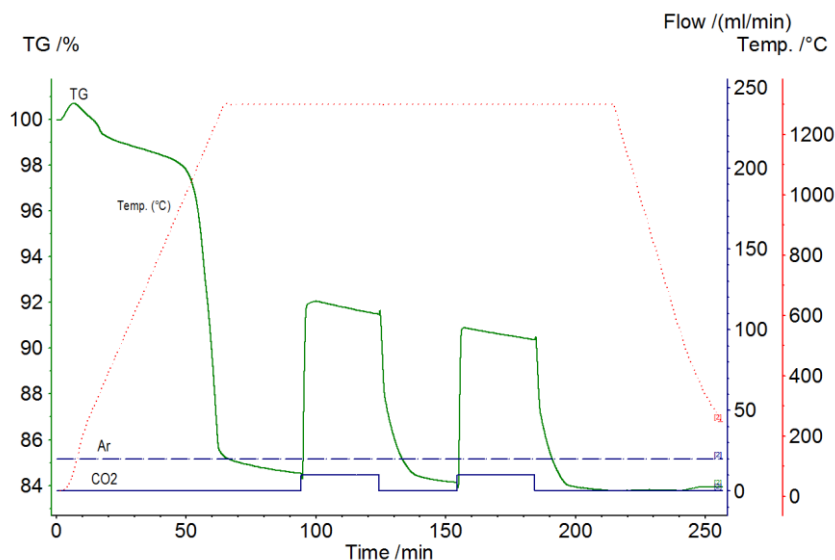


Figure 14. ATG de BaCO₃ commercial avec 44% en masse de MgO (isotherme à 1300°C).

La température moyenne d'onset mesurée pour le début de la première calcination de ces trois échantillons synthétiques, pendant le chauffage jusqu'à 1200°C sous Ar, est un peu plus faible (1058°C) que celle du mélange avec BaCO₃ commercial. Le BaCO₃ synthétisé a pu effectuer plusieurs cycles de calcination/carbonatation (Fig. 15b-d). Contrairement au BaCO₃ commercial (Fig. 15a), les matériaux synthétisés n'ont pas subi de calcination complète dans les mêmes conditions, ce qui suggère des limitations de diffusion dans le solide (Fig. 15b et c). D'autre part, les taux de carbonatation sont plus élevés que pour le BaCO₃ commercial (Fig. 16), tandis que la limitation de la diffusion pendant la carbonatation est de nouveau mise en évidence.

Tous les matériaux de BaCO₃ synthétisés et mélangés avec 30% en masse de MgO ont montré un taux de carbonatation plus élevé et moins de perte de capacité au cours des cycles, mais souffrent des effets du frittage. Sur la base de ces résultats, il est suggéré que les particules de BaCO₃ synthétiques avec des tailles plus petites (et des surfaces spécifiques plus élevées) que les commerciales suivaient une voie de frittage différente dans laquelle les mécanismes de densification jouaient un rôle plus prédominant. La carbonatation des particules n'est pas favorisée car le frittage génère une barrière physique supplémentaire à la diffusion du CO₂. La cinétique des réactions de calcination et de carbonatation est similaire dans la première étape de la réaction pour tous les matériaux étudiés, jusqu'à ce que les limites de diffusion apparaissent dans le cas des matériaux synthétisés.

L'enthalpie maximale de l'étape de carbonatation a été estimée par DSC aux alentours de 531 kJ/kg pour BaCO₃ commercial (exemple de mesure DSC présenté Fig. 17), tandis que l'enthalpie

théorique pour cette réaction est estimée à 836 kJ/kg^[11]. Cet écart peut résulter de la perte d'énergie causée par la fusion partielle du mélange eutectique^[21,49-51].

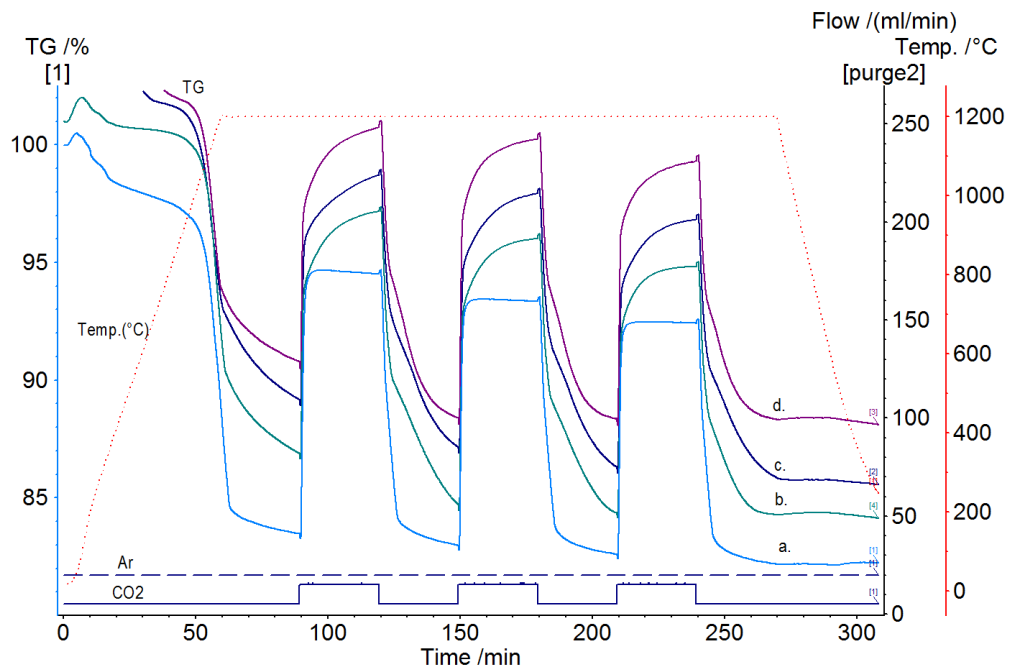


Figure 15. Comparaison de BaCO₃ commercial et synthétisé, mélangé avec MgO commercial. a. BaCO₃ commercial avec 44% en masse de MgO, b. BaCO₃ synthétisé mélangé mécaniquement avec 30% en masse de MgO, c. BaCO₃ synthétisé avec 30% en masse de MgO et faible porosité, d. BaCO₃ synthétisé avec 30% en masse de MgO et haute porosité. Programme de température: chauffage à 20°C/min sous Ar à 1200°C puis température maintenue constante à 1200°C et changement de gaz entre Ar et 20% CO₂/Ar pour la calcination/carbonatation et enfin température abaissée à température ambiante à 20°C/min sous Ar.

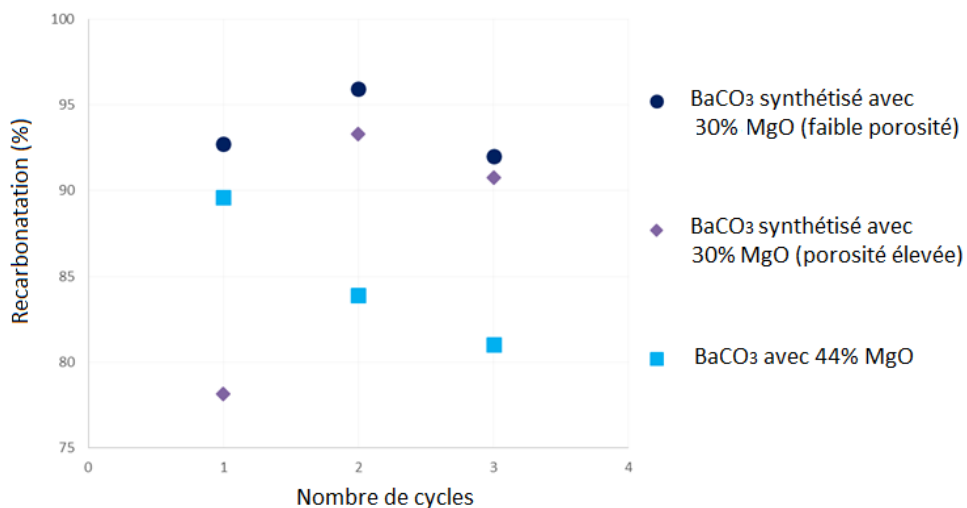


Figure 16. Comparaison des taux de conversion de la carbonatation pour les systèmes à base de BaCO₃.

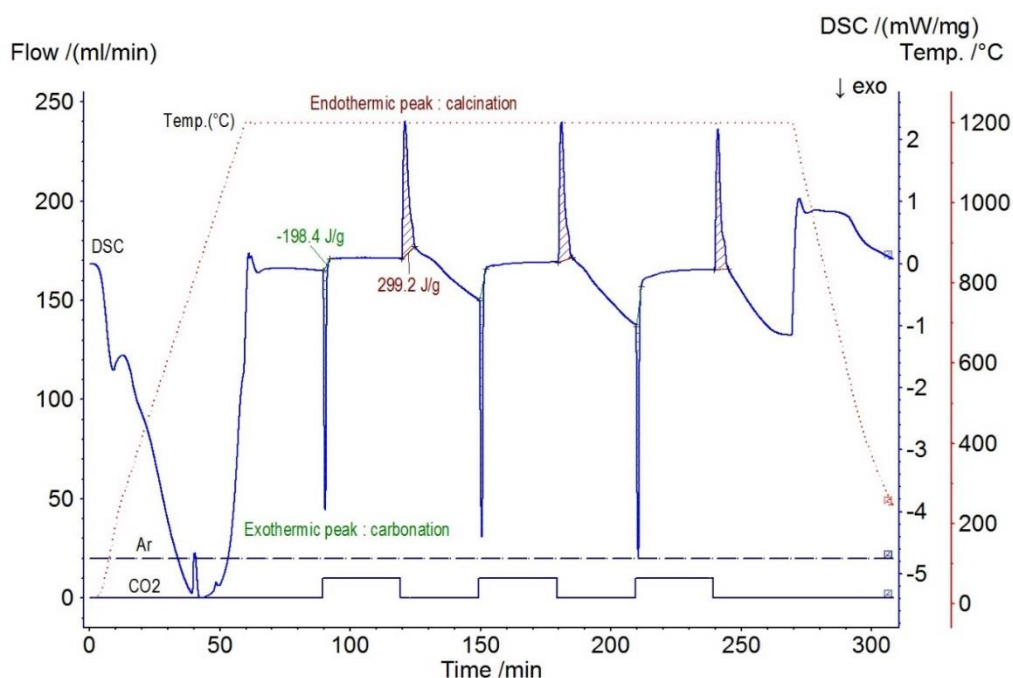


Figure 17. Exemple de courbe DSC obtenue pendant les cycles de calcination/carbonatation de BaCO_3 synthétisé, avec 30% en masse de MgO . Calcination sous argon, carbonatation sous 20% CO_2/Ar .

2.2. Systèmes à base de CaCO_3/CaO

Selon la thermodynamique, la température de transition de CaCO_3/CaO sous 20% de CO_2 est d'environ 782°C (Fig. 4, chapitre 2). La perte de masse maximale théorique de CO_2 calculée pour la calcination totale de CaCO_3 est de 43,9% en masse. Dans une atmosphère de 20% de CO_2 , la calcination a commencé à environ 807°C (onset : 858°C), à une vitesse de chauffage de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, ce qui correspond à la valeur théorique. Sous Ar, la calcination s'est produite à une température inférieure avec un début à 770°C à la même vitesse de chauffage. Toutes les étapes de calcination ont été totales, confirmé par la perte de masse de l'échantillon, mais l'étape de carbonatation a montré une conversion décroissante au cours des cycles (Fig. 18). Le système perd donc en stabilité sur plusieurs cycles et la température estimée expérimentalement la plus appropriée pour la carbonatation de CaO , sous 20% de CO_2 , est de 700°C . La possibilité de carbonater à plusieurs reprises du CaO a également été étudiée en effectuant des cycles de carbonatation/calcination avec de la poudre de CaO commercial (Fig. 19), mais des problèmes de désactivation similaires ont encore été observés indépendamment du réactif initial (CaCO_3 ou CaO). L'augmentation de la quantité de CO_2 pendant la carbonatation a légèrement amélioré la conversion de la réaction mais n'a pas entravé la désactivation du matériau (Fig. 20). Cela signifie que le transfert de matière externe du gaz réactif vers la surface des particules n'est pas l'étape limitante, alors que la diffusion interne est probablement le mécanisme limitant. En plus de la densification de la poudre et du grossissement des grains qui entravent le transfert de matière, la formation d'une couche de carbonate à la surface des particules crée une barrière physique supplémentaire pour la diffusion du CO_2 au cœur du matériau. Ceci est cohérent avec le fait que l'étape de calcination qui libère du CO_2 n'est pas affectée par des limitations de transfert de matière.

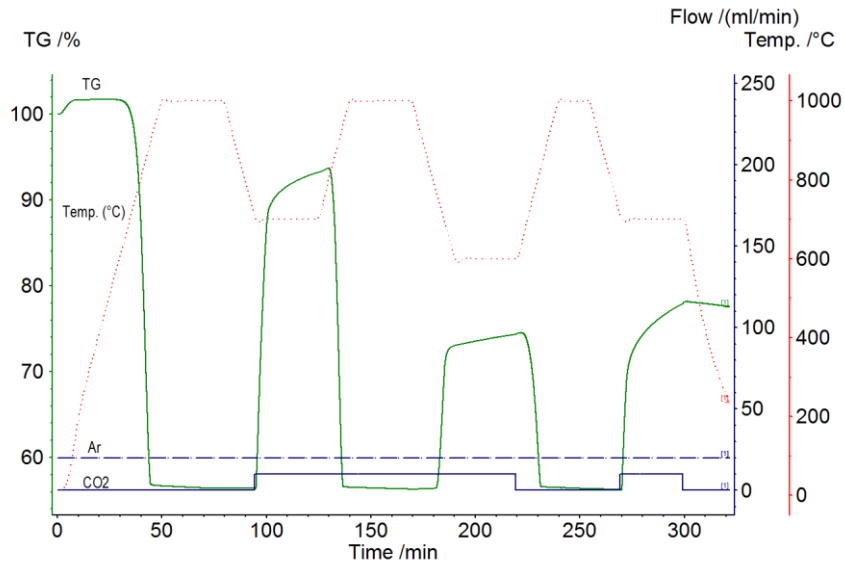


Figure 18. ATG de CaCO_3 commercial sous Ar et 20% CO_2/Ar .

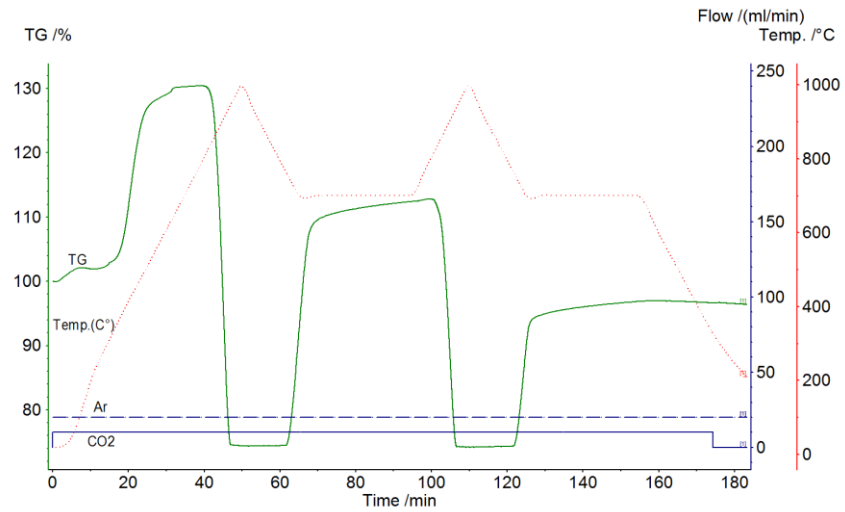


Figure 19. ATG des carbonation/calcination de CaO commercial sous 20% CO_2/Ar .

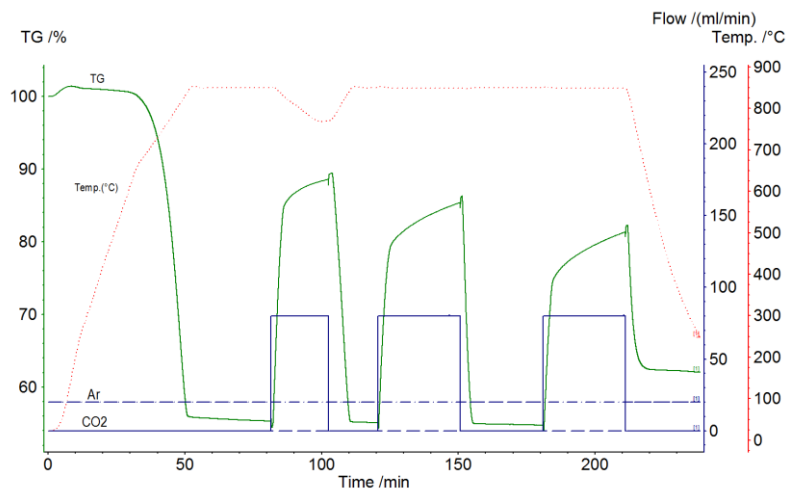


Figure 20. ATG de CaCO_3 commercial avec calcination sous Ar et carbonation sous 80% CO_2/Ar .

