



HAL
open science

Caractérisation thermique de matériaux composites dédiés au stockage de chaleur par réaction chimique pour des applications dans le domaine du bâtiment

Julie Dussouillez

► **To cite this version:**

Julie Dussouillez. Caractérisation thermique de matériaux composites dédiés au stockage de chaleur par réaction chimique pour des applications dans le domaine du bâtiment. Thermique [physics.class-ph]. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSE1318 . tel-03324254

HAL Id: tel-03324254

<https://theses.hal.science/tel-03324254>

Submitted on 23 Aug 2021

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.



N° d'ordre NNT : 2020LYSE1318

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de

L'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale MEGA (ED 162)

Mécanique, Énergétique, Génie Civil, Acoustique

Spécialité de doctorat : Energétique

Discipline : Thermique et Energétique

Soutenue publiquement le 16/12/2020, par :

Julie DUSSOUILLEZ

Caractérisation thermique de matériaux composites dédiés au stockage de chaleur par réaction chimique pour des applications dans le domaine du bâtiment

Devant le jury composé de :

Le Pierres, Nolwenn

Professeure des Universités

Présidente

Ginestet, Stéphane

Professeur des Universités

Rapporteur

Rivenet, Murielle

Professeure des Universités

Rapporteuse

Le Pierres, Nolwenn

Professeure des Universités

Examinatrice

Giroux-Julien, Stéphanie

Maître de conférence

Examinatrice

Johannes, Kévyn

Professeur des Universités

Directeur de thèse

Kuznik, Frédéric

Professeur des Universités

Co-directeur de thèse

Michel, Benoît

Maître de conférence

Invité

Gremillard, Laurent

Directeur de Recherche

Invité

École Doctorale MEGA (ED 162)
Mécanique, Énergétique, Génie Civil, Acoustique

THÈSE

Pour obtenir le grade de docteur

délivré par

l'Université Claude Bernard Lyon 1

Spécialité doctorale “Énergétique”

présentée et soutenue publiquement par

Julie DUSSOUILLEZ

le 16 décembre 2020

Caractérisation thermique de matériaux composites dédiés au stockage de chaleur par réaction chimique pour des applications dans le domaine du bâtiment

Directeur de thèse : **Kévy J. JOHANNES**

Co-directeur de thèse : **Frédéric KUZNIK**

Devant le jury composé de :

GINESTET Stéphane,	Rapporteur	Professeur des Universités
RIVENET Murielle,	Rapporteuse	Professeure des Universités
LE PIERRES Nolwenn,	Examinatrice	Professeure des Universités
GIROUX-JULIEN Stéphanie,	Examinatrice	Maître de Conférences
MICHEL Benoît,	Invité	Maître de Conférences
GREMILLARD Laurent,	Invité	Directeur de Recherche

Remerciements

Je remercie les membres du jury de s'être intéressés à mon travail et d'avoir acceptés d'évaluer ma thèse. Leurs remarques et questions pertinentes et intéressantes ont permis d'apporter un regard neuf sur ce sujet et, je l'espère, de mieux cerner et comprendre le travail effectué. Un grand merci à Murielle RIVENET et Stéphane GINESTET d'avoir accepté d'endosser la lourde tâche de rapporteur. Merci à eux pour le travail et le temps consacrés à la lecture de mon manuscrit. Aussi, j'aimerai porter une attention particulière à Murielle, pour son soutien et ses encouragements lors des « dernières lignes droites » de ce projet de thèse, que ce soit avant de rendre mon manuscrit et même juste avant ma soutenance. Malgré le fait que nous ne nous soyons jamais rencontrées, cela m'a beaucoup touchée et a été une bonne source de motivation pour finir. Je remercie également Nolwenn LE PIERRES de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Son aide à travers ses diverses questions et remarques m'a permis de prendre du recul sur mon travail et d'améliorer la version finale de mon manuscrit. Merci également à Stéphanie GIROUX-JULIEN d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse. C'était très appréciable d'avoir une personne de connaissance qui plus est, bienveillante dans mon jury de thèse. Je voudrais également remercier Laurent GREMILLARD pour ses trois années de coopération au sein du projet ANR-DECARTH. Malgré nos différences de domaines scientifiques (thermique / matériaux), Laurent s'est toujours montré très intéressé par mon travail, par mes résultats, et même par les problèmes techniques que je pouvais rencontrer. Nos diverses discussions lors des réunions d'avancement du projet nous ont permis d'essayer de trouver ensemble, des solutions appropriées et performantes. C'était pour moi un plaisir de l'avoir parmi les membres du jury.

Merci à Kévy JOHANNES d'avoir accepté de diriger cette thèse au sein du projet ANR-DECARTH et de m'avoir permise de participer à un projet pluridisciplinaire dans lequel j'ai pu travailler en collaboration avec d'autres unités de recherche. Expérience très enrichissante.

Je remercie chaleureusement Frédéric KUZNIK, mon co-directeur de thèse, pour son implication et sa bienveillance scientifique. J'ai apprécié travailler avec Frédéric, en particulier lors de ma deuxième et troisième année de thèse, principalement consacrées à la conception du réacteur thermochimique et aux tests des différents échantillons. Frédéric s'attachait toujours à vérifier que tout était clair pour moi et n'hésitait pas à reformuler plusieurs fois si nécessaire, ce qui était fort appréciable. Ses conseils et son expérience ont été très formateurs.