L'effet de l'addition de MgO à CaCO₃ afin de répondre au problème de désactivation a donc été étudié. Le CaCO₃ commercial mélangé avec 30 et 45% en masse de MgO a été soumis à des cycles entre 1000°C et 650°C (Fig. 21a, b). La stabilité de CaCO₃ a été améliorée par l'ajout de MgO, mais elle a toutefois diminué avec le nombre croissant de cycles (Fig. 22). Une quantité plus élevée de MgO (45% en masse) dans CaCO₃ n'a pas plus amélioré la conversion du carbonate.

La conversion a également diminué constamment, pour être à seulement 54% lors de la troisième carbonatation. La calcination sous 20% de CO₂ dans Ar à 20°C/min a commencé autour de 800°C pour CaCO₃ pur et CaCO₃ mélangé avec MgO, et s'est arrêté à 950°C pour CaCO₃ pur et à 900°C pour CaCO₃ mélangé avec MgO, ce qui montre l'amélioration de la vitesse de réaction. L'ajout de MgO à CaCO₃ a également légèrement amélioré la stabilité au cours des cycles du matériau, mais le mélange souffre toujours d'une perte de capacité importante sur quelques cycles de calcination/carbonatation. L'addition de MgO n'a pas affecté les températures de réaction (Tableau 4). L'enthalpie de réaction déterminée expérimentalement est de 1507 kJ/kg pour l'étape de calcination sous 20% de CO₂ dans Ar (Fig. 23), tandis que la valeur théorique de l'enthalpie de réaction est de 1657 kJ/kg [11].

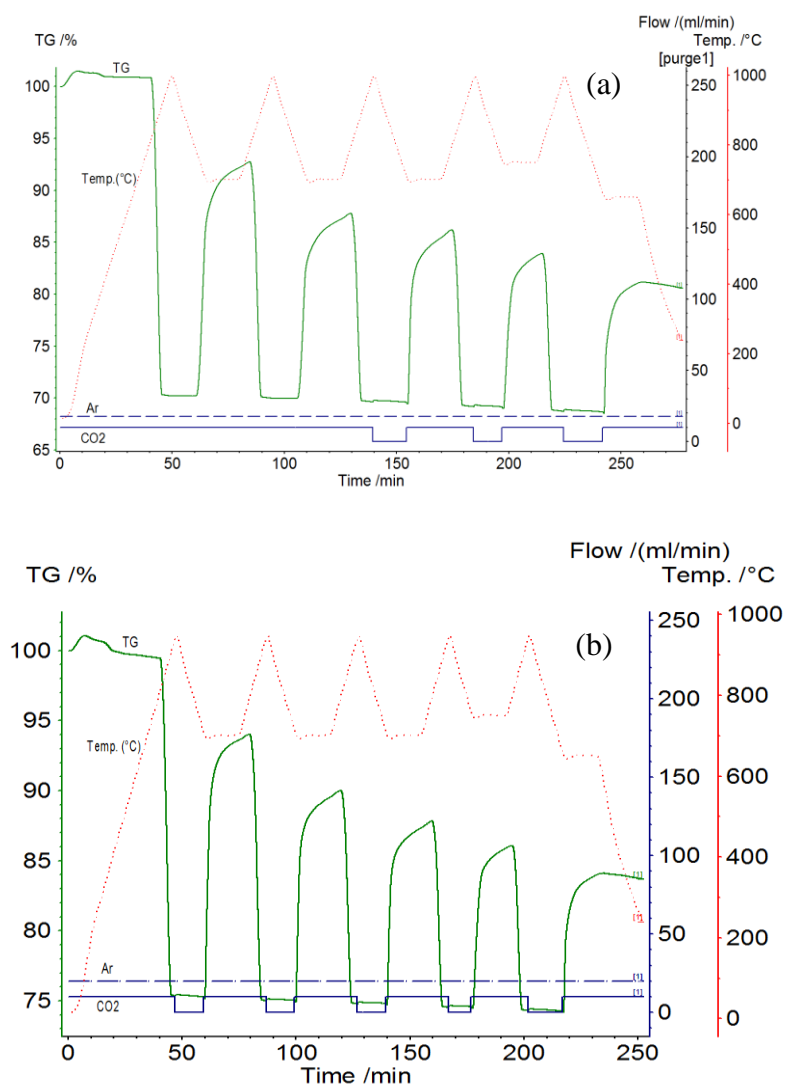


Figure 21. ATG des cycles de carbonatation/calcination de CaCO₃ mélangé avec (a) 30% en masse de MgO, (b) 45 % en masse de MgO.

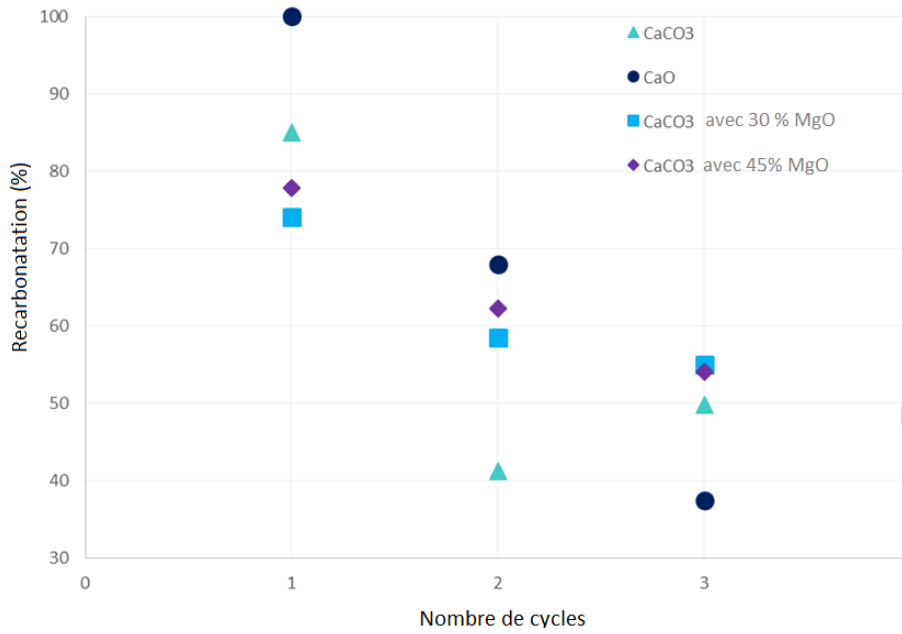


Figure 22. Comparaison des taux de conversion pour la carbonatation des matériaux à base de CaCO_3 .

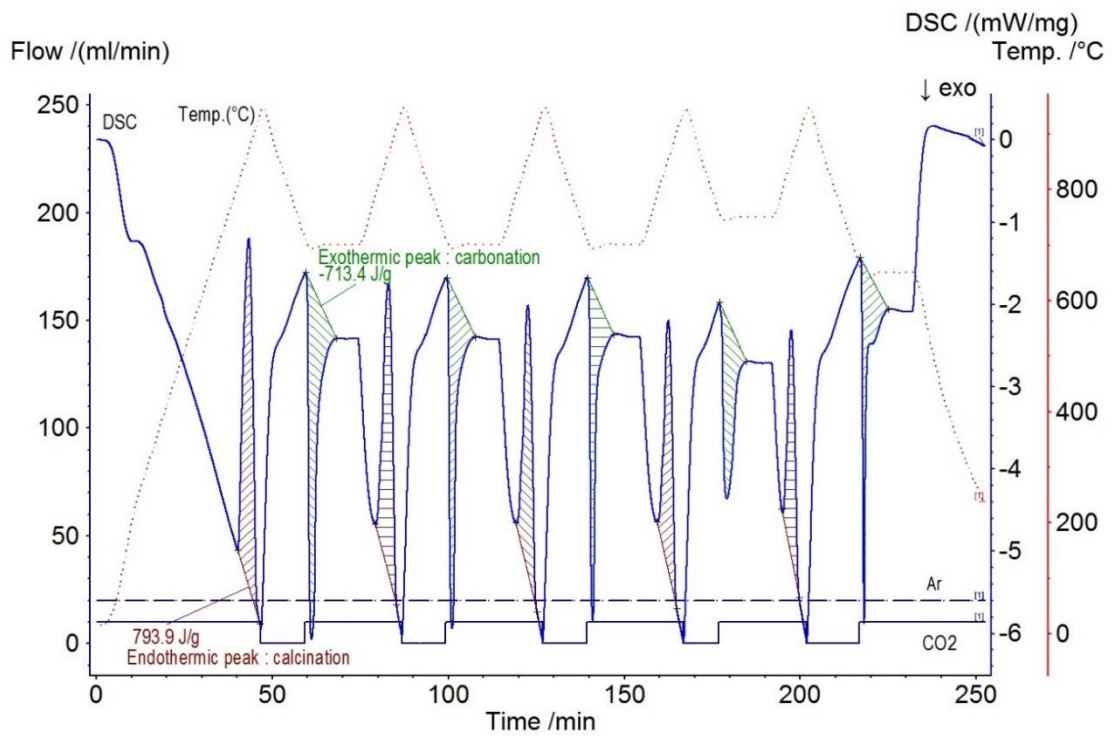


Figure 23. Exemple de courbe DSC obtenue lors de l'ATG de CaCO_3 commercial avec 45% en masse de MgO sous 20% CO_2/Ar .

2.3. Systèmes à base de SrCO₃/SrO

La température de transition estimée pour la calcination de SrCO₃ sous une pression partielle de CO₂ de 0,2 atm est de 1084°C (Fig. 4, chapitre 2). La perte de masse théorique maximale calculée pour la calcination totale de SrCO₃ est de 29,8% en masse. SrCO₃ commercial a montré des pertes de stabilité pendant les cycles de calcination/carbonatation entre 1200°C et 600°C (Fig. 24). Le taux de conversion pour la carbonatation sous 20% de CO₂ est d'environ 50% et la réaction commence aux alentours de 1138°C avec un onset à 1095°C. Le matériau est récupéré fritté après l'expérience, comme en témoigne la densification de la poudre dans le creuset, ce qui crée une barrière physique à la diffusion du CO₂ pendant l'étape de carbonatation. En revanche, l'étape de calcination n'est pas affectée par le frittage. Sur la base de ces résultats, SrCO₃ commercial a été chauffé à 1070°C sous Ar, puis maintenu à cette température (ce qui correspond à la température, déterminée expérimentalement, à laquelle le taux de carbonatation est maximal), tandis que l'atmosphère de gaz a été changée alternativement entre 100% Ar et 20% CO₂/Ar pendant 30 min afin de cycler le matériau (Fig. 25a).

Ce changement de pression partielle en CO₂ entraîne une calcination et carbonatation rapide du matériau, avec une forte perte/gain de masse lors du changement du gaz. La première étape de calcination est totale et le matériau récupère 98% de la masse théorique pendant la carbonatation dans 20% de CO₂. La calcination suivante à 1070°C dans Ar est également complète, mais la deuxième carbonatation dans 20% de CO₂ n'atteint que 37%. Le matériau n'a pas pu effectuer plus de cycles car la conversion est restée négligeable dans les étapes suivantes. Le matériau a souffert du frittage et a perdu une capacité de cyclage conséquente.

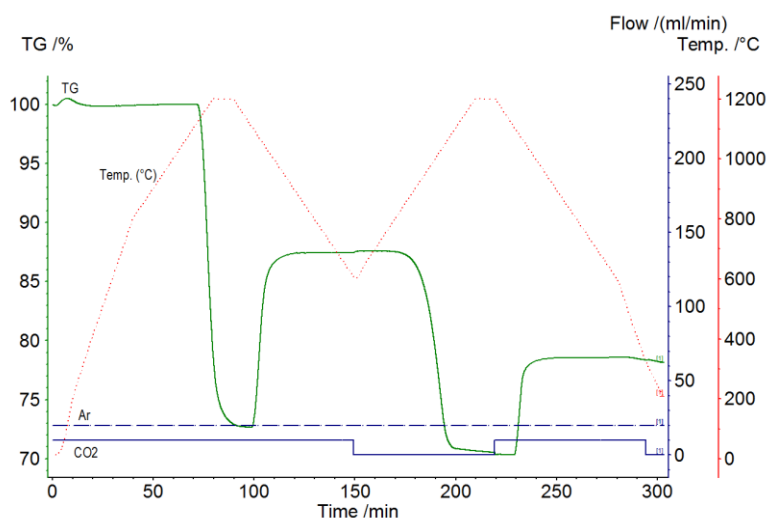


Figure 24. ATG de SrCO₃ commercial.

La croissance des grains entrave la réaction de carbonatation en raison de la limitation de transfert de matière. Étant donné que SrCO₃ n'est pas resté stable pendant plusieurs cycles de calcination/carbonatation, MgO a été ajouté afin de favoriser la stabilité cyclique et la durabilité du matériau (Fig. 25b-d). La poudre commerciale de SrCO₃ mélangé avec 20% en masse de MgO a été soumise au même programme ATG (Fig. 25b). La calcination commence avec un onset à environ 970°C sous Ar. Le matériau récupère 97,8% et 94,8% de sa masse perdue de CO₂ au cours

des deux premiers cycles, mais le matériau perd en capacité de capture de CO₂ sur plusieurs cycles et la conversion est de 75% pour le quatrième cycle.

La quantité de MgO dans l'échantillon n'était donc pas suffisante pour empêcher la désactivation du matériau. SrCO₃ synthétisé et mélangé avec 20% en masse de MgO pendant la synthèse, a été soumis à la même expérience ATG (Fig. 25c). La première calcination, sous Ar, présente un onset moyen à 944°C, et la calcination sous 20% de CO₂/Ar montre un onset moyen à 1140°C. Le matériau synthétisé démontre une meilleure stabilité que le produit commercial mélangé avec la même quantité de MgO, avec une carbonatation stable de 92,4% en moyenne sur plusieurs cycles. Cela signifie que la voie de synthèse basée sur un procédé d'imprégnation humide conduit à une dispersion plus efficace du MgO qui agit comme inhibiteur de frittage, par rapport à un mélange mécanique de poudres commerciales. Pour confirmer cette observation, les mêmes conditions de température et de composition de gaz que l'expérience précédente ont été appliquées avec SrCO₃ commercial mélangé avec 32% en masse de MgO (Fig. 25d).

Le matériau a été capable d'effectuer plusieurs cycles sans perte de conversion et a montré une réversibilité de réaction complète avec un taux de conversion moyen de 97,7% pour la carbonatation au cours de quatre cycles successifs. Le matériau a pu être récupéré sous forme poudre après l'expérience, ne présentant pas de frittage par rapport au cas de SrCO₃ sans addition de MgO. Par conséquent, l'addition de MgO (32% en masse) à SrCO₃ inhibe clairement le frittage et permet une cyclabilité complète du matériau sur quatre cycles (Fig. 26). Comme pour CaCO₃, les températures de transition sont légèrement abaissées par l'addition de MgO tout en restant très proches des températures de transition du SrCO₃ pur (Tableau 4). La présence de MgO n'affecte pas significativement la cinétique des étapes de calcination/carbonatation, car les vitesses de réaction sont très similaires indépendamment de la présence et de la teneur en MgO. L'enthalpie de réaction maximale mesurée est de 1080 J/g pour l'étape de calcination (Fig. 27) alors que la valeur théorique est de 1370 J/g [11].

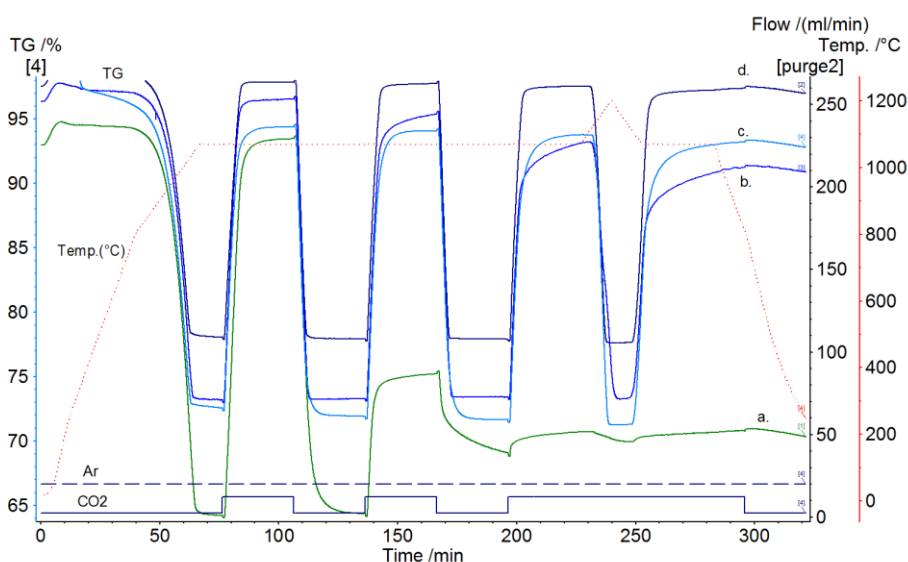


Figure 25. Comparaison des SrCO₃ commerciaux et synthétisés. a. SrCO₃ commercial, b. SrCO₃ commercial avec 20% en masse de MgO, c. SrCO₃ synthétisé avec 20% en masse de MgO, d. SrCO₃ commercial avec 32% en masse de MgO.

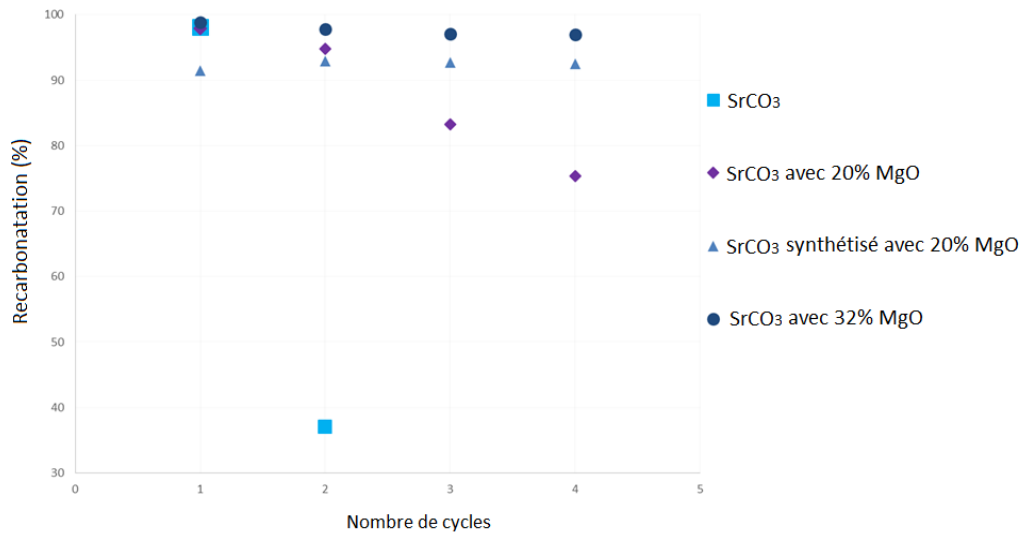


Figure 26. Comparaison du taux de conversion pour l'étape de carbonatation des échantillons à base de SrCO₃.

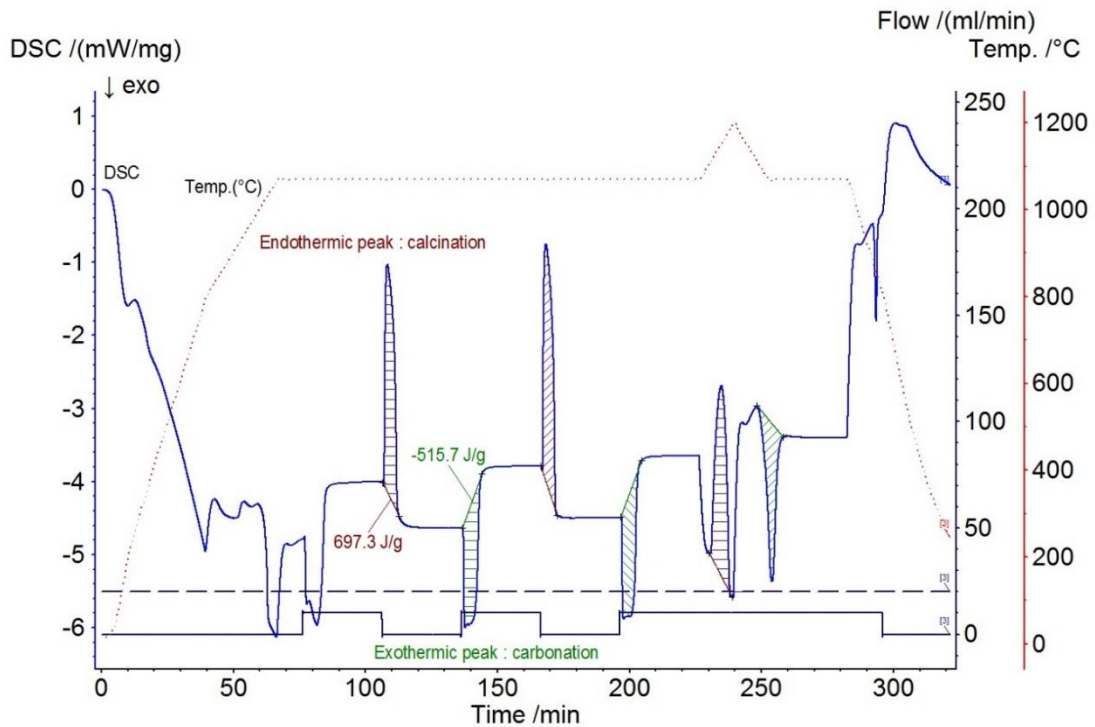


Figure 27. Exemple de courbe DSC obtenue pour la calcination/carbonatation de SrCO₃ commercial contenant 20% en masse de MgO sous 20% CO₂/Ar.

L'influence de p_{CO_2} a été étudiée en utilisant le mélange synthétisé de SrCO₃ et MgO (20% en masse) pour décrire son effet sur la température de transition. Les températures de calcination et de carbonatation augmentent significativement lors de l'augmentation de la pression partielle de CO₂ (Fig. 28). Par conséquent, plus la teneur en CO₂ est élevée, plus les températures de transition sont élevées, en accord avec la thermodynamique. Sur la base de ces données, l'enthalpie de réaction pour la calcination de SrCO₃ a été estimée en appliquant la relation Clausius-Clapeyron

(Fig. 29) en utilisant les températures d'onset expérimentales pour les différentes p_{CO_2} considérées (Fig. 28). L'enthalpie obtenue ($248 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est légèrement supérieure à la valeur théorique, ce qui confirme la fiabilité de la méthode.

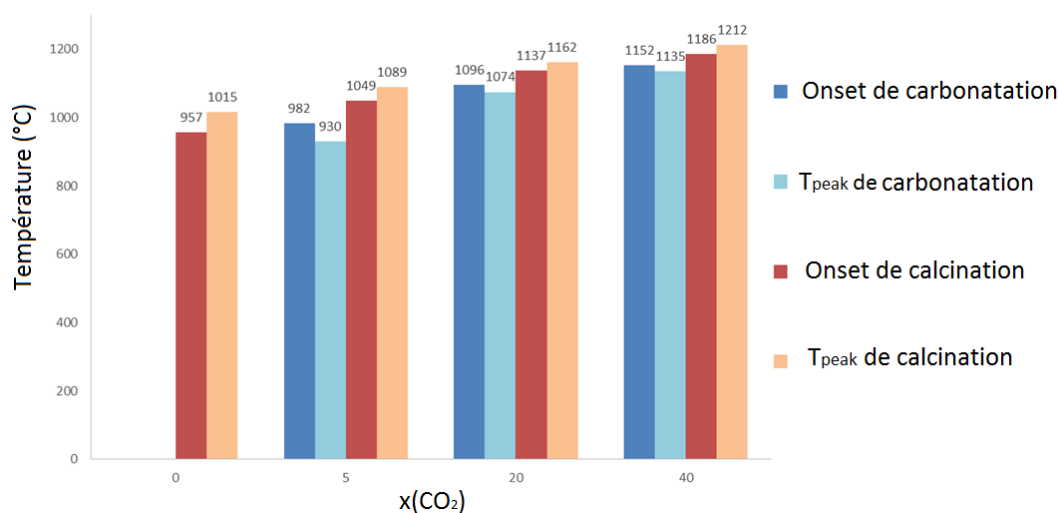


Figure 28. Influence de la concentration de CO₂ ($x(\text{CO}_2)$, %) sur les températures T_{peak} et T_{onset} pour la calcination et la carbonation de SrCO₃ avec 20% en masse de MgO.

L'équation de Clausius-Clapeyron a été utilisée pour relier la pression partielle d'équilibre et la température à l'enthalpie de changement de phase. L'expression peut être écrite comme suit :

$$\ln(p_{CO_2}) = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + c \quad (7)$$

où c est une constante, p_{CO_2} est la pression partielle de CO₂, ΔH^0 est l'enthalpie de réaction standard, R est la constante des gaz parfaits, et T est la température. La relation entre $\ln(p_{CO_2})$ et $1/T$ est linéaire, donc une régression linéaire peut être utilisée pour estimer l'enthalpie de la réaction (Fig. 29).

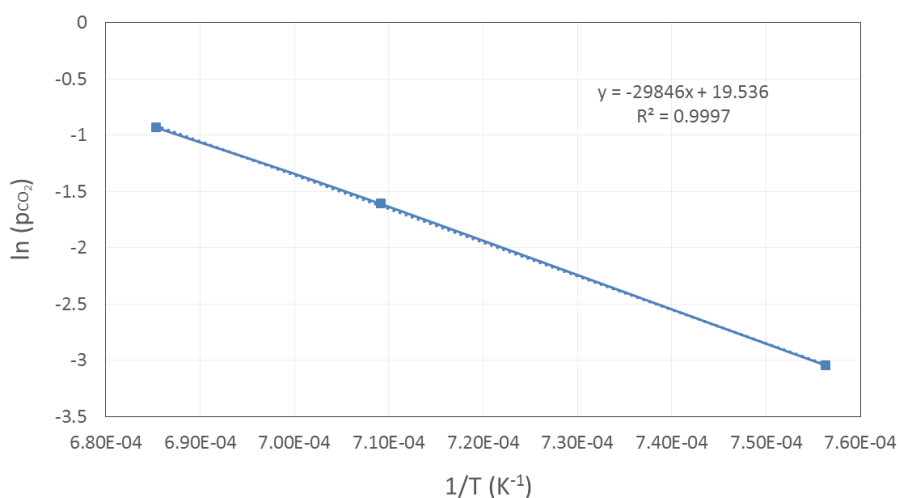


Figure 29. Détermination de l'enthalpie de réaction pour la calcination de SrCO₃ en utilisant la relation de Clausius-Clapeyron.

Le tableau 4 résume les valeurs moyennes des températures T_{onset} et T_{peak} pour la calcination et la carbonatation de $BaCO_3$, $CaCO_3$ et $SrCO_3$. Le tableau 5 donne l'enthalpie de réaction maximale mesurée par DSC et recalculée par rapport à la quantité de carbonate, pour chaque composition de MgO ajoutée à un carbonate.

Tableau 4. Températures de calcination-carbonatation de $BaCO_3$, $CaCO_3$ et $SrCO_3$.

Échantillon			Température de calcination			
<i>Carbonate</i>	<i>MgO (w%)</i>	<i>Origine</i>	<i>CO₂ (%)</i>	<i>Rampe de chauffe (°C/min)</i>	<i>T_{onset} (°C)</i>	<i>T_{peak} (°C)</i>
BaCO₃	0	Commercial	0	20	1140	1198
	30	Synthetisé (c)	0	20	1051	1136
	30	Synthetisé (d)	0	20	1063	1148
	30	Synth.+MgO (b)	0	20	1061	1150
	44	Commercial (a)	0	20	1070	1192
	44	Commercial (a)	0	10	1107	1203
	44	Commercial (a)	0 (20% O ₂)	10	1092	1181
CaCO₃	0	Commercial	20	20	858	901
	0	Commercial	0	20	770	801
	0	Commercial	0	10	753	803
	30	Synthétisé	20	20	808	827.5
	30	Commercial	20	20	835	860
	45	Commercial	20	20	834	857
SrCO₃	0	Commercial	20	10	1143	1176
	0	Commercial	0	10	959	1027
	30	Commercial	20	10	1132	1160
	30	Commercial	0	10	946	1014
	20	Commercial	20	10	1134	1155
	20	Commercial	0	10	970	1018
	20	Synthétisé	20	10	1140	1163
	20	Synthétisé	0	10	944	1012
	20	Synthétisé	5	10	1049	1089
	20	Synthétisé	20	10	1138	1169
20	Synthétisé	40	10	1186	1212	

<i>Carbonate</i>	Échantillon		Température de carbonatation			
	<i>MgO (w%)</i>	<i>Origine</i>	<i>CO₂ (%)</i>	<i>Rampe de chauffe (°C/min)</i>	<i>Onset (°C)</i>	<i>Tpeak (°C)</i>
CaCO₃	0	Commercial	20	20	736	707.5
	30	Commercial	20	10	760	721.5
	30	Synthétisé	20	20	765	733
SrCO₃	0	Commercial	20	10	1094.5	1074.5
	30	Commercial	20	10	1094	1071
	20	Commercial	20	10	1096	1074
	20	Synthétisé	20	10	1095.5	1073
	20	Synthétisé	5	10	982	930
	20	Synthétisé	20	10	1096	1075
	20	Synthétisé	40	10	1152	1135

Tableau 5. Valeurs maximales d'enthalpie de réaction mesurées pour BaCO₃, CaCO₃ et SrCO₃.

<i>Carbonate</i>	<i>MgO (w%)</i>	<i>Enthalpie de réaction (kJ.kg⁻¹)</i>
BaCO₃	0	278
	30	524
	44	478
CaCO₃	0	1494
	30	1302
	45	1452
SrCO₃	0	926
	20	956
	30	1080

2.4. Caractérisation des matériaux

Les analyses DRX de BaCO_3 , CaCO_3 et SrCO_3 , mélangés mécaniquement avec MgO (44%, 45% et 32% en masse respectivement), avant et après ATG sont présentées sur les figures 30 et 31. Les matériaux synthétisés contiennent un mélange des phases distinctes de carbonate et de MgO (Fig. 30). Ces matériaux ont été récupérés après les cycles de calcination/carbonatation. La dernière étape de refroidissement a été effectuée sous CO_2 afin de récupérer la poudre carbonatée. Les poudres peuvent être identifiées comme BaCO_3 , CaCO_3 et SrCO_3 (Fig. 31) avec MgO . L'absence de migration des cations entre les deux phases à haute température et l'absence de formation d'une phase mixte ont ainsi été vérifiées. Ainsi, MgO est resté chimiquement inerte pendant le processus et la stabilité structurale des carbonates est maintenue. En outre, les oxydes correspondants de BaCO_3 et CaCO_3 (BaO et CaO) sont également visibles. La présence d'oxydes dans les poudres carbonatées confirme que les matériaux n'ont pas pu récupérer la totalité du CO_2 pendant l'étape de carbonatation, en raison du frittage observé. En ce qui concerne SrCO_3 mélangé avec MgO , l'identification de phase après ATG confirme la présence de seulement SrCO_3 et MgO sans SrO restant, ce qui est cohérent avec la carbonatation totale du matériau observée. Les analyses DRX ont confirmé la stabilité cristalline du mélange sans interaction de phase entre MgO et les carbonates.

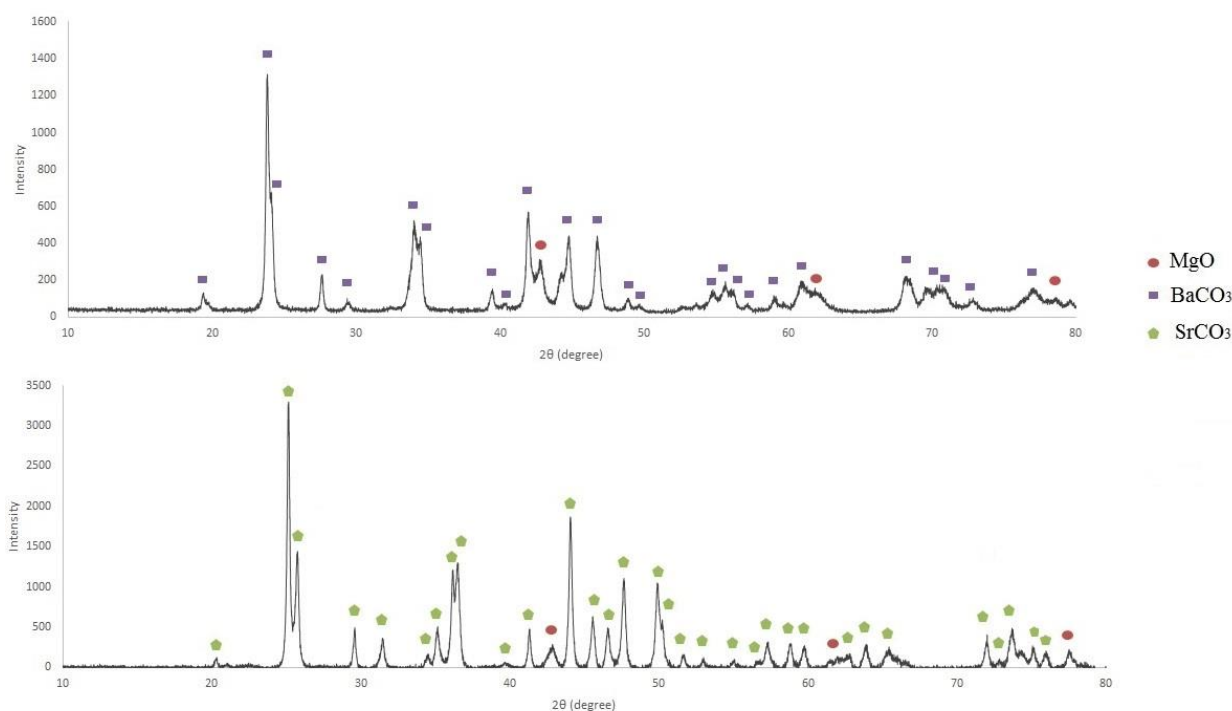


Figure 30. Analyses DRX de BaCO_3 et SrCO_3 synthétisés avec MgO . (JCPDS card number: 071-2394; 074-1491; 70-9183)