Je voudrais également remercier Benoît MICHEL pour son aide et son implication tout au long de mon projet de thèse. Présent quasiment dès le début et surtout jusqu'au bout de ma thèse, il a toujours cru en moi, même bien avant moi. Son soutien scientifique de grande qualité, mais également son soutien moral sans faille ont été pour moi essentiels et m'ont donné la force

d'aller au bout du travail qui m'avait été confié. Je le remercie aussi pour ses nombreuses relectures de mes diverses productions scientifiques, que ce soit des papiers de journaux scientifiques, de conférences internationales ou même de mes présentations PowerPoint. Il a été pour moi un encadrant, un exemple à suivre pour aller jusqu'au bout des choses, mais aussi et surtout un ami ! Je suis contente d'avoir eu le courage (ou la maladresse) d'interrompre ta conversation dans les escaliers du labo pour te demander si c'était bien toi « Benoît MICHEL » dont j'étais en train de lire la thèse, et je suis très heureuse que la thermochimie nous ait rapproché pendant ces trois années. Merci de m'avoir aidé à essayer de « révolutionner la thermochimie » (et de m'avoir permis d'apprendre à poser des tomettes à l'ancienne) !

Je remercie chaleureusement les deux autres doctorants du projet DECARTH, Lucie Tabard la conceptrice en cheffe des matrices céramique et Alexandre Malley-Ernewein le pro des simulations et de la théorie constructale. Ça a été très motivant de travailler ensemble et de donner une orientation commune à chacune de nos thèses. La proximité géographique avec Lucie, qui travaillait également sur le campus de la Doua nous a permis de discuter et réaliser, ensemble, le dimensionnement de nos échantillons, et de mettre au point les techniques d'imprégnation. Une pensée particulière également à Alexandre, que j'ai connu sur les bancs de l'école à Strasbourg et qui a soutenu sa thèse le 16 décembre 2019, soit un an tout juste avant moi. Merci pour ton soutien et ces apéros Toulousains !

Un énorme merci aux équipes techniques du CETHIL (l'atelier et l'instrumentation) pour leur travail et leur accompagnement tout au long de la conception et réalisation de mon banc expérimental. Merci à Christophe pour ton imagination débordante, que ce soit pour la conception du réacteur ou pour les pièces d'assemblage par impression 3D. C'était vraiment super chouette de bosser avec toi. Un grand merci aussi à Nicolas (alias Nico) pour son travail minutieux d'usinage ou de découpe des échantillons. Encore désolée d'avoir fait autant d'essais et vidé autant de bouteilles d'azote... mais c'était pour la science !! ☺ Merci aussi à Xavier et Antoine pour leur aide. Merci pour votre bonne humeur et pour la bonne ambiance qui règne à l'atelier. Merci à l'équipe instrum' (Anthony, Serge et Pierrick), pour leur aide, du choix des capteurs à la mise en service, en passant par l'optimisation du fichier Labview. J'ai appris plein de choses que je n'aurais même pas imaginé grâce à vous, alors merci.

Je remercie aussi toute l'équipe du secrétariat, et plus particulièrement Nazaré et Mériem pour les nombreuses commandes que j'ai dû passer, en particulier lors de la conception du réacteur thermochimique. Je dois avouer qu'on a quand même bien rigolé et que c'était un plaisir de venir vous voir. Merci également à Marilynne pour sa gentillesse et bienveillance. Et merci à Edwige pour les quelques commandes de bouteilles d'azote.

Je remercie également très chaleureusement Sylvie SESMA du laboratoire Ampère (INSA Lyon) qui m'a accueillie dans son laboratoire et qui m'a consacré un peu de son temps pour faire des premiers tests de débits pour le dimensionnement de mon banc expérimental. Merci pour ta gentillesse et ta bienveillance.

Merci également à l'équipe combustion pour leur bonne humeur et leurs idées pour améliorer la résistance et la tenue de mes échantillons. Même si finalement cela n'a pas été très concluant, c'était très sympa d'échanger avec vous : merci Manu et Cédric !

Je voudrais également remercier Mathieu GALTIER pour son soutien, ses conseils et ses nombreuses fois où j'ai squatté le bureau qu'il partage avec Benoît. Merci aussi à Maxime ROGER pour son soutien et sa gentillesse. Un grand merci à Agnès DELMAS qui m'a, entre autres, accompagnée dans les moments les plus difficiles. Merci pour ton soutien et tes conseils.

Merci aux copains du labo et à la team des K'fétériens pour les pauses café et les soirées Lyonnaises. Merci à Damien, Niko, Eloïse, Khriscia, Rémy, Sandra, Christophe, Mathilde, Jean, Janett, David, Thomas, Bao, Gabriele, Ghady, Yassine, Elise, Léa, etc, ainsi que mes anciens collègues du CETHIL que j'ai eu le plaisir de retrouver chez Carrier : Adrien, Alexis et Raphaël (alias Pépito)! Merci aussi à Marie pour son soutien et ses conseils de post-doctorante dans la dernière ligne droite. C'était chouette de partager toi cette expérience, surtout dans ce contexte sanitaire qui nous éloignait chaque jour un peu plus les uns des autres. Un remerciement spécial pour Benjamin Govehovitch, ce « geek » de l'informatique, qui m'a enseigné une partie de ses secrets sur VBA et L^AT_EX. Merci de m'avoir aidé à confectionner un manuscrit qui me ressemble et qui me rend fière d'avoir consacré trois années sur ce sujet de thèse. Un grand merci à Christophe L. et Sophie mes co-bubu de qualité, toujours dispo pour rigoler, manger du chocolat et faire des dessins au tableau! Merci pour votre soutien sans faille et ses bons moments partagés. Vous avez su assaisonner ces trois années avec autre chose que du sel, c'était sympa!