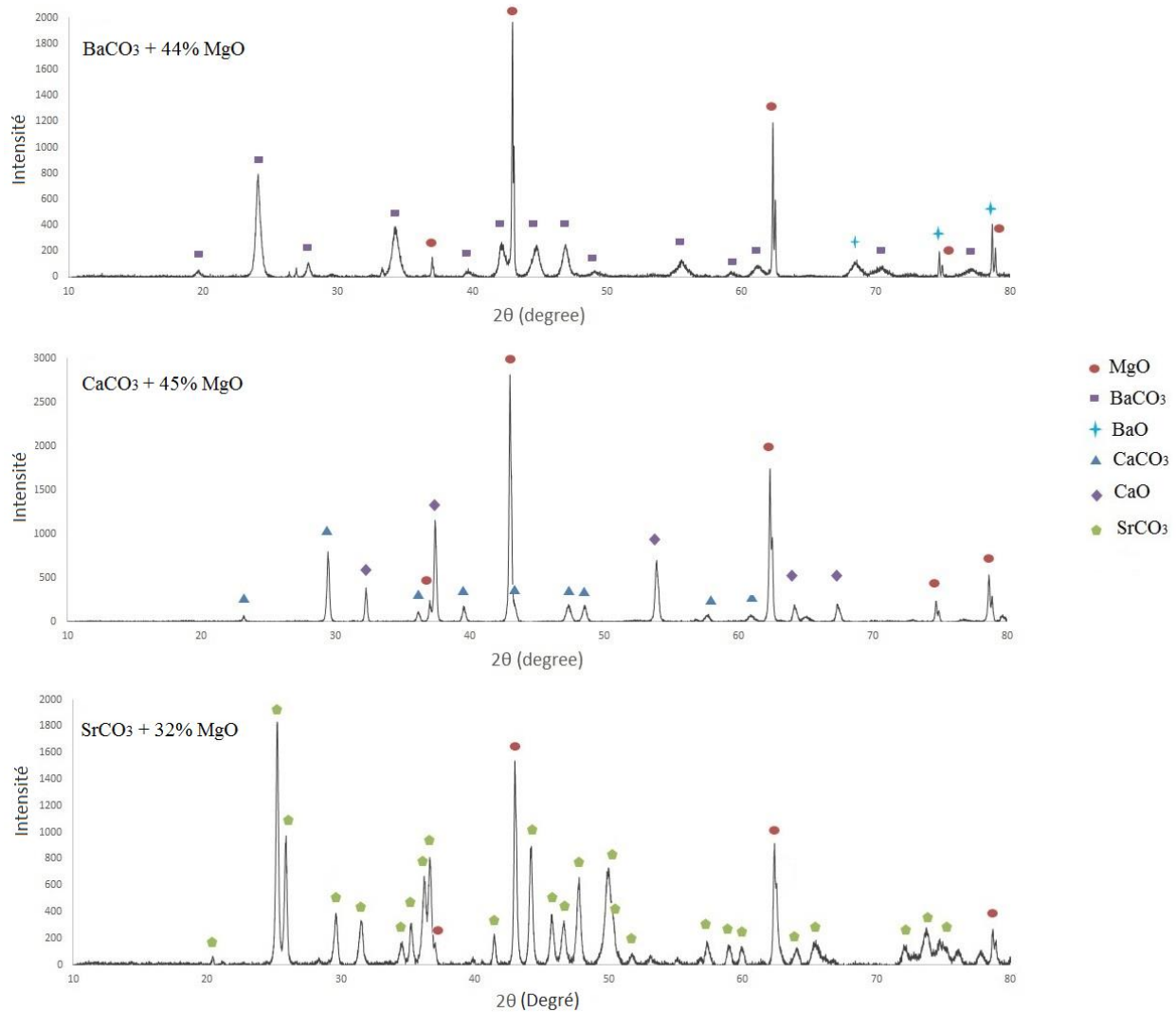


Figure 31. Analyse DRX de BaCO₃ avec 44% MgO après ATG, CaCO₃ avec 45% MgO après ATG, SrCO₃ avec 32% MgO après ATG.

Des analyses MEB ont été effectuées sur BaCO₃ et SrCO₃, chacun étant mélangé avec MgO (Fig. 32-33). Le frittage de BaCO₃ après trois cycles de calcination/carbonatation peut être observé avec l'agglomération de particules BaCO₃ dénotant la densification et le grossissement des grains (Fig. 32). La croissance des grains due au cycle thermique à haute température a généré des barrières physiques gênant la diffusion du CO₂ et entraînant une baisse du taux de carbonatation. De tels changements morphologiques provoqués par le frittage ont entraîné une diminution de la surface spécifique, car le phénomène de frittage réduit la surface réactive disponible, ce qui entrave la réaction solide/gaz. L'étape de carbonatation peut également être entravée par la formation d'une couche croissante de carbonate en surface. Le mélange de BaCO₃ et MgO commerciaux est plus sujet au frittage que le mélange de BaCO₃ synthétisé avec du MgO ajouté pendant la synthèse. Ce résultat peut être dû à la fois à la différence de taille des particules obtenues avec la synthèse et à une dispersion plus homogène de MgO lors de la synthèse.

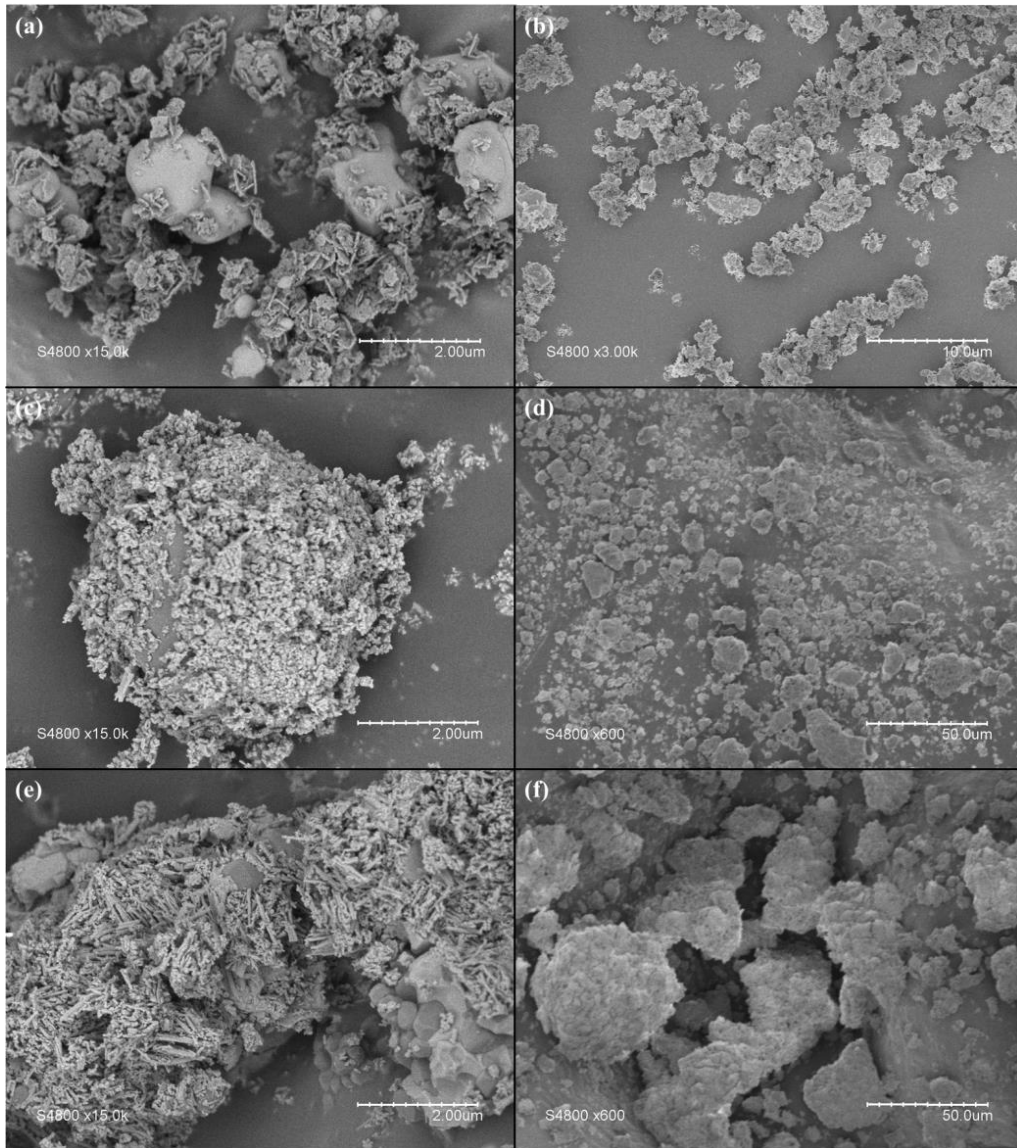


Figure 32. Images MEB de **a et b** BaCO₃/MgO synthétisé avant ATG, **c et d** BaCO₃/MgO synthétisé après ATG, **e et f.** BaCO₃/MgO commerciaux après ATG.

Contrairement à BaCO₃, la morphologie de SrCO₃ semble être moins affectée par les cycles répétés de calcination/carbonatation (Fig. 33). Le recouvrement de grosses particules de SrCO₃ par des petites particules de MgO (taille ~120 nm) est observé. L'addition de MgO aide à stabiliser la structure et à inhiber le frittage, ce qui est donc bénéfique pour améliorer la stabilité au cours des cycles, en particulier dans le cas de SrCO₃.

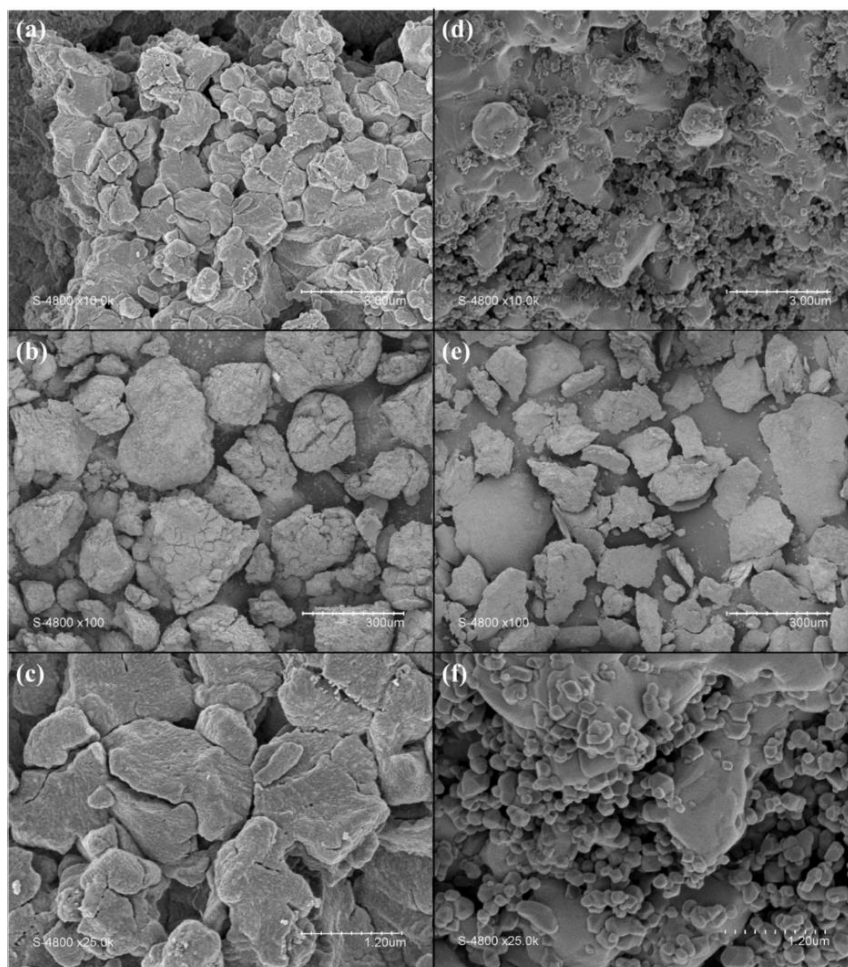


Figure 33. Images MEB de **a, b et c.** SrCO₃ commercial avant ATG, **d, e et f.** SrCO₃/MgO commercial après ATG.

2.5. Analyse cinétique des réactions de calcination

Une analyse cinétique a été effectuée pour l'étape de calcination en conditions non isothermes, pour les carbonates étudiés, en utilisant une analyse de type master plot pour des réactions solide/gaz [52]. L'expression de la cinétique de réaction de décomposition solide-gaz est définie suivant :

$$d\alpha/dt = k.f(\alpha) \quad (8)$$

Où k est la constante de vitesse de la réaction dépendant de la température et α est le taux de conversion. Le taux de conversion α a été déterminé comme suit :

$$\alpha = (m_0 - m_t)/(m_0 - m_f) \quad (9)$$

où m_0 est la masse avant la calcination, m_t est la masse à l'instant t et m_f est la masse finale à la fin de l'étape de calcination.

La fonction $f(\alpha)=(1-\alpha)^{2/3}$ a été identifiée à l'aide de la méthode master plot pour un mécanisme de réaction contrôlé à l'interface [52], correspondant à un taux constant de rétraction radiale de

particules sphériques. Ceci est approprié pour les réactions où la dissociation se produit uniquement à la surface de la particule lorsque la particule se rétrécit, et la vitesse de dissociation est contrôlée par la température de surface et les propriétés chimiques, comme dans un modèle à cœur rétrécissant. L'énergie d'activation a été obtenue par régression linéaire à partir de l'expression de la vitesse de la réaction, où la constante de vitesse de réaction k est supposée suivre l'expression d'Arrhenius ($k=k_0.\exp(-E_a/RT)$).

Afin de déterminer les énergies d'activation, un réarrangement de l'équation du modèle a été effectué :

$$\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)] = \ln(k^*) - (E_a/R).(1/T-1/T_0) \quad (10)$$

$$\text{avec } k^* = k_0.\exp(-E_a/RT_0)$$

De ce fait, la représentation de $\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$ en fonction de $(1/T-1/T_0)$ permet d'obtenir E_a . Les énergies d'activation obtenues sont de 296,9 kJ.mol⁻¹, 187,9 kJ.mol⁻¹ et 149,3 kJ.mol⁻¹ pour BaCO₃, CaCO₃ et SrCO₃, respectivement (Fig. 34-36).

Les énergies d'activation de la décomposition de BaCO₃, CaCO₃ et SrCO₃ ont été calculées par Koga *et al.* (1988) [16] en utilisant la méthode de Coat & Redfern, avec $f(\alpha)$ étant R_3 pour BaCO₃, $R_{1.8}$ pour CaCO₃ et $R_{1.2}$ pour SrCO₃. Ils ont ainsi obtenu des énergies d'activation de 265 kJ.mol⁻¹, 195 kJ.mol⁻¹ et 222 kJ.mol⁻¹ pour BaCO₃, CaCO₃ et SrCO₃ respectivement. Maitra *et al.* (2008) [19] ont déterminé des énergies d'activation de 293 kJ.mol⁻¹, 190 kJ.mol⁻¹ et 238 kJ.mol⁻¹ pour la décomposition de BaCO₃, CaCO₃ et SrCO₃, respectivement. Arvanitidis *et al.* (1996) [21] ont obtenu une énergie d'activation de 305 kJ.mol⁻¹ pour la décomposition de BaCO₃, qui est également en accord avec l'énergie d'activation obtenue de cette étude. En ce qui concerne l'effet de l'addition de MgO, une amélioration de la stabilité au cours des cycles a été obtenue dans tous les cas pour SrCO₃ stabilisé par MgO, alors que la cinétique de réaction demeure inchangée.

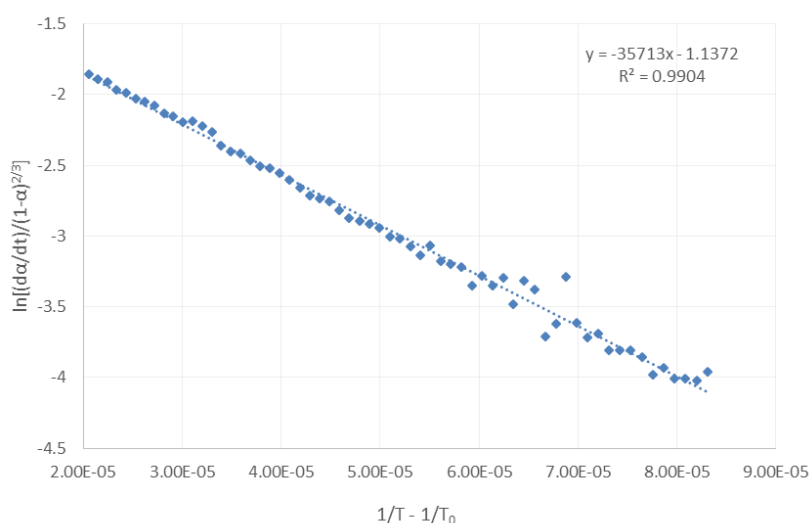


Figure 34. Représentation de $\ln \frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)^{2/3}}$ vs. $\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}$ pour la décomposition non-isotherme de BaCO₃.

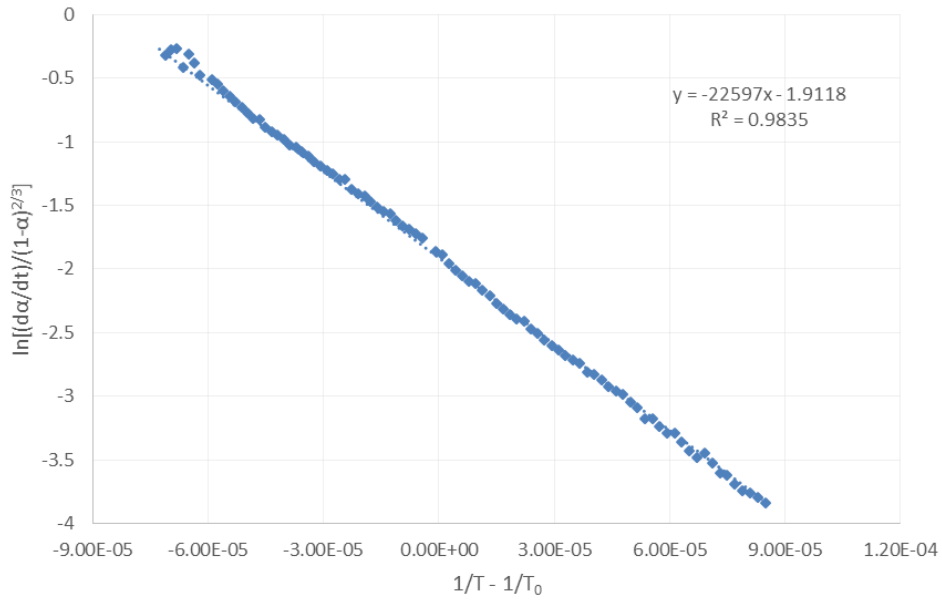


Figure 35. Représentation de $\ln \frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)^{2/3}}$ vs. $\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}$ pour la décomposition non-isotherme de CaCO_3 .

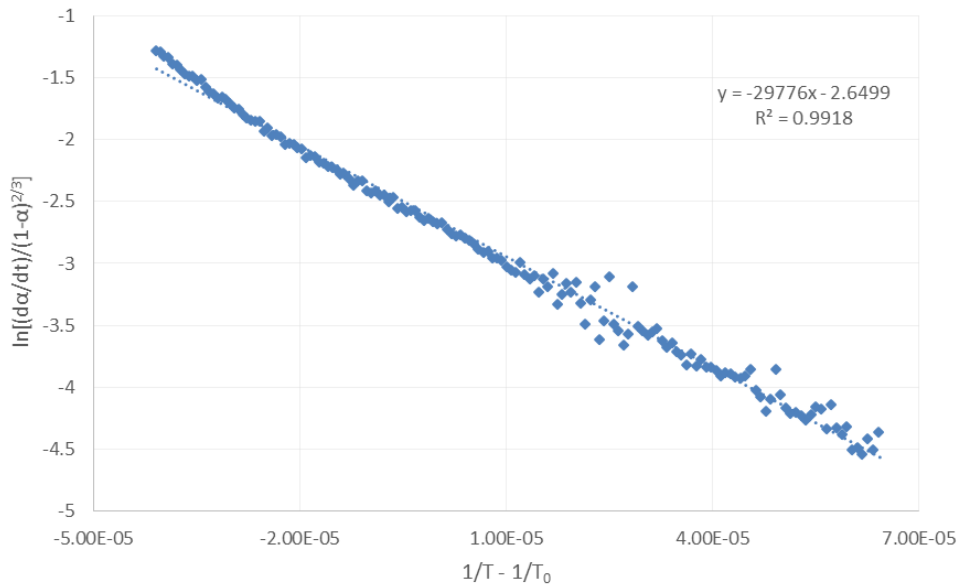


Figure 36. Représentation de $\ln \frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)^{2/3}}$ vs. $\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}$ pour la décomposition non-isotherme de SrCO_3 .

2.6. Conclusion

Les réactions de calcination/carbonatation des carbonates à base de Ca, Sr et Ba ont été étudiées pour des applications en stockage thermo-chimique de l'énergie. La réversibilité des réactions a été principalement affectée par un problème de frittage lors de l'utilisation de carbonates commerciaux pour les cycles de stockage d'énergie. Cela a principalement influencé la réaction de carbonatation, dans laquelle la diffusion de CO_2 a été entravée par la densification des particules, alors que la calcination n'a pas été affectée par les limitations de transfert de matière. La diffusion de CO_2 à travers la couche de carbonate se formant en surface des particules peut aussi limiter la carbonatation. Cependant, CaCO_3 et SrCO_3 semblent être des candidats intéressants pour le stockage de l'énergie, car une haute densité d'énergie gravimétrique a été mesurée, même si l'enthalpie de réaction théorique n'est pas atteinte, en partie en raison de l'absence de conversion totale. En revanche, un problème de fusion du mélange BaCO_3/BaO a été mis en évidence pendant la calcination lors de l'étude de BaCO_3 , ce qui est problématique pour obtenir des réactions réversibles. Des calculs thermodynamiques ont été effectués pour déterminer les températures de calcination des carbonates sous 20% de CO_2/Ar , en accord avec les résultats expérimentaux: 782°C est la température théorique pour la calcination du CaCO_3 et la température de 807°C a été mesurée pour le début de la réaction, 1084°C pour la calcination de SrCO_3 par rapport à 1117°C mesuré. Les cycles avec changement de pression partielle de CO_2 ont également été démontrés comme une voie possible pour le stockage de la chaleur au moyen de cycles isothermes, éliminant ainsi les pertes de chaleur sensibles associées au chauffage et au refroidissement des matériaux pendant un cycle avec variation de température. Le passage d'une atmosphère composée d'air pour déclencher la calcination et de CO_2 pour déclencher la carbonatation pourrait être utilisé de façon avantageuse pour la charge et la décharge thermique dans un processus de stockage solaire. Enfin, l'addition de MgO a clairement amélioré la stabilité cyclique des carbonates, mais dans le cas de BaCO_3 et CaCO_3 , les matériaux ont continué à perdre en capacité de carbonatation au cours de plusieurs cycles successifs. À l'inverse, l'addition de MgO à SrCO_3 a permis au matériau d'effectuer des cycles complets de calcination/carbonatation sans perte de performance significative. La présence de MgO n'a pas modifié les cinétiques de réaction mais a amélioré la cyclabilité. L'addition de MgO peut ainsi être utilisée pour stabiliser la structure et inhiber le frittage pendant les cycles de stockage thermo-chimique de l'énergie à base de SrCO_3/SrO .

3. Références

- [1] André L., Abanades S. *Evaluation and performances comparison of calcium, strontium and barium carbonates during calcination/carbonation reactions for solar thermochemical energy storage*. J. Energy Storage. **13** (2017), p.193-205.
- [2] Fujii I, Tsuchiya K, Higano M, Yamada J. *Studies of an energy storage system by use of the reversible chemical reaction: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2$* . Solar Energy **34** (1985), p.367-377.
- [3] Murthy M.S., Raghavendrchar P, Sriram S. *Thermal decomposition of doped calcium hydroxide for chemical energy storage*. Solar Energy. **36(1)** (1986), p.53-62.
- [4] Pardo P, Anxionnaz-Minvielle Z, Rougé S, Cognet P, Cabassud M. *$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ reversible reaction in a fluidized bed reactor for thermochemical heat storage*. Solar Energy. **107** (2014), p.605-616.
- [5] Sakellariou K.G, Karagiannakis G., Criado Y.A., Konstandopoulos A.G., *Calcium oxide based materials for thermochemical heat storage in concentrated solar power plants*. Solar Energy. **122** (2015), p.215-230.
- [6] Yan J., Zhao C.Y. *First-principle study of $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ thermochemical energy storage system by Li or Mg cation doping*. Chem. Eng. Sci. **117** (2014), p.293-300.
- [7] Shkatulov A., Aristov Y. *Modification of magnesium and calcium hydroxides with salts: An efficient way to advanced materials for storage of middle-temperature heat*. Energy **85** (2015), p.667-676.
- [8] Schaube F., Koch L., Müller-Steinhagen H. *A thermodynamic and kinetic study of the de- and rehydration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at high H_2O partial pressure for thermos-chemical heat storage*. Thermochemica Acta. **538** (2012), p.9-20.
- [9] Schmidt M., Szczukowski C., Roßkopf C., Linder M. *Experimental results of a 10 kW high temperature thermochemical storage reactor based on calcium hydroxide*. Applied Thermal Eng. **62** (2014), p.553-559.
- [10] Wentworth W.E., Chen E. *Simple thermal decomposition reactions for storage of solar thermal energy*. Solar Energy. **18** (1976), p.205-214.
- [11] André L., Abanades S., Flamant G. *Screening of thermochemical systems based on solid-gas reversible reactions for high temperature solar thermal energy storage*. Renew.&Sus. Energy Rev. **64** (2016), p.703-715.
- [12] Alva G., Liu L., Huang X., Fang G. *Thermal energy storage materials and systems for solar energy applications*. Renew&Sus. Energy Rev. **68** (2017), p.693-706.
- [13] Yan T., Wang R.Z., Li T.X., Wang L.W., Fred I.T. *Review of promising candidate reactions for chemical heat storage*. Renew.&Sus. Energy Rev. **43** (2015) 13-31.
- [14] Duan Y., Luebke D., Pennline H. *Efficient theoretical screening of solid sorbents for CO_2 capture applications*. International J. of Clean Coal and Energy. **1** (2012), p.1-11.
- [15] Sawada Y., Yamaguchi J., Sakurai O., Uematsu K., Mizutani N., Kato M. *Thermal decomposition of basic magnesium carbonates under high-pressure gas atmospheres*. Thermochemica Acta. **32** (1979), p.277-291.
- [16] Koga N., Tanaka H. *Kinetics of thermal decomposition of MCO_3 to MO ($M=\text{Ca}$, Sr and Ba)*. J. of Thermal Analysis. **34** (1988), p.177-188.
- [17] L'vov B.V., Ugolkov V.L., *Peculiarities of CaCO_3 , SrCO_3 and BaCO_3 decomposition in CO_2 as a proof of their primary dissociative evaporation*. Thermochemica Acta. **410** (2004), p.47-55.

- [18] L'vov B.V., Ugolkov V.L. *Kinetics of free-surface decomposition of magnesium, strontium and barium carbonates analyzed thermogravimetrically by the third-law method*. *Thermochimica Acta*. **409** (2004), p.13-18.
- [19] Maitra S., Chakrabarty N., Pramanik J. *Decomposition kinetics of alkaline earth carbonates by integral approximation method*. *Cerâmica*. **54** (2008), p.268-272.
- [20] Feng B., An H., Tan E. *Screening of CO₂ adsorbing materials for zero emission power generation systems*. *Energy Fuels*. **21** (2007), p.426-434.
- [21] Arvanitidis I., Sichen D., Seetharman S. *A study of the thermal decomposition of BaCO₃*. *Metallurgical and materials transactions B*. **27B** (1996), p.409-416.
- [22] Rhodes N.R., Barde A., Randhir K., Li L., Hahn D.W., Mei R., Klausner J.F., AuYeung N. *Solar thermochemical energy storage through carbonation cycles of SrCO₃/SrO supported on SrZrO₃*. *ChemSusChem*. **8** (2015), p.3793-3798.
- [23] Qin C., Liu W., An H., Yin J., Feng B. *Fabrication of CaO-based sorbents for CO₂ capture by a mixing method*. *Environ. Sci. Technol.* **46** (2012), p.1932-1939.
- [24] Manovic V., Anthony E.J. *Lime-based sorbents for high-temperature CO₂ capture – A review of sorbent modification methods*. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. **7** (2010), p.3129-3140.
- [25] Santos E.T., Chambel A.J.S., Fernandes A., Soares Dias A.P., Pinheiro C.I.C., Ribeiro M.F. *Investigation of a stable synthetic sol-gel CaO sorbent for CO₂ capture*. *Fuel*. **94** (2012), p.624-628.
- [26] Liu W., Feng B., Wu Y., Wang G., Barry J., Da Costa J.C.D. *Synthesis of sintering-resistant sorbents for CO₂ capture*. *Environ. Sci. Technol.* **44** (2010), p.3093-3097.
- [27] Alvarez D., Pena M., Borrego A.G. *Behavior of Different Calcium-Based Sorbents in a Calcination/Carbonation Cycle for CO₂ Capture*. *Energy & Fuels*. **21** (2007), p.1534-1542.
- [28] Valverde J.M. *Ca-based synthetic materials with enhanced CO₂ capture efficiency*. *J. Mater. Chem. A*. **1** (2013), p.447-468.
- [29] Nikulshina V., Hirsch D., Mazzoti M., Steinfeld A. *CO₂ capture from air and co-production of H₂ via the Ca(OH)₂-CaCO₃ cycle using concentrated solar power – Thermodynamic analysis*. *Energy*. **31** (2006), p.1715-1725.
- [30] Liu W., An H., Qin C., Yin J., Wang G., Feng B., Xu M. *Performance enhancement of calcium oxide sorbents for cyclic CO₂ capture – A review*. *Energy&Fuels*. **26** (2012), p.2751-2767.
- [31] Valverde J.M., Medina S. *Limestone calcination under calcium-looping conditions for CO₂ capture and thermochemical energy storage in the presence of H₂O: an in situ XRD analysis*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017), p.7587-7596.
- [32] Grasa G.S., Abanades J.C. *CO₂ capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles*. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006), p.8846-8851.
- [33] Valverde J.M., Medina S. *Crystallographic transformation of limestone during calcination under CO₂*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015), p.21912-21926.
- [34] Valverde J.M., Sanchez-Jimenez P.E., Perez-Maqueda L.A. *Limestone calcination nearby equilibrium: kinetics, CaO crystal structure, sintering and reactivity*. *J. Phys. Chem. C*. **119** (2015), p.1623–1641.
- [35] Valverde J.M., Barea-López M., Perejón A., Sánchez-Jiménez P.E., Pérez-Maqueda L.A. *Effect of thermal pretreatment and nanosilica addition on limestone performance at calcium-looping conditions for thermochemical energy storage of concentrated solar power*. *Energy&Fuels* (2017). doi: [10.1021/acs.energyfuels.6b03364](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03364).

- [36] Li Z-S., Cai N-S., Huang Y-Y., Han H-J. *Synthesis, Experimental studies, and Analysis of a new calcium-based carbon dioxide absorbent*. Energy & Fuels. **19** (2005), p.1447-1452.
- [37] Zhao M., Bilton M., Brown A.P., Cunliffe A.M., Dvinnikov E., Dupont V., Comyn T.P., Milne S.J. *Durability of CaO-CaZrO₃ sorbents for high-temperature CO₂ capture prepared by a wet chemical method*. Energy&Fuels. **28** (2014), p.1275-1283.
- [38] Zhao C., Zhou Z., Cheng, Z. *Sol-gel derived synthetic CaO-based CO₂ sorbents incorporated with different inert materials*. Ind. Eng. Chem. Res. **53** (2014), p.14065-74.
- [39] Koirala R., Gunugunuri K.R., Pratsinis S., Smirniotis P.G. *Effect of zirconia doping on the structure and stability of CaO-based sorbents for CO₂ capture during extended operating cycles*. J. Phys. Chem. C. **115** (2011), p.24804-24812.
- [40] Ping H., Wu S. *CO₂ sorption durability of Zr-modified nano-CaO sorbents with cage-like hollow sphere structure*. ACS Sustainable Chem. Eng. **4** (2016), p.2047-2055.
- [41] Radfarnia H.R., Iliuta M.C. *Development of zirconium-stabilized calcium oxide absorbent for cyclic high-temperature CO₂ capture*. Ind. Eng. Chem. Res. **51** (2012), p.10390–10398.
- [42] Wu S.F., Zhu Y.Q. *Behavior of CaTiO₃/Nano-CaO as a CO₂ reactive adsorbent*. Ind. Eng. Chem. Res. **49** (2010), p.2701-2706.
- [43] Li L., King D.L., Nie Z., Howard C. *Magnesia-stabilized calcium oxide absorbents with improved durability for high temperature CO₂ capture*. Ind. Eng. Chem. Res. **48** (2009), p.10604-10613.
- [44] Daud F.D.M., Vignesh K., Sreekantan S., Mohamed A.R. *Improved CO₂ adsorption capacity and cyclic stability of CaO sorbents incorporated with MgO*. New J. Chem. **40** (2016), p.231-237.
- [45] Albrecht K.O., Wagenbach K.S., Satrio J.A., Shanks B.H., Wheelock T.D. *Development of a CaO-based CO₂ sorbent with improved cyclic stability*. Ind. Eng. Chem. Res. **47** (2008), p.7841–7848.
- [46] Derevschikov V.S., Lysikov A.I., Okunev A.G. *High Temperature CaO/Y₂O₃ carbon dioxide absorbent with enhanced stability for sorption-enhanced reforming applications*. Ind. Eng. Chem. Res. **50** (2011), p.12741–12749.
- [47] Luo C., Zheng Y., Ding N., Wu Q., Bian G., Zheng C. *Development and performance of CaO/La₂O₃ sorbents during calcium looping cycles for CO₂ capture*. Ind. Eng. Chem. Res. **49** (2010), p.11778–11784.
- [48] Wang S., Fan S., Fan L., Zhao Y., Ma X. *Effect of cerium oxide doping on the performance of CaO-based sorbents during calcium looping cycles*. Environ. Sci. Technol. **49** (2015), p.5021–5027.
- [49] Miccio F., Doghieri F., Landi E. *Insight into high temperature sorbents for carbon dioxide*. Chemical Engineering Transactions. **43** (2015), p.901-906.
- [50] Lander J.J. *The phase system BaO-BaCO₃*. Am. Chem. Soc. **73** (1951) p.5893-5894.
- [51] Baker E.H. *The barium oxide-carbon dioxide system in the pressure range 0.01-450 atmospheres*. J. Chem. Soc. (1964), p.699-704.
- [52] Kubota M., Kyaw K., Watanabe F., Matsuda H., Hasatani M. *Reaction characteristics of BaO/BaCO₃ system for high temperature chemical heat pump above 1273K*. J. of Chem. Eng. of Japan. **34**(3) (2001), p.326-332.
- [53] Gotor F.J., Criado J.M., Malek J., Koga N. *Kinetic analysis of solid-state reactions: the universality of master plots for analyzing isothermal and nonisothermal experiments*. J. Phys. Chem. A. **104** (2000), p.10777-10782.