Je voudrais aussi remercier toutes les personnes du CETHIL qui m'ont soutenue et encouragée pendant ces trois années au laboratoire. J'aimerais également remercier les copains de Yoyo : Aurélie, Fabien et Guy. Merci pour ces repas partagés et votre bonne humeur. Ça m'a beaucoup touché que vous vous intéressiez à ma thèse comme ça, même s'il n'a pas toujours été évident de vous faire comprendre que je travaillais sur du sel et non pas sur « des sels »! Je remercie également Lauren Farcot, qui m'a initiée à la thermochimie lorsque j'étais en stage de fin d'études au CEA INES, à Chambéry. C'est grâce à elle que j'ai découvert la thermochimie et c'est elle qui m'a motivée pour postuler à cette thèse. Merci Lauren!

Un remerciement un peu particulier à Edem N'Tsoukpoe que je ne connais absolument pas personnellement mais qui, sans le savoir, m'a accompagné tout au long de ma thèse avec ses différentes publications, toutes plus intéressantes et complètes les unes que les autres. Son travail précurseur et ses essais sur le LaCl_3 , m'ont quand même permis de ne pas littéralement partir de « zéro » avec ce sel peu étudié mais très prometteur, et c'était fort appréciable!

Un grand merci à l'entreprise Carrier, dans laquelle je suis depuis début novembre 2020, qui m'a proposée de me prêter une salle de conférence pour que je puisse soutenir dans des conditions favorables et agréables. Je les remercie également d'avoir accepté d'inviter ma famille malgré les nombreuses restrictions liées au contexte sanitaire, sans quoi cette dernière étape aurait été beaucoup moins belle et sympathique. Et une spéciale dédicace à ma nouvelle team Mako pour leur soutien et leurs encouragements, en particulier les semaines avant ma soutenance.

Je remercie de tout mon cœur mes proches. Merci à mes supers copains d'école d'ingé pour leur soutien, leurs questions, et leur implication tout au long de cette aventure. Merci Marine, Julien, Galou, Théo, Flo et Jules! Je remercie également mes copinous d'enfance, en particulier Delphine pour ton soutien et ces déjeuners quasi hebdomadaires qui ont été pour moi une bouffée d'oxygène dans les moments heureux et les autres, un peu plus compliqués. Merci aussi à Alice, Camille, Messane, Guillaume, Alexandre, Simon et al. ☺

Merci à Yohann (mon p'tit Yoyo) de m'avoir soutenu et supporté (dans tous les sens du terme!) pendant cette période qui n'a pas toujours été facile à vivre. Merci pour ton soutien et tes nombreuses relectures et corrections de la quasi-totalité de mes productions scientifiques.

Un énorme MERCI à ma famille, et en particulier à mon frère, ma sœur, mes parents et mes grands-parents. Merci pour votre soutien, vos encouragements, votre motivation pour que je finisse cette thèse et que vous puissiez enfin connaître la fin de l'histoire! Merci de vous être montrés si intéressés par ce sujet et cette technologie qui me passionnait et me passionne toujours. Merci d'avoir essayé de comprendre les enjeux scientifiques et techniques ainsi que les applications possibles de ce sujet de thèse. C'était un réel plaisir pour moi de pouvoir vous en parler et de trouver des comparaisons à la vie de tous les jours pour que vous puissiez comprendre un peu plus en détail ce sujet. Et merci à tout ceux qui m'ont conseillé de mettre du riz dans mon réacteur thermochimique pour éviter les problèmes d'agglomération des cristaux de sel. Ce n'était peut-être pas la meilleure des solutions, mais ça m'a beaucoup plu! Un grand merci à mes nombreux relecteurs, plus ou moins pro de l'orthographe : merci Maman, Marion, Mamie, Papy, Yoyo et bien sûr Tata Steph!

Pour finir, une spéciale dédie à mon p'tit Papy et un immense merci tes conseils (scientifiques ou non), et ton soutien. Merci de m'avoir accompagné du début à la fin de ces trois ans, et même avant de commencer, en m'aidant à choisir le sujet qui me correspondrait le mieux! Je te l'ai déjà dit en live, mais encore une fois, merci pour tes supers gènes de docteur ☺ Je suis très fière de savoir que ce manuscrit se retrouvera bientôt à côté du tien, même si celui-ci n'a pas été tapé à la machine à écrire..!