Chapitre 6 :
Essais en réacteur solaire à lit
mobile

1. Introduction

Des expériences de stockage thermochimique par réaction solide-gaz ont ensuite été réalisées dans un réacteur solaire à l'échelle laboratoire, sur le site du four solaire d'Odeillo. L'objectif de l'étude est de montrer la possibilité de stocker de l'énergie par voie thermochimique dans un matériau de façon continue, et de récupérer ce matériau en sortie, sous atmosphère contrôlée en circuit fermé (afin par exemple de pouvoir réutiliser le CO_2 dans le cas des carbonates). Un nouveau réacteur à lit mobile permettant le traitement en continu de particules réactives a donc été utilisé et appliqué au cas de la réaction de calcination de CaCO_3 . Quelques concepts de réacteurs à l'échelle de laboratoire ont été développés dans le but de démontrer la faisabilité et l'adaptabilité du stockage thermochimique à l'échelle industrielle [1-3]. La calcination de CaCO_3 en réacteur solaire pour la production de chaux a par exemple déjà été démontrée [4-9]. L'intérêt de CaCO_3 en tant que matériau de stockage thermochimique a également été étudié dans les années 1980 [10, 11]. Flamant *et al.* [10] ont étudié la calcination de CaCO_3 en lit fluidisé (batch) et lit brassé (réacteur rotatif continu sous air ambiant) à l'échelle 2 kW. Nikulshina *et al.* (2009) [9] ont étudié la co-production de syngaz et de chaux par calcination combinée de CaCO_3 et reformage de CH_4 en utilisant l'énergie solaire, le procédé global résultant en une efficacité comprise entre 7 et 10%. Steinfeld *et al.* (1992) [12] ont étudié la calcination de CaCO_3 à 1000°C en circuit ouvert par irradiation directe de particules dans un réacteur solaire de type cyclone. Meier *et al.* (2004) [4] ont produit de la chaux sur une durée de 100 h dans un réacteur horizontal rotatif de 10 kW avec une efficacité de 20% (rapport de l'enthalpie de réaction et de l'énergie solaire incidente). Dans une autre étude [5] un réacteur rotatif de 10 kW comportant plusieurs tubes disposés le long des parois d'une cavité réceptrice et alimentés avec CaCO_3 (1-5 mm) a permis de produire de la chaux à plus de 1100°C , avec une efficacité de 30-35%. Les résultats obtenus dans ces études sont prometteurs mais les configurations de réacteur solaire permettant le traitement de particules en continu restent toutefois très limitées. La proposition de nouveaux concepts adaptés à ce type de réaction solide-gaz et pouvant être extrapolés à grande échelle est donc nécessaire.

2. Dispositif expérimental

Des tests en réacteur solaire ont été effectués pour démontrer la faisabilité du stockage thermochimique par traitement en continu de particules réactives constituant le matériau de stockage. Le réacteur solaire utilisé est composé de quatre parties principales (Fig. 1) : une cavité (récepteur) absorbant le rayonnement solaire, un tube en céramique dans lequel se déroule la réaction, un système d'injection de particules et un réservoir récupérant les particules en sortie. Le matériau principalement étudié ici est de la poudre commerciale de CaCO_3 tamisée à des tailles comprises entre 50 et $100\ \mu\text{m}$. La taille des particules de cette poudre commerciale a été estimée par granulométrie par voie humide, brute et après avoir été dispersée par ultrasons, et montre une distribution de taille D50 aux alentours de $9,7\ \mu\text{m}$ (Fig. 2). La réaction de calcination de CaCO_3 en CaO a été mise en œuvre afin de stocker l'énergie solaire sous forme de chaux vive. La poudre de CaCO_3 est préalablement chauffée à 600°C sous air dans un four à moufle et conservée à l'étuve pour éliminer l'humidité et donc favoriser son injection en limitant son agglomération.

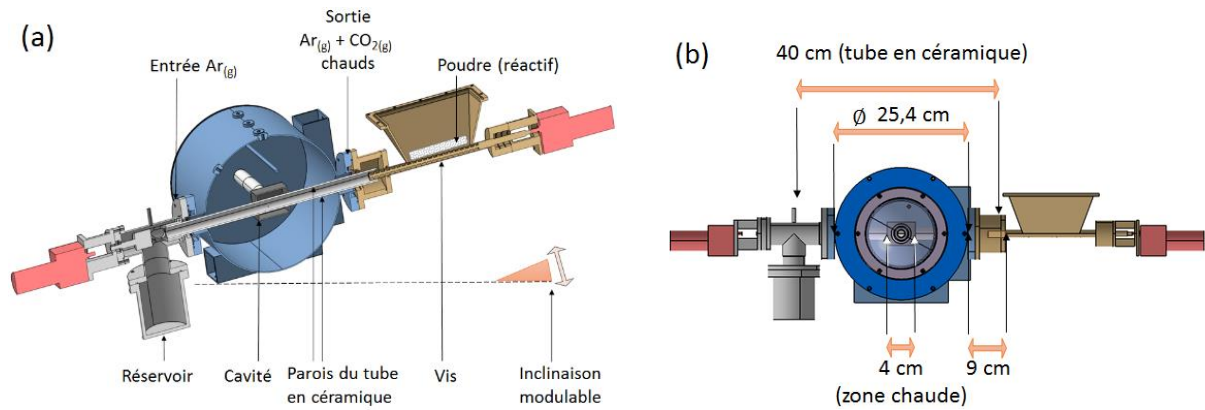


Figure 1. Schéma du réacteur solaire utilisé (a) vue en coupe, (b) vue de face.

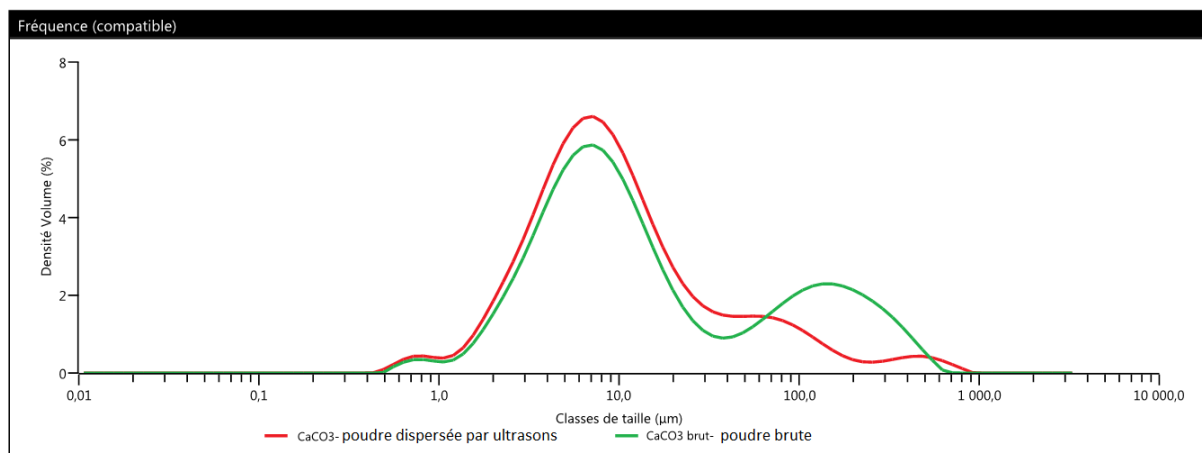


Figure 2. Granulométrie de la poudre commerciale de CaCO_3 utilisée (brute) lors des tests en réacteur solaire, (vert) poudre brute, (rouge) poudre dispersée par ultrasons.

L'injection de particules est effectuée au moyen d'une trémie et d'une vis sans fin placée à l'entrée du réacteur qui sert à distribuer la poudre (matériau de stockage) de façon continue dans le réacteur. Ensuite, le lit mobile de poudre avance dans un tube en céramique rotatif placé à l'intérieur du réacteur légèrement incliné et dont la partie centrale traversant la cavité (longueur 40 mm) est irradiée par l'énergie solaire concentrée. Cette énergie est fournie par un four solaire à axe horizontal composé d'un héliostat et d'un concentrateur parabolique de 2 m de diamètre (puissance nominale de $\sim 2 \text{ kW}_{\text{th}}$) (Fig. 3). La poudre, après avoir traversé la partie chauffée du réacteur, se déverse ensuite dans un réservoir fermé hermétiquement. La poudre qui traverse le tube en céramique est balayée à contre-courant par un flux de gaz inerte (Ar) permettant de prévenir la recarbonatation du matériau en sortie du réacteur (le CO_2 émis est entraîné par le gaz inerte et n'entre donc pas en contact avec le produit solide de réaction). Un fonctionnement sous air (faible p_{CO_2}) peut également être envisagé car les températures de calcination ne sont pas modifiées significativement par rapport à un gaz inerte. Le réacteur est relié à un analyseur de CO_2 (analyseur infrarouge MGA3000 (précision $\pm 1\%$ pleine échelle) pour analyser les gaz en sortie du réacteur.

Le réacteur possède une cavité en graphite en tant que récepteur (hauteur 40 mm, largeur 40 mm, et profondeur 55 mm), dans laquelle est placé un tube en céramique (alumine, diamètre ext./int.

25x20 mm) servant d'absorbeur tubulaire (Fig. 4a et b). Le graphite présente les avantages, en plus de son absorption élevée, d'avoir une résistance élevée aux hautes températures et aux chocs thermiques. Les parois de la cavité en graphite sont isolées par une épaisseur de 7 cm de matériaux isolants (couche de feutre de carbone puis de fibres céramiques réfractaires) pour réduire les pertes thermiques (Fig. 4b). L'enceinte du réacteur est en acier inox (254 mm de diamètre, 218 mm de longueur). Une fenêtre hémisphérique en verre est disposée à l'avant du réacteur pour isoler la cavité de l'atmosphère ambiante tout en laissant passer le rayonnement solaire, par une ouverture de 15 mm de diamètre en face avant de la cavité (Fig. 4a). Le milieu réactif est donc chauffé de façon indirecte par l'intermédiaire de la paroi du tube jouant le rôle de paroi de transfert, et la fenêtre en verre est alors protégée d'éventuels dépôts de particules. L'ouverture de la cavité est positionnée au point focal du concentrateur, à 0,85 m de la parabole, où la densité de flux solaire est la plus élevée. La puissance maximale absorbée par cette ouverture est de 1,5 kW_{th} pour un DNI de 1 kW/m². Le tube en alumine contenant le réactif est chauffé par le rayonnement concentré provenant de l'ouverture et par les radiations IR provenant des parois internes de la cavité.

La température de paroi extérieure du tube en alumine placé à l'intérieur de la cavité est mesurée par un pyromètre (Heitronics KT15, 4,9-5,5 μm) à travers une fenêtre en CaF₂, et la température à la paroi externe de la cavité est mesurée par un thermocouple de type B. L'énergie solaire incidente peut être contrôlée à l'aide d'un obturateur positionné entre l'héliostat et la parabole (Fig. 5). Les dimensions de la cavité ont été fixées pour que la température de travail puisse être contrôlée et ajustée dans une gamme de température allant jusqu'à 1550°C. Cette configuration de récepteur cavité permet une absorption maximale du rayonnement solaire incident tout en minimisant les pertes radiatives vers l'extérieur. De plus, elle permet un chauffage uniforme de la longueur du tube traversant la cavité. L'homogénéisation de la température radiale du tube est quant à elle assurée par la rotation du tube entraîné par un moteur (fixé à 15 tour/min).

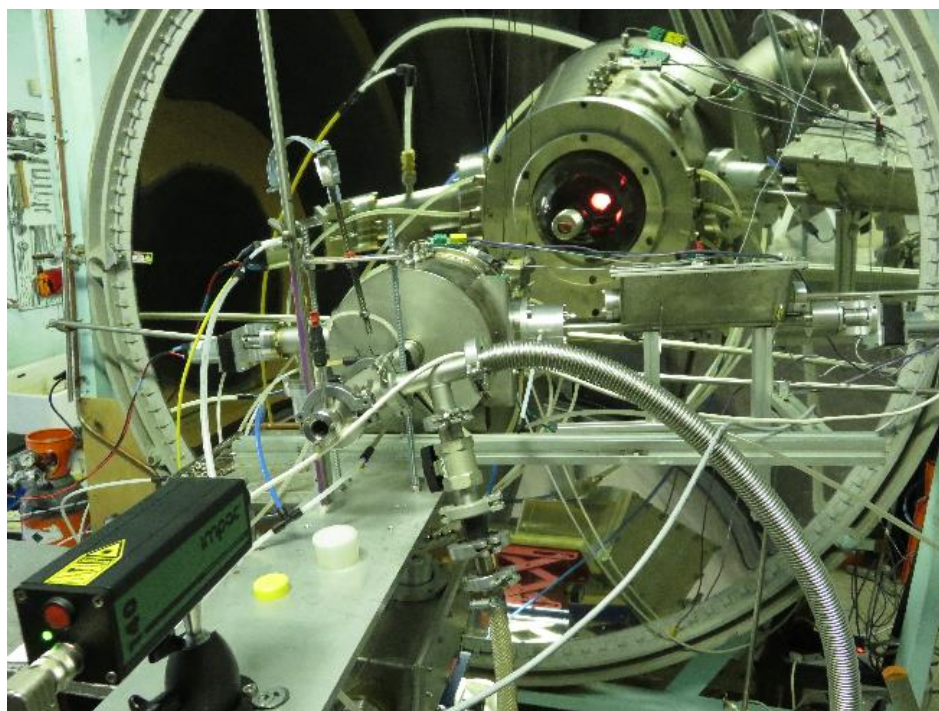


Figure 3. Réacteur (face arrière) et parabole (montrant la face avant du réacteur).

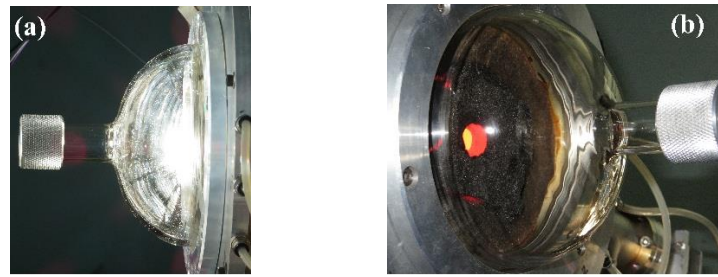


Figure 4. Fenêtre en verre et cavité (a) pendant et (b) après un test à haute température.



Figure 5. Obturateur.

2.1. Essais préliminaires en réacteur solaire à chute de particules

Un premier test a été effectué dans un réacteur solaire avec le tube en position verticale (Fig. 6) dans lequel la poudre, distribuée en continu par la trémie située au sommet, traverse le réacteur et tombe par gravité. L'intérieur du tube est maintenu sous air statique. La poudre de CaCO_3 chute alors dans le tube en traversant la zone chauffée par énergie solaire concentrée et son temps de séjour dans cette zone est très court. Différentes températures de tube (entre 900 et 1330°C dans la zone chaude) ont été étudiées et, pour chaque température, le réacteur est alimenté en poudre, avec un débit inférieur à $1,8 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, et la poudre est recueillie en bas du réacteur (Tableau 1).

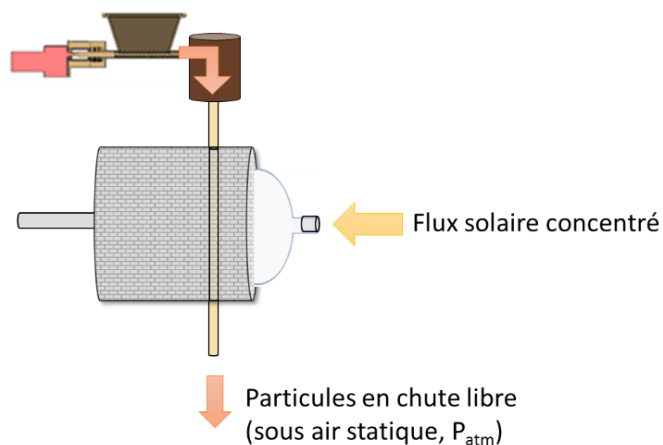


Figure 6. Réacteur solaire vertical

Tableau 1. Conditions expérimentales en réacteur vertical.