Résumé de la thèse

Le stockage thermochimique repose sur le principe d'une réaction renversable : endothermique dans un sens et exothermique dans l'autre. Ce type de stockage de chaleur basé sur des cycles d'hydratation et de déshydratation de cristaux de sels réactifs, s'inscrit dans un contexte de réduction de la consommation d'énergie des bâtiments et de valorisation des énergies renouvelables. Grâce à ses performances théoriques élevées, telles que les densités énergétiques des matériaux, le stockage de chaleur par thermochimie tend à devancer les autres systèmes de stockage d'énergie, comme les systèmes de stockage par chaleur sensible ou par chaleur latente, en particulier pour le stockage thermique à long terme. Néanmoins, les études menées dans ce domaine montrent que les transferts de masse restent faibles et loin des valeurs théoriques envisageables. La cause est liée à la formation d'hydrates sur les couches superficielles des cristaux qui limitent voire empêchent toute hydratation, et donc tout transfert de chaleur. Afin de remédier à ce problème d'agglomération, l'utilisation de matrices poreuses a été envisagée. Elles devraient permettre le bon déroulement de la réaction d'hydratation (exothermique) en séparant physiquement chaque cristal de sel réactif.

Dans la littérature, trois sels ont été identifiés comme prometteurs pour le stockage de chaleur dans un contexte bâtiment : le bromure de strontium (SrBr_2), le sulfate de magnésium (MgSO_4) et la chlorure de lanthane (LaCl_3). La littérature concernant ce dernier est limitée et les résultats ne convergent pas.

Dans ce contexte, des études de caractérisations thermiques par analyse thermogravimétrique (ATG-DSC) ont été réalisées en déshydratation sur des échantillons de LaCl_3 . Une méthode de détermination de la température de déclenchement des réactions chimiques a été mise au point et utilisée afin de tracer le diagramme d'équilibre de ce sel. Des matériaux composites ont ensuite été fabriqués par imprégnation de sels dans une matrice poreuse en céramique fabriquée par impression 3D au laboratoire partenaire : MATEIS. Enfin, un banc expérimental a été conçu et mis en place au laboratoire afin de tester les performances du LaCl_3 à plus grande échelle et de les comparer aux autres sels prometteurs. Ce réacteur thermochimique, reproduit à l'échelle du laboratoire a permis d'étudier les transferts de masse et chaleur au sein des sels réactifs. Le LaCl_3 a été testé pour différentes mises en œuvre : en lit de sel et sous forme de matériau composite de céramique. Des essais ont également été effectués sur des mousses commerciales d'alumine et de polyuréthane. La cyclabilité et les performances thermiques de ces matériaux composites ont été évaluées et comparées.

Abstract

Thermochemical heat storage is rested on a principle of a reversible chemical reaction : endothermic in one way or exothermic in the other. This type of heat storage based on consecutive hydration and dehydration cycles of hygroscopic salt crystals falls within an approach of reduction of energy consumption of new and existing buildings. Thanks to its high theoretical performance, thermochemical heat storage is tending towards getting ahead of other energy storage systems as sensible or latent storage, especially for long term thermal storage. Nevertheless, the studies carried out in this field show that mass transfers remain low and far from conceivable theoretical values. The cause is linked to the formation of hydrates on the superficial layers of crystals which limit or even prevent any hydration, and therefore any heat transfer. In order to counteract the negative effect of this phenomenon, composites materials composed of a porous matrix with impregnated salts are studied. They should allow avoiding parasitic reactions during the hydration process (exothermic) by physically separating each crystal of reactive salt.

In the literature, three salts have been identified as promising for heat storage in a building applications : strontium bromide (SrBr_2), magnesium sulfate (MgSO_4) and lanthanum chloride (LaCl_3). The literature on the latter is limited and results are not converge.

In this context, thermal characterization studies by thermogravimetric analysis (ATG-DSC) were carried out in dehydration process on LaCl_3 samples. A method for determining the onset temperature of chemical reactions was developed and used in order to find the equilibrium diagram of this salt. Composite materials were then manufactured by impregnation of salts in a porous ceramic matrix manufactured by 3D printing at the partner laboratory : MATEIS. Finally, an experimental bench test was designed and set up in the laboratory in order to test the performances of LaCl_3 on a larger scale and to compare this salt with the other promising. This thermochemical reactor, reproduced on a laboratory scale, allowed to study mass and heat transfers within reactive salts. The LaCl_3 has been tested for different configurations : in a salt bed and as ceramic composite material. Tests were also carried out on commercial foams of alumina and polyurethane. The cyclability and thermal performance of these composite materials have been evaluated and compared.

Table des matières

1	État de l'art et problématique	39
1.1	État de l'art du stockage d'énergie thermique	41
1.1.1	Stockage par chaleur sensible	43
1.1.2	Stockage par chaleur latente (MCP)	43
1.1.3	Stockage par sorption	44
1.1.3.1	Définitions	44
1.1.3.2	Fonctionnement des systèmes à sorption	47
1.1.3.3	Critères de sélection des matériaux de sorption	49
1.1.3.4	Sorption physique	49
1.1.3.5	Chimisorption - Réaction chimique solide/gaz	54
1.2	État de l'art du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	66
1.2.1	Caractérisation du nombre de réactions chimiques	66
1.2.2	Diagramme thermodynamique du LaCl_3	67
1.3	Conclusion de l'étude bibliographique : problématiques et verrous scientifiques .	70
2	Caractérisation du matériau à l'échelle des cristaux – Étude thermodynamique et cinétique du LaCl_3	71
2.1	Matériels et méthodes	73
2.1.1	Matériel utilisé et matériau étudié	73
2.1.2	Méthodes de caractérisation	75
2.2	Protocoles expérimentaux	78

2.2.1	Études thermodynamiques	78
2.2.1.1	Mode opératoire de l'étude de déshydratation	78
2.2.1.2	Mode opératoire de l'étude d'hydratation	80
2.2.2	Études cinétiques	81
2.2.2.1	Études préliminaires - Conditions d'analyses	81
2.2.2.2	Études préliminaires - Résultats expérimentaux	83
2.2.2.3	Étude de la première réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	85
2.2.2.4	Étude de la deuxième réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	87
2.3	Résultats de l'étude thermodynamique	89
2.3.1	Lecture des résultats expérimentaux des analyses thermogravimétriques du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	89
2.3.2	Analyse thermogravimétrique de la déshydratation	91
2.3.2.1	Influence de la vitesse de chauffe sur la qualité des résultats	91
2.3.2.2	Influence de la vitesse de déshydratation sur les températures de déclenchement des réactions chimiques	93
2.3.2.3	Température de déclenchement	95
2.3.2.4	Définition du diagramme d'équilibre du LaCl_3	97
2.3.3	Analyse thermogravimétrique de l'hydratation	98
2.4	Résultats de l'étude cinétique	101
2.4.1	Étude de la première réaction de décomposition du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	101
2.4.1.1	Influence de la température de déshydratation	101
2.4.1.2	Influence de la pression de vapeur d'eau	103
2.4.1.3	Étude de la force motrice	103
2.4.1.4	Cyclage et reproductibilité	105
2.4.1.5	Conclusion sur l'étude cinétique de la première réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	107
2.4.2	Étude de la deuxième réaction de décomposition du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	107
2.4.2.1	Influence de la température de déshydratation	107
2.4.2.2	Influence de la pression de vapeur d'eau	109

2.4.2.3	Étude de la force motrice	110
2.4.2.4	Conclusion sur l'étude cinétique de la deuxième réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	111
2.5	Conclusion	112
3	Caractérisation du matériau à l'échelle macroscopique – Fabrication des composites et description du banc expérimental	113
3.1	Étude des matériaux hôtes	115
3.1.1	Matrices poreuses en céramique issues du laboratoire MATEIS	115
3.1.1.1	Intérêts du matériau choisi : la céramique	115
3.1.1.2	Design de la matrice	115
3.1.1.3	Études au microscope optique	119
3.1.2	Mousse d'alumine commerciale	120
3.1.3	Mousse polyuréthane commerciale	120
3.2	Élaboration des matériaux composites : {matériau hôte + sel réactif}	121
3.2.1	Matériaux composites à base de céramique	121
3.2.1.1	Influence de la porosité initiale de la matrice céramique :	122
3.2.1.2	Influence du temps d'imprégnation :	123
3.2.1.3	Influence du nombre d'imprégnations successives :	124
3.2.1.4	Influence de la nature de l'hydrate de sel :	125
3.2.1.5	Conclusions sur les paramètres influant le taux d'imprégnation des matrices céramiques :	126
3.2.1.6	Étude de l'imprégnation au microscope optique	127
3.2.2	Matériaux composites à base de mousse d'alumine	127
3.2.3	Matériaux composites à base de mousse polyuréthane	128
3.2.3.1	Tests d'imprégnation	128
3.2.3.2	Étude de l'imprégnation au microscope optique	130
3.3	Description du banc expérimental	132
3.3.1	Systèmes de chauffage : cordons chauffants	135
3.3.2	Système d'humidification	135

3.3.3	Le réacteur thermochimique : conception et design	136
3.4	Capteurs, contrôle et acquisition	137
3.4.1	Contrôle et mesure de la température et hygrométrie du gaz	137
3.4.2	Pression différentielle et évaluation de la perte de charge aux bornes de l'échantillon	139
3.4.3	Incertitudes de mesures	140
3.4.4	Contrôle et Acquisition / Diagramme de l'instrumentation / schéma du labview©	140
3.5	Conclusion	142
4	Étude des matériaux composites à base de matrice céramique	143
4.1	Étude en hydratation	145
4.1.1	Protocole opératoire	145
4.1.2	Choix des conditions expérimentales	146
4.1.3	Calculs de puissances et densités énergétiques	147
4.1.3.1	Puissance de chaleur sensible	147
4.1.3.2	Puissance enthalpique sur l'azote humide	148
4.1.3.3	Puissance de réaction sur le sel	148
4.1.3.4	Incertitudes sur les puissances	149
4.1.3.5	Variation de la masse au cours du temps	150
4.1.3.6	Densité énergétique :	151
4.1.3.7	Avancement de la réaction :	151
4.2	Étude du LaCl_3 en lit de sel	151
4.2.1	Mise en œuvre du matériau	151
4.2.2	Résultats expérimentaux	153
4.2.2.1	Étude des températures maximales	153
4.2.2.2	Puissances dégagées lors de la réaction chimique	158
4.2.2.3	Énergie libérée par la réaction chimique	160
4.2.3	Perte de charge du lit de sel	161