Température (°C)	900	1022	1140	1330	1330
Débit d'alimentation (g.min ⁻¹)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,2
Durée (min)	03:52	02:00	01:00	01:00	02:43

Les résultats d'analyse en DRX montrent que la poudre récupérée est du CaCO₃ principalement, donc que cette configuration de réacteur ne permet pas une calcination notable du matériau en raison des temps de séjour très courts dans la zone chaude (limitation cinétique). Un temps de séjour d'environ 3 ms peut être estimé à partir de la vitesse terminale de chute des particules.

La vitesse terminale d'un objet est la vitesse que l'objet, de masse non nulle, atteint quand la résistance du fluide dans lequel il se meut (ici l'air) compense son poids alors qu'il est en chute libre. Son accélération est alors nulle et sa vitesse n'évolue plus. Cette vitesse dépend du fluide dans lequel l'objet chute, et de la forme de l'objet. Dans un état stationnaire, la vitesse terminale est définie selon (Eq. 1) :

$$V_{\text{term}} = \left(\frac{(\rho_P - \rho_F)V_P g}{\frac{1}{2}\rho_F S_P C_D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

où ρ_P est la masse volumique de la particule (g.m⁻³), ρ_F est la masse volumique de l'air (g.m⁻³), V_P est le volume de la particule (m³), g est l'accélération de la pesanteur à la surface de la terre (m.s⁻²), S_P est la surface de la particule (supposée sphérique) (m²), C_D est le coefficient de traînée (sans dimension). La vitesse terminale obtenue dans le cas de cette étude est de 12,9 m.s⁻¹.

Toutefois, des traces de CaO (Fig. 7) sont visibles dans la poudre recueillie pour une température de paroi de 1330°C, ce qui montre qu'une température supérieure serait nécessaire pour compenser le faible temps de séjour et convertir CaCO₃. CaCO₃ commence théoriquement à se réduire sous air à partir de 807°C à l'équilibre thermodynamique.

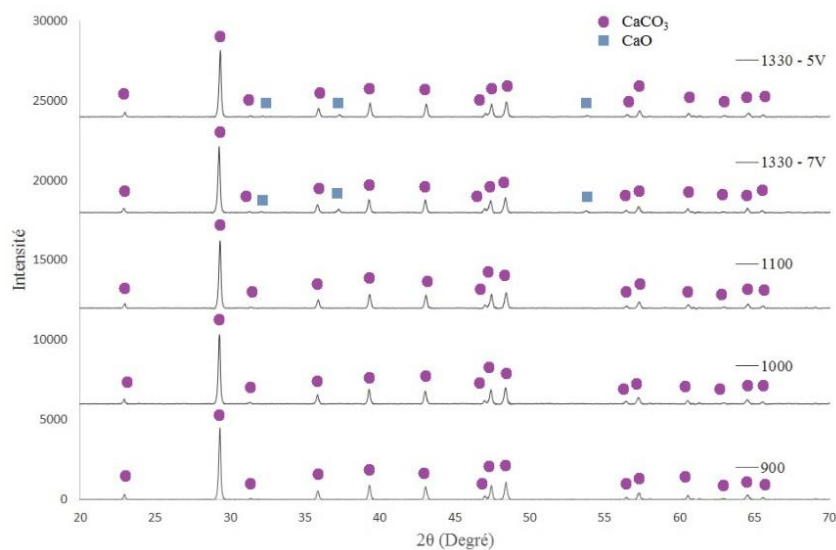


Figure 7. DRX des poudres récupérées avec le réacteur en configuration verticale.

Il est donc probable que les particules n'atteignent pas la température de paroi du fait de leur temps de passage trop court dans la zone chaude. Ainsi, ces essais montrent la nécessité d'augmenter le temps de séjour de la poudre dans la zone chaude afin de permettre un chauffage des particules plus efficace à la température de réaction et une conversion complète. Les expériences suivantes ont donc été effectuées dans un réacteur à tube rotatif disposé horizontalement et légèrement incliné. Différents angles d'inclinaison, ainsi que différents débits de distribution de poudre, ont été étudiés afin d'identifier les conditions favorables pour la calcination de CaCO_3 à des températures de paroi modérées (1000°C environ).

2.2. Essais en réacteur solaire à tube rotatif

Le réacteur solaire à tube rotatif (Fig. 1) permet une injection continue de particules avec un contre-courant de gaz inerte (Ar) pour une séparation efficace des produits gazeux de réaction. La rotation du tube permet au lit mobile d'avancer avec un temps de séjour dépendant de l'angle d'inclinaison et de la vitesse de rotation du tube. Le débit d'injection de la poudre (Fig. 8) dépend de la vitesse de rotation de la vis (ajustée par la tension appliquée au moteur d'entraînement).

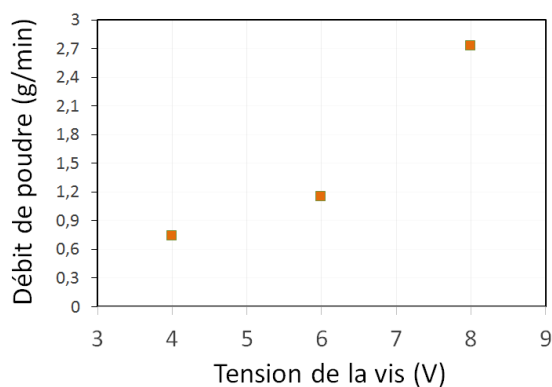


Figure 8. Débit de distribution de la poudre en fonction de la tension appliquée à la vis de la trémie.

Des tests à froid ont été réalisés afin d'estimer le temps de séjour des particules avançant dans le tube rotatif. La poudre de taille comprise entre 50 et 100 μm , a tendance à former des amas sphériques (en raison de l'humidité résiduelle et du mouvement de rotation) qui atteignent la sortie plus rapidement que le reste du lit de poudre (ce phénomène s'accroît avec l'angle d'inclinaison du tube). En conséquence, la distribution des temps de séjour des particules est plus large lorsque l'angle d'inclinaison augmente. Pour une vitesse de rotation du tube de 15 tr/min, le temps de séjour moyen des particules dans la zone chaude (40 mm) est de 9,7 s et 5,9 s pour un angle d'inclinaison de 13,6° et 17,4°, respectivement. Le temps de séjour moyen est augmenté de 5,9 s à 10,4 s en abaissant la vitesse de rotation de 15 à 10 tr/min (pour un angle de 17,4°).

Une quantité donnée de poudre de CaCO_3 est introduite dans la trémie puis le réacteur est chauffé à la température nominale (1000°C mesuré à la paroi du tube). Le tube est ensuite mis en rotation pour homogénéiser la température sur la toute la périphérie du tube et les particules sont injectées à un débit donné. Le lit mobile de particules avance donc à l'intérieur du tube en rotation et traverse la zone chaude dans laquelle la réaction a lieu. Le taux de conversion (α) peut être estimé à partir de la quantité de poudre récupérée dans le réservoir et de la masse totale connue introduite dans le réacteur, la différence correspondant à la quantité de CO_2 émise par la réaction. L'efficacité

thermochimique du réacteur solaire (Eq. 2) représente la fraction de l'énergie solaire incidente (Q_s) utilisée pour effectuer la réaction et le chauffage des réactifs.

$$L'efficacité est calculée selon $\eta_{th} = \frac{F_0(CaCO_3) \cdot \alpha \cdot \Delta H}{Q_s}$ (2)$$

où $F_0(CaCO_3)$ est le débit entrant de particules en $mol \cdot min^{-1}$, α est le taux de conversion de la réaction, ΔH est l'enthalpie de réaction de la décomposition de $CaCO_3$ en CaO (275,5 kJ/mol en incluant 112,3 kJ/mol pour le chauffage de $CaCO_3$ de 25°C à 1000°C et 163,2 kJ/mol pour l'enthalpie de réaction à 1000°C) et Q_s est la puissance incidente (W). La puissance incidente nécessaire pour obtenir une température de réacteur de 1000°C est environ de 750 W (obturateur fermé à moitié pour obtenir cette température) soit la moitié de la puissance maximale du réacteur (1,5 kW_{th}).

La conversion chimique est définie par (Eq. 3):

$$\alpha = n_{CaO} / n_{0,CaCO_3}$$
 (3)

avec n_{CaO} quantité de CaO produite et $n_{0,CaCO_3}$ quantité de $CaCO_3$ injectée.

3. Résultats expérimentaux

Les différentes expériences effectuées avec les conditions opératoires correspondantes sont regroupées dans le tableau 2, et les poudres recueillies en sortie ont été analysées par DRX (Fig. 9). Notons que deux autres matériaux ont également été testés ($BaCO_3$ et CuO) mais se sont avérés inadaptés en raison de leur fusion partielle ($BaCO_3$) ou d'un important frittage (CuO) causant un blocage de la poudre en entrée de la zone chaude.

Tableau 2. Détail des paramètres et résultats des tests

Numéro du test	1	2	3	4	5	6	7	8
Température (°C)	1000	1000	900	900	1000	1000	1030	1020
Inclinaison (degré)	6,2	13,6	17,4	13,6	13,6	10,2	7,2	6,2
Débit de poudre (g.min ⁻¹)	1,15	0,74	0,74	1,15	0,74	0,74	1,15	2,72
Vitesse de rotation du tube (tr.min ⁻¹)	15	20	15	15	15	15	15	15
Masse injectée (g)		8,69	19,18	32,6	10	10,91	25,06	9,48
Masse collectée en sortie (g)		5,3	15,7	11,32	6,2	6,3	14,1	4,9
Conversion par pesée (%)	/	0	/	/	/	100	100	93
Conversion par intégration du CO ₂ produit (%)		0	28,4	9,43	41,8	82	100	68
CO ₂ mesuré par l'analyseur (mol)	1,36.10 ⁻¹	9,27.10 ⁻²	5,38.10 ⁻²	3,07.10 ⁻²	5,32.10 ⁻²	9,00.10 ⁻²	4,66.10 ⁻¹	6,41.10 ⁻²
CaO identifié en DRX	oui	non	oui	oui	oui	oui	oui	oui
CaCO ₃ identifié en DRX	oui	oui	oui	oui	oui	traces	traces	non

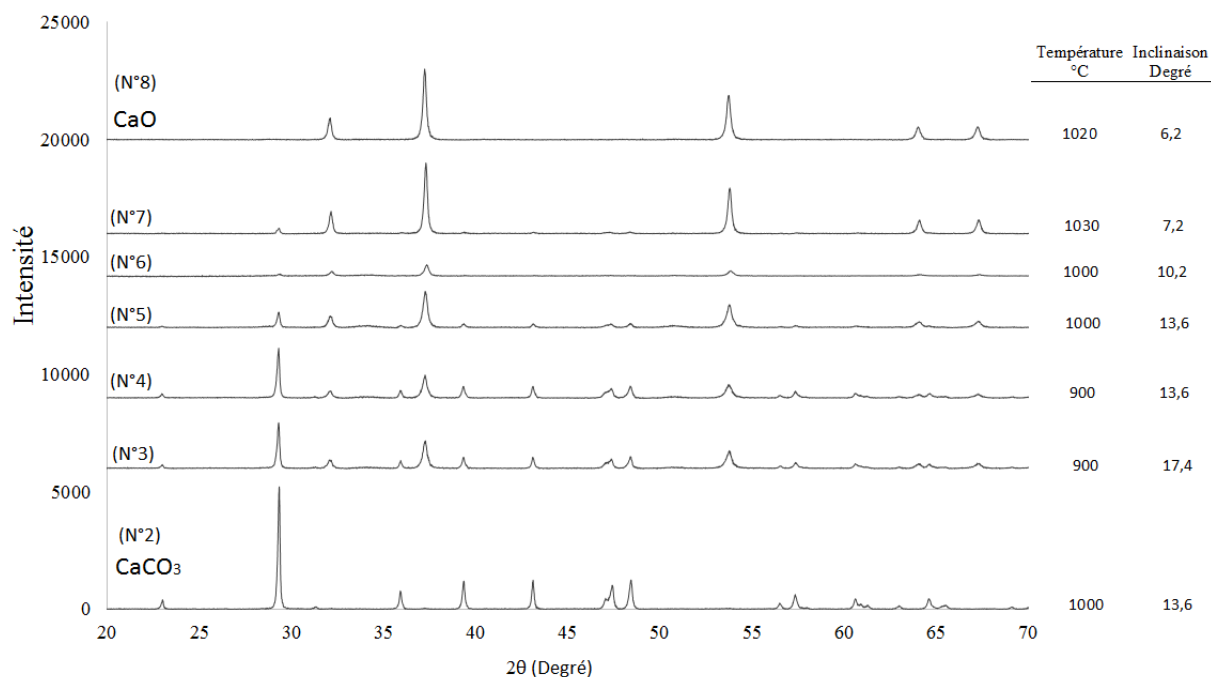


Figure 9. DRX des poudres récupérées dans le réservoir en sortie du réacteur solaire.

3.1. Influence de l'inclinaison du tube

Parmi les tests effectués, les taux de calcination les plus élevés sont obtenus pour les plus faibles inclinaisons : 6,2° ; 7,2° ; 10,2° (Tableau 2) avec la production de CaO pur. En revanche, les poudres traitées dans le réacteur incliné à 13,6° et 17,4° ne sont que partiellement calcinées à la même température (des pics de même intensité pour CaCO₃ et CaO sont identifiés par DRX). Donc, au-delà de 13,6° d'inclinaison, les particules ont un temps de séjour trop faible dans le réacteur pour être totalement calcinées, à une température de paroi de 1000°C.

Les expériences effectuées avec une inclinaison inférieure à 13,6° présentent une réaction totale, pour les trois débits de poudre étudiés (0,7 ; 1,1 ; 2,7 g/min). La durée de la réaction peut être estimée grâce aux analyses en continu de la production de CO₂ (Fig. 10).

Dans ces trois cas (N° 6, 7, 8), l'effet de l'inclinaison (6,2°, 7,2° et 10,2°) n'affecte pas le taux de la réaction de façon significative. On voit tout de même que pour les plus inclinés (7,2° et 10,2°), il y a des traces de CaCO₃ visibles en DRX, et le pic majoritaire de CaCO₃ est plus intense à 10,2° qu'à 7,2°. Cela signifie que quelques amas de poudre de CaCO₃ ont pu rouler jusqu'au réservoir sans être calciné du fait de leur temps de séjour trop court, et ont pollué le reste de la poudre calcinée, dû à l'inclinaison du tube un peu plus élevée.

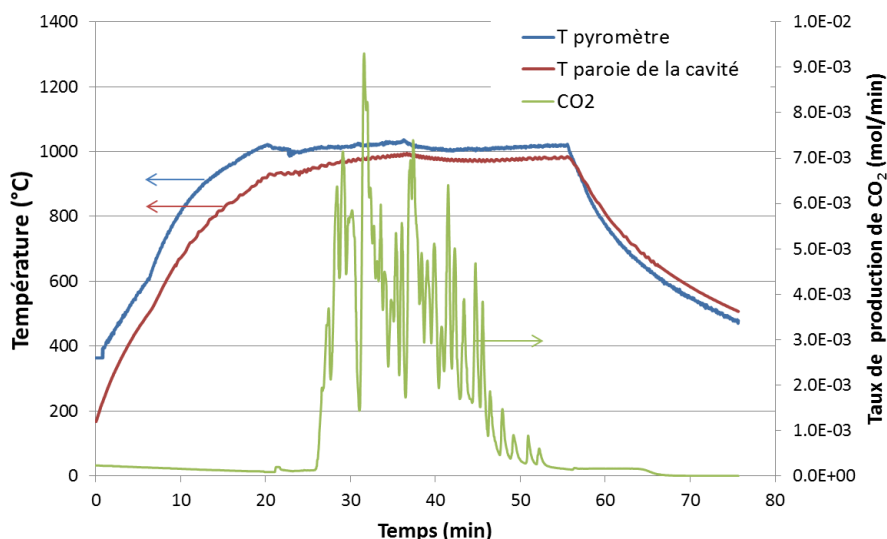


Figure 10. Evolution des températures du tube (pyromètre) et de la paroi de la cavité (thermocouple type B) et débit de CO₂ produit mesuré en sortie du réacteur (test N° 6).

Parmi les tests effectués avec des inclinaisons élevées, on peut également comparer deux résultats obtenus dans des conditions similaires, à 900°C, mais avec une inclinaison de 13,6° et de 17,4° respectivement (tests N° 4 et 3 respectivement). L'analyse DRX des poudres récupérées dans le réservoir montre que les pics de CaO sont légèrement plus intenses pour la réaction relative à l'inclinaison de 13,6°, et inversement, le pic majoritaire de CaCO₃ est légèrement plus intense pour une inclinaison de 17,4°, ce qui confirme l'effet du temps de séjour des particules sur le taux de calcination. On notera également que le temps de séjour de la poudre augmente en réduisant la vitesse de rotation du tube, ce qui favorise la conversion du solide (tests n°2 et 5).

3.2. Influence de la température

L'influence de la température peut être évaluée en comparant les deux tests effectués dans des conditions similaires (13,6° d'inclinaison, débit de poudre de 1,2 g.min⁻¹ à 900°C et de 0,8 g.min⁻¹ à 1000°C), à deux températures : 900°C et 1000°C (tests N° 4 et 5). Les poudres récupérées en sortie du réacteur sont toutes deux un mélange de CaCO₃ et de CaO. La poudre récupérée après le test à 900°C contient une majorité de CaCO₃, tandis que la poudre récupérée après le test à 1000°C contient une majorité de CaO. Cela démontre que, au vu du faible temps de séjour des poudres dans la partie chauffée du réacteur (9,7 s environ), le taux de conversion augmente avec l'augmentation de la température.

3.3. Influence du débit de poudre

L'efficacité thermochimique du réacteur η_{th} (Eq. 2) est dépendante du débit de réactif et de la conversion chimique. Pour une conversion totale du réactif (tests N° 6, 7 et 8), l'efficacité augmente avec le débit et vaut 4,5%, 6,7% et 16,6% pour un débit de poudre de 0,7, 1,1 et 2,7 g/min, respectivement. A une température donnée, l'efficacité peut donc être augmentée en augmentant le débit de particules injectées.

3.4. Influence de l'atmosphère gazeuse

Un test spécifique a été effectué en utilisant une inclinaison du réacteur à $10,2^\circ$, suite aux observations précédentes, et en balayant non pas avec de l'argon mais avec un mélange contenant 50% CO_2 dans Ar. Le but est de tester la faisabilité de la calcination de CaCO_3 dans une atmosphère riche en CO_2 . La calcination du matériau atteint 51% de conversion d'après l'analyse de gaz et de la quantité de CO_2 produite en sortie. L'atmosphère riche en CO_2 favorise la recombinaison de CaO en CaCO_3 (car les particules de CaO peuvent se recombinaison pendant leur refroidissement avec le CO_2 entrant en contre-courant), mais la calcination partielle du matériau sous une haute p_{CO_2} reste possible. Les paramètres sont à optimiser pour atteindre un taux de conversion supérieur, et pour éviter la recombinaison de CaO en sortie du réacteur.

4. Conclusion

Dans cette étude, la possibilité d'effectuer le stockage thermo-chimique par conversion de particules réactives en continu a été démontrée dans un réacteur solaire à lit mobile, en utilisant CaCO_3/CaO comme matériau de stockage, à haute température (1000°C environ). Plusieurs paramètres ont été étudiés tels que l'angle d'inclinaison du réacteur et la vitesse de rotation du tube (influençant le temps de séjour des particules dans la zone chaude), la température de travail, et le débit de réactif. Les expériences ont permis notamment de mettre en évidence l'influence du temps de séjour et du débit d'alimentation en réactif et de déterminer les conditions nécessaires pour obtenir une réaction totale. Les paramètres optimaux ont été évalués pour obtenir un taux de calcination total (production de CaO pur), à savoir une inclinaison du réacteur faible (comprise entre 6° et 10°), et une température de tube 200°C à 300°C plus élevée que la température de transition théorique (sachant que Ar est utilisé comme gaz vecteur, mais que le matériau génère du CO_2 ce qui augmente légèrement la p_{CO_2} du système, donc également la température de transition). Par ailleurs, l'efficacité thermo-chimique augmente avec le débit de réactif injecté. Ces performances déjà concluantes ont été obtenues pour une longueur de zone de réaction restreinte (4 cm) en raison de la puissance limitée du concentrateur solaire. Un nouveau concept de réacteur solaire en fonctionnement continu a donc été validé expérimentalement et ses performances pourront être améliorées de façon significative à plus grande échelle du fait de l'augmentation du temps de séjour des particules dans la zone chaude (augmentation de la longueur du tube chauffée avec une taille de cavité plus grande). Par conséquent, les perspectives d'extrapolation de ce type de réacteur sont favorables pour tous types d'applications impliquant des réactions solide-gaz à haute température.

5. Références

- [1] Neises M., Tescari S., De Oliveira L., Roeb M., Sattler C., Wong, B. *Solar-heated rotary kiln for thermochemical energy storage*. Solar Energy. **86(10)** (2012), p.3040-3048.
- [2] Tescari S., Neises M., De Oliveira L., Roeb M., Sattler C., Neveu P. *Thermal model for the optimization of a solar rotary kiln to be used as high temperature thermochemical reactor*. Solar Energy. **95** (2013), p.279-289.
- [3] Tescari S., Agrafiotis C., Breuer S., de Oliveira L., Neises-von Puttkamer M., Roeb M., Sattler C. *Thermochemical Solar Energy Storage Via Redox Oxides: Materials and Reactor/Heat Exchanger Concepts*. Energy Procedia. **49** (2014), p.1034-1043.
- [4] Meier A., Bonaldi E., Cella G.M., Lipinski W., Wuillemin D., Palumbo R. *Design and experimental investigation of a horizontal rotary reactor for solar thermal production of lime*. Energy. **29** (2004), p.811-821.
- [5] Meier A., Bonaldi E., Cella G.M., Lipinski W., Wuillemin D. *Solar chemical reactor technology for industrial production of lime*. Solar Energy **80** (2006), p.1355-1362.
- [6] Oates J.A.H. "Lime and limestone chemistry and technology, production and uses", Wiley-VCH Verlag GmbH (1998).
- [7] Meier A., Gremaud N., Steinfeld A. *Economic evaluation of the industrial solar production of lime*. Energy conversion & management **46** (2005), p. 905-926.
- [8] Cembureau "Alternative Fuels in Cement Manufacturing. Technical and environmental review," Publisher: Cembureau, Brussels. (1997).
- [9] Nikulshina V., Halmann M., Steinfeld A. *Coproduction of syngas and lime by combined CaCO₃-calcination and CH₄ reforming using particle-flow reactor driven by concentrated solar radiation*. Energy & Fuels. **23** (2009), p.6207-6212.
- [10] Flamant G., Hernandez D., Bonet C., Traverse J.P. *Experimental aspect of the thermochemical conversion of solar energy; decarbonation of CaCO₃*. Solar Energy. **24** (1980), p.385-395
- [11] Badie J.M., Bonet C., Faure M., Flamant G., Foro R., Hernandez D. *Decarbonation of calcite and phosphate rock in solar chemical reactors*, Chemical Engineering Science. **35** (1980), p.413-420
- [12] Steinfeld A., Imhof A., Mischler D., *Experimental investigation of an atmospheric-open cyclone solar reactor for solid-gas thermochemical reactions*. J. Solar Energy Eng. **114** (1992), p.171-174.

Conclusion générale et Perspectives

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont porté sur le stockage thermochimique de l'énergie solaire au moyen de réactions solide-gaz réversibles à haute température. Dans un premier temps, l'état de l'art et la sélection des réactions thermochimiques et des matériaux présentant un potentiel élevé pour le stockage d'énergie à haute température (400-1200°C) ont été établis. La plupart des systèmes décrits n'ont été évalués et testés qu'à l'échelle du laboratoire à ce jour. La densité d'énergie de ces systèmes thermochimiques est habituellement 5 à 10 fois supérieure à celle des systèmes de stockage par chaleur sensible et latente. Les systèmes thermochimiques à base de réactions solide-gaz réversibles semblent donc être le moyen le plus prometteur pour le stockage à long terme de l'énergie solaire. En effet, les produits de réaction peuvent être stockés à température ambiante sans perte d'énergie pendant le stockage et, par conséquent, la durée de stockage et la distance de transport sont théoriquement illimitées. En ce qui concerne les caractéristiques visées lors du développement de tels systèmes, le processus doit être réversible avec un taux de conversion constant et sans dégradation des performances après un grand nombre de cycles afin d'éviter une diminution de la capacité de stockage du matériau. Un autre domaine de recherche est l'optimisation de la différence de température entre les étapes de charge/décharge. L'objectif est de diminuer la différence de température entre les deux étapes pour améliorer l'efficacité du processus et faciliter le contrôle des réactions.

Les études à l'échelle du laboratoire ont démontré la faisabilité de plusieurs systèmes pour une application en stockage thermochimique. Les systèmes impliquant des oxydes métalliques sont les plus simples pour la mise en œuvre à court terme dans les centrales CSP, car l'air peut être utilisé directement comme fluide caloporteur et les difficultés techniques associées à la gestion des fluides de transfert de chaleur sont amoindries grâce au fonctionnement en boucle ouverte avec de l'air. Des recherches ont été menées et sont en cours sur la modification des propriétés redox des oxydes métalliques (températures de transition, capacité de stockage de l'oxygène, réversibilité de réaction ...) grâce à la synthèse d'oxydes mixtes (étudiés dans le chapitre 3), ainsi que l'étude de l'effet de la méthode de synthèse affectant la morphologie du matériau sur la réactivité (pour améliorer la stabilité et la réversibilité de la réaction). Des travaux ont également été menés sur le développement d'oxydes conducteurs ioniques (par exemple, les pérovskites, étudiés dans le chapitre 4) qui peuvent devenir des candidats intéressants pour le stockage thermochimique. Parmi les oxydes mixtes étudiés, nous avons démontré la possibilité d'améliorer la réversibilité et la stabilité de Mn_2O_3/Mn_3O_4 par l'addition de Fe, en proportion supérieure à 15 mol%, ou de Co ou Cu au-delà de 30 mol%. L'étude du système Mn_2O_3/Mn_3O_4 a permis de démontrer que la transition dans la phase hausmannite (Mn_3O_4 tétragonal) est responsable du faible taux de ré-oxydation de Mn_3O_4 . Le couple Co_3O_4/CoO présente de très bonnes performances en tant que matériau pur. Alors que l'addition de Cu à Co_3O_4 permet de conserver une bonne cyclabilité et de hautes enthalpies sont observées pour les oxydes mixtes, le frittage s'accroît avec l'ajout de cuivre. L'addition de Fe à Co_3O_4 affecte les performances de Co_3O_4 , par exemple, en diminuant l'enthalpie de réaction, et donc la capacité de stockage du matériau. L'addition de Mn à Co_3O_4 ne permet pas d'améliorer les performances des oxydes purs. De manière générale, il peut être intéressant d'utiliser le dopage pour faire varier la température de réaction des oxydes et adapter le matériau à des procédés nécessitant différentes températures opératoires. Il a également été montré que la densité de stockage d'énergie des oxydes est corrélée à la capacité de stockage de l'oxygène. Il est aussi envisageable d'utiliser des systèmes ternaires afin d'améliorer la capacité de stockage de l'oxygène. Le nombre de possibilités est ainsi très élevé. Par ailleurs, les pérovskites montrent également un potentiel intéressant pour le stockage et différentes formulations ont été proposées dans cette étude.

Bien que les systèmes à base d'oxydes métalliques puissent devenir rapidement la technologie la plus mature pour l'application de stockage thermochimique d'énergie à haute température, les systèmes à base de carbonates présentent également un intérêt pratique car ils ont été largement développés dans le domaine de la capture de CO₂ post-combustion (en particulier, CaO utilisé en boucle chimique). Le système CaCO₃/CaO a été largement étudié pour la capture du CO₂, où la chaux peut être utilisée dans un processus cyclique pour éliminer d'abord le CO₂ des gaz de combustion (formation de carbonate), tandis que la calcination ultérieure du carbonate formé produit un courant de CO₂ pur adapté à une utilisation directe ou à un stockage. Ces réactions peuvent aussi être employées dans un procédé de stockage thermochimique d'énergie car CaCO₃ répond aux critères requis : il est abondant, peu coûteux et possède également un fort potentiel de stockage d'énergie. Le principal défi d'un tel système, en particulier lorsqu'il implique des minerais naturels, est la perte rapide de capacité au cours des cycles. Les différentes stratégies pour surmonter ce phénomène peuvent être directement appliquées pour maintenir l'efficacité du système de charge/décharge pendant le stockage de l'énergie solaire (par exemple, l'utilisation de matériaux composites ou d'additifs stabilisants). Parmi les carbonates étudiés, CaCO₃ et SrCO₃ semblent être les candidats les plus intéressants pour le stockage de l'énergie, possédant une haute densité d'énergie gravimétrique. En revanche, le mélange BaCO₃/BaO se formant durant la calcination de BaCO₃ présente une fusion mise en évidence lors de l'étude de ce système, ce qui est problématique pour la réversibilité des réactions. L'addition d'un matériau inerte, ici MgO, a démontré son efficacité pour stabiliser SrCO₃ et BaCO₃, permettant une meilleure stabilité au cours des cycles. Enfin, les hydroxydes et les sulfates méritent également d'être étudiés car ils peuvent représenter des systèmes thermochimiques appropriés pour le stockage de chaleur grâce à leur forte densité de stockage d'énergie au détriment de contraintes supplémentaires liées à la corrosivité des produits gazeux aussi utilisés comme fluide de transfert, ce qui peut représenter une contrainte importante pour le fonctionnement du cycle thermodynamique en CSP.

À l'heure actuelle, l'extrapolation du procédé à plus grande échelle est également une étape importante à considérer pour le développement futur de la technologie. Un concept de réacteur solaire solide-gaz à lit mobile a été validé expérimentalement dans cette étude à l'échelle laboratoire dans le cas de la calcination de particules de CaCO₃ en continu. Des expériences à grande échelle et une démonstration à l'échelle pilote sont nécessaires pour prouver la faisabilité des systèmes de stockage thermochimique d'énergie pour le stockage à court et à long terme, et pour les intégrer dans la centrale solaire. Le stockage d'énergie thermique par chaleur sensible intégré aux centrales CSP est actuellement une solution démontrée à l'échelle commerciale et relativement peu coûteuse, capable de stocker suffisamment d'énergie pendant plusieurs heures de fonctionnement lorsque la ressource solaire n'est pas disponible. En ce qui concerne le stockage d'énergie thermochimique impliquant des réactions solide-gaz réversibles, des températures de stockage plus élevées peuvent être accessibles et compatibles avec des centrales solaires à plus haut rendement, et le coût des systèmes de production d'énergie par voie solaire avec stockage thermochimique sera réduit par une augmentation de la température de fonctionnement du cycle et de la turbine, ce qui permettra une production d'électricité plus efficace dans les centrales CSP de prochaine génération.

Stockage thermochimique de l'énergie solaire concentrée à partir de matériaux innovants par réactions solide-gaz réversibles

Ce travail de thèse porte sur l'étude et le développement de matériaux adaptés pour la conversion et le stockage thermochimique de l'énergie solaire concentrée à haute température (400-1200°C), en utilisant des réactions solide-gaz réversibles. Ce type de stockage peut être associé aux centrales solaires thermodynamiques pour la génération d'électricité. Une étude bibliographique a permis d'identifier et de sélectionner les matériaux les plus adaptés possédant une densité d'énergie élevée pour le stockage thermochimique, suivant les critères de domaine de température et de non-toxicité requis. Les matériaux sélectionnés sont des oxydes métalliques (de Fe, Mn, Co, Cu), ainsi que des carbonates et des hydroxydes (de Ca, Sr, Ba). Les travaux ont porté ensuite sur les équilibres thermodynamiques des systèmes afin de prévoir les températures de transition et capacités de stockage théoriques. Une étude expérimentale a également été effectuée avec pour objectifs de déterminer précisément les niveaux de température, capacités de stockage en oxygène et enthalpies pour chaque réaction, et de démontrer leur réversibilité complète sur plusieurs cycles successifs. Des oxydes métalliques mixtes (systèmes binaires de Co-Cu, Co-Fe, Mn-Fe, Mn-Co, Mn-Cu) et des pérovskites substituées sur sites A et B ont été développés afin d'optimiser les propriétés redox des matériaux pour le stockage thermochimique. Concernant les carbonates et les hydroxydes de Ca, Sr, Ba, l'addition d'un agent stabilisant (MgO) a permis d'améliorer la stabilité des matériaux et la réversibilité des réactions au cours des cycles. Enfin, un nouveau réacteur thermochimique solaire, permettant la conversion en continu de particules réactives solides, a été validé expérimentalement et optimisé dans le cas de la décomposition de CaCO_3 pour le stockage de l'énergie solaire.

Mots-clés : Stockage thermochimique, énergie solaire, réactions solide-gaz, oxydes mixtes, carbonates, hydroxydes.

Solar thermal energy storage via reversible solid-gas thermochemical reactions

This PhD thesis deals with the study and development of suitable materials for thermochemical conversion and storage of concentrated solar energy at high temperature (400-1200°C), by using reversible solid-gas reactions. This type of storage can be associated with solar thermal power plants. A bibliographic survey was performed to identify and select the most promising materials with a high energy storage density for thermochemical storage, based on different required criteria. The selected materials are metal oxides (of Fe, Mn, Co, Cu), carbonates and hydroxides (of Ca, Sr, Ba). The work then focused on the thermodynamic equilibria to determine the theoretical transition temperatures and energy storage capacities of the selected materials. An experimental study was carried out in order to determine the reaction temperatures, oxygen storage capacities and enthalpies for each reaction, and to demonstrate their complete reversibility upon cycling. Mixed metal oxides (binary systems of Mn-Fe, Co-Fe, Co-Cu, Mn-Cu, Mn-Co) and A- and B-site substituted perovskites were developed to optimize their thermochemical energy storage properties. Regarding carbonates and hydroxides of Ca, Sr, Ba, the addition of a stabilizing agent (MgO) allowed improving the materials cycling stability and reactions reversibility during successive cycles. Finally, a novel lab-scale solar reactor was experimentally tested in order to investigate the continuous decomposition of CaCO_3 particles for thermochemical solar energy storage application.

Keywords: Thermochemical energy storage, solar energy, solid-gas reactions, mixed oxides, carbonates, hydroxides.