4.3	Étude du LaCl_3 sous forme de matériau composite à base de céramique	162
4.3.1	Matrices poreuses en céramique	162
4.3.1.1	Mise en œuvre du matériau composite	162
4.3.1.2	Résultats expérimentaux	164
4.3.2	Mousse d'alumine	171
4.3.2.1	Mise en œuvre du matériau composite	171
4.3.2.2	Résultats expérimentaux	171
4.4	Conclusion	173
5	Étude de composites à base de polyuréthane	175
5.1	Étude du LaCl_3	177
5.1.1	Mise en œuvre du matériau composite	177
5.1.2	Résultats expérimentaux	177
5.1.2.1	Étude des températures maximales	177
5.1.2.2	Reproductibilité des essais	180
5.1.3	Puissance et énergie	182
5.1.4	Perte de charge	186
5.2	Étude du SrBr_2 sous forme de matériau composite	188
5.2.1	Comparaison de deux matériaux composites	188
5.2.1.1	Étude des températures maximales dégagées	188
5.2.1.2	Puissances et énergies	189
5.2.1.3	Perte de charge	191
5.2.2	Étude en cyclage	192
5.2.2.1	Étude des températures maximales	192
5.2.2.2	Puissances et énergies	194
5.3	Étude de cas pour un système réel	196
5.3.1	Système de stockage de chaleur à base de mousse polyuréthane imprégnée de LaCl_3	196

5.3.2	Système de stockage de chaleur à base de mousse polyuréthane imprégnée de SrBr_2	197
5.4	Conclusion	198
	Bibliographie	203

Table des figures

1	Part des énergies renouvelables dans la consommation finale brute d'énergie de 2005 à 2019 (réalisé) et trajectoire prévue pour atteindre l'objectif de 2020 - [1]	33
2	Consommation finale énergétique par secteur en France [1]	34
1.1	Comparaison de la densité énergétique volumique en fonction de la température pour les quatre types de stockage de chaleur [22]	42
1.2	Comparaison des densités énergétiques des types de stockage de chaleur avec leur état de développement [5]	42
1.3	Principe du stockage de chaleur latente pour un changement de phase solide-liquide [5]	44
1.4	Exemples de systèmes ouverts de stockage par sorption au cours des phases de décharge/charge [26]	46
1.5	Stockage d'Énergie Thermique, [13, 5, 29, 9]	47
1.6	Cycle du stockage de chaleur par sorption [13]	48
1.7	Principe d'un système de stockage saisonnier par absorption [32]	50
1.8	Principe du stockage de chaleur par thermochimie	54
1.9	Principe de fonctionnement d'un système fermé - [66]	56
1.10	Principe de fonctionnement d'un système ouvert - [67]	56
1.11	Isotherme d'adsorption de vapeur d'humidité pour les différents échantillons testés - [31]	60
1.12	Densité énergétique massique (gauche) et volumique (droite) [92]	62
1.13	Comparaison des quantités d'eau sorbées du gel de silice et du composite de {silice + CaCl ₂ } - [16]	63

1.14	Comparaison des quantités d'eau sorbée du gel de silice et du composite de {silice + CaCl ₂ } - [16]	64
1.15	Décomposition thermique de l'hydrate de LaCl ₃ sous un flux d'air humide équivalent à une pression partielle de vapeur d'eau de 10 mbar [106]	67
1.16	Diagramme thermodynamique du LaCl ₃ suivant les littératures [110, 111, 112, 108, 109, 113]	69
2.1	Représentation schématique des interactions gazeuses entre le Wetsys et le Sensys et des connections avec le système d'acquisition	73
2.2	Agencement des 120 thermocouples au niveau des nacelles dans la thermobalance du Sensys [114]	74
2.3	Représentations en trois dimensions du four et de la tête de la thermobalance. Les nacelles en suspension sur la balance sont visibles (à droite). Schéma de principe permettant la visualisation des flux d'azote représenté par des flèches bleues (à gauche)	75
2.4	Représentation graphique de la méthode de détermination du déclenchement de la température de déshydratation – Exemple de la première réaction de déshydratation du LaCl ₃ heptahydraté	76
2.5	Évolution des consignes de température et pression de vapeur d'eau pour l'étude thermodynamique d'échantillons de poudre de LaCl ₃ hydratée en déshydratation à 2, 5, 10 et 25mbar	79
2.6	Protocole expérimental pour l'étude d'hydratation du LaCl ₃ à une pression de vapeur d'eau de 10 mbar	81
2.7	Protocole expérimental des études de la géométrie et de la masse initiale des échantillons - déshydratation réalisée respectivement à 70 °C pour la géométrie et 60 °C pour la masse, avec une pression partielle de vapeur d'eau de 10 mbar	82
2.8	Évolution du nombre de molécules d'eau en fonction du temps au cours de la déshydratation de deux échantillons de LaCl ₃ heptahydraté : l'un en grain et l'autre sous forme de poudre broyée. Étude réalisée à 70 °C, 10 mbar	83
2.9	Évolution du nombre de molécules d'eau en fonction du temps au cours de la déshydratation : Influence de la masse initiale de l'échantillon sur la cinétique de la première réaction de déshydratation du LaCl ₃ heptahydraté. Étude menée à 60 °C, 10 mbar	84
2.10	Évolution de la vitesse de déshydratation en [mg/min] en fonction des différents échantillons - Dérivée première de la masse par rapport au temps	85
2.11	Protocoles expérimentaux pour l'étude de l'influence de la température de déshydratation sur la cinétique de la première réaction de déshydratation du LaCl ₃ . Essais réalisés avec quatre échantillons équivalents pour des consignes de températures différentes à pression de vapeur égale à 10 mbar	86

2.12	Protocoles expérimentaux de l'étude de l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la cinétique de la première réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Essais réalisés avec quatre échantillons équivalents pour des consignes de pression de vapeur d'eau différentes et une température de déshydratation égale à 60°C .	87
2.13	Protocoles expérimentaux pour l'étude de l'influence de la température de déshydratation sur la cinétique de la deuxième réaction de déshydratation du LaCl_3 .	88
2.14	Protocoles expérimentaux pour l'étude de l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la cinétique de la deuxième réaction de déshydratation du LaCl_3 .	89
2.15	Étude en déshydratation de 3mg de poudre de LaCl_3 heptahydraté à 10mbar avec une vitesse de chauffe de $0,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (signal TG en vert et DSC en rouge)	90
2.16	Étude en déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à une pression de vapeur d'eau de 10 mbar et une température de déshydratation de 200°C pour différentes vitesses de chauffe ($0,05$; $0,2$; $0,5$; 1 et $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)	91
2.17	Étude en déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à une pression de vapeur d'eau de 5 mbar et une température de déshydratation de 200°C pour différentes vitesses de chauffe ($0,2$; $0,5$; et 10 et $15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)	92
2.18	Étude en déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à une pression de vapeur d'eau de 2 mbar et une température de déshydratation de 200°C pour des vitesses de chauffe de $0,2$ et $0,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	93
2.19	Évolution de la perte de molécules d'eau lors du processus de déshydratation en fonction de la vitesse de chauffe pour 10, 5 et 2mbar	94
2.20	Étude des températures de déclenchement pour chacune des trois réactions de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pour différentes vitesses de chauffe	95
2.21	Étude en déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à une pression de vapeur d'eau de 2 mbar et une température de déshydratation de 200°C pour des vitesses de chauffe de $0,2$ et $0,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	97
2.22	Diagramme thermodynamique du chlorure de lanthane et ses hydrates. Représentation des trois équilibres thermodynamiques	98
2.23	Résultats expérimentaux de l'étude d'hydratation du LaCl_3 menée à 10 mbar pour une vitesse de refroidissement progressive et égale à $0,05 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	99
2.24	Résultats expérimentaux de l'étude d'hydratation du LaCl_3 menée à 10 mbar pour une vitesse de refroidissement progressive et égale à $0,1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	100
2.25	Avancement de la réaction suivant la température	101
2.26	Étude de l'influence de la température sur la cinétique de la première réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à une pression de vapeur d'eau de 10 mbar et des températures variant de 55 à 70°C à $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	102

2.27	Évolution de la vitesse en [mg/min] en fonction des différentes températures de déshydratation - Dérivées premières des températures - sur la cinétique de la première réaction de décomposition du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	102
2.28	Étude de l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la cinétique de la première réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à une température de 60°C , pour différentes pressions de vapeur d'eau variant de 5 à 20 mbar	103
2.29	Comparaison de la force motrice des réactions de déshydratation, pour les études en température et pression de vapeur d'eau, en fonction du temps de réaction nécessaire pour obtenir 90% de perte de la masse	104
2.30	Étude de la première réaction de décomposition du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sur sept cycles consécutifs à une pression de vapeur d'eau de 10 mbar et une température de déshydratation de 60°C pour des vitesses de chauffe de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Étude en déshydratation (a), hydratation (b)	106
2.31	Étude de l'influence de la température de déshydratation sur la cinétique de la deuxième réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pour des conditions isothermes-isobares (10 mbar)	108
2.32	Évolution des vitesses de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pour obtenir la structure cristalline monohydratée du sel	108
2.33	Influence de la pression de vapeur d'eau sur la cinétique de la deuxième réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Essais menés sous des conditions isothermes-isobares, pour une température de déshydratation fixée à 100°C et une pression de vapeur d'eau de 5, 10, 15 ou 20 mbar respectivement, suivant le cas étudié .	109
2.34	Évolution de la vitesse de déshydratation pour quatre échantillons de poudre de $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, étudiés à des pressions de vapeur d'eau de 5, 10, 15 ou 20 mbar .	109
2.35	Étude du temps nécessaire pour obtenir 90% de déshydratation du solide $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la force motrice calculée. Comparaison de l'influence de la température et de la pression de vapeur d'eau	110
3.1	Matrice poreuse céramique : a) Impression 3D ; b) matrice poreuse de 2 cm^3 [123]	116
3.2	Représentation schématique de la macro-structure de la matrice céramique : design 2D (a), Désigne 3D (b) et photo microscope numérique (Dinolite AM75115MTF) de la matrice céramique	116
3.3	Formulation de la pâte et ajout de porogène [123]	117
3.4	Échelle des diamètres des pores obtenus en fonction du type du porogène [123]	118
3.5	Élaboration des pâtes de zircone de céramique : comparaison de différents porogènes [123]	118
3.6	Étude des filaments de céramique d'une matrice vide au microscope optique avec un grossissement x5	119

3.7	Étude des filaments de céramique d'une matrice vide au microscope optique avec un grossissement x10	119
3.8	Étude des espaces vides entre les filaments de céramique d'une matrice non imprégnée au microscope optique avec un grossissement x10	120
3.9	Protocole final de fabrication du matériau composite matrice + sel	121
3.10	Imprégnations successives des échantillons de matrice céramique dans une solution de LaCl_3 : imprégnation n1 (a), imprégnation n2 (b), restes de ce qui était initialement la matrice imprégnée récupérée dans un tamis (c)	124
3.11	Images obtenues au microscope optique sur une matrice céramique élaborée au laboratoire MATEIS, imprégnée de cristaux de chlorure de lanthane hydraté. Dépôt de cristaux de sel entre deux filaments de céramique (a et b), filaments de céramique imprégnés de sel (b et d)	127
3.12	Découpe d'un échantillon de mousse d'alumine	128
3.13	Préparation par imprégnation d'un échantillon constitué de deux mousses d'alumine	128
3.14	Imprégnations successives des échantillons de mousse polyuréthane : mousse polyuréthane (a), une seule imprégnation (b), deux imprégnations successives (c) trois imprégnations successives (d)	129
3.15	Photographie de la mousse étudiée au microscope optique : vue de côté (a), vue de face (b), mousse coupée en deux dans le sens de la hauteur (c)	130
3.16	Étude au microscope optique de la zone supérieure de la mousse de polyuréthane imprégnée	131
3.17	Étude au microscope optique de la zone du milieu de la mousse de polyuréthane imprégnée	131
3.18	Étude au microscope optique de la zone inférieure de la mousse de polyuréthane imprégnée	132
3.19	Schéma de principe du réacteur thermochimique	133
3.20	Montage du banc expérimental avant isolation	134
3.21	Schéma de principe du système d'humidification (à gauche) et photo en conditions réelles d'expérimentation (à droite)	136
3.22	Schéma 3D du réacteur et positionnement de l'échantillon (a) ; Coupe CAO intérieure du réacteur (b) ; Vue réelle du réacteur et de la cassette (c)	136
3.23	Précision de la mesure d'humidité (à gauche) et de température (à droite) pour la gamme totale de fonctionnement des thermo-hygromètres HygroClip2 Rotronic	138
3.24	Courbe de réseau du réacteur obtenue pour 4 débits volumiques d'azote	139

3.25	Contrôle des débitmètres et cordons chauffants	140
3.26	Diagramme de l'instrumentation du banc expérimental	141
4.1	Protocole opératoire pour les études d'hydratation des sels réactifs	146
4.2	Incertitude sur les mesures de puissance sensible	149
4.3	Taille des cristaux de poudre de LaCl_3	151
4.4	Représentation en 3 dimensions du module fabriqué en ABS par impression 3D pour les essais en configuration en lit de sel	152
4.5	Mise en oeuvre de la configuration en lit de sel : Pièces d'assemblage constituant le module (a), grille de cuivre et polymère (b), cassette avec rebord intérieur pour maintenir le module et l'échantillon (c), mise en place des deux grilles (d), insertion du sel déshydraté dans le module (e), intégration de l'ensemble dans la cassette ABS (f)	152
4.6	Résultats d'une étude en hydratation d'un échantillon de 1,72g de poudre de LaCl_3 avec la configuration lit de sel. Essai réalisé avec un débit d'azote de 2 NL.min^{-1} pour une humidité relative de 60% et pour lequel la température maximale est la plus élevée	154
4.7	Écarts maximaux de température constatés en fonction du taux d'humidité de l'azote : essais réalisés en cyclage sur trois cycles consécutifs notés C1, C2 et C3	154
4.8	Évolution de la pression de vapeur d'eau en entrée (P_{v2}) et sortie (P_{v3}) du réacteur et de la variation de la température aux bornes du réacteur thermochimique (DT)	155
4.9	Évolution de la variation de pression de vapeur d'eau (DP_v) et de la température (DT) aux bornes du réacteur	155
4.10	Agglomération de la poudre après le premier cycle d'hydratation : Module vue de dessus (a), module vue de dessous (b), résidus de sel aggloméré sur le grillage du couvercle	157
4.11	Agglomération de la poudre après le troisième cycle d'hydratation : vue de dessus du module après avoir simplement retiré le couvercle (a), vue de dessus après avoir retourné le module pour faire sortir le reste de la poudre non agglomérée (b), vue de dessous du module, malgré la gravité, la poudre ne tombe pas, elle est collée aux parois (c)	157
4.12	Puissance de réaction sur le sel pour la configuration en lit de sel : essais menés à 50 et 60% d'humidité relative pour des débits de 1, 2 et 3 NL.min^{-1}	158
4.13	Puissance sensible par m^3 pour la configuration en lit de sel : essais menés à 50 et 60% d'humidité relative pour des débits de 1, 2 et 3 NL.min^{-1}	159

4.14	Puissance sensible par kg de sel initial (anhydre) pour la configuration en lit de sel : essais menés à 50 et 60% d'humidité relative pour des débits de 1, 2 et 3 NL.min ⁻¹	159
4.15	Puissance enthalpique par m ³ de sel initial (anhydre) pour la configuration en lit de sel : essais menés à 50 et 60% d'humidité relative pour des débits de 1, 2 et 3 NL.min ⁻¹	160
4.16	Assemblage d'une matrice céramique et son adaptateur en aluminium : adaptateur en aluminium (a), matrice céramique assemblée dans l'adaptateur (b), introduction de l'ensemble dans la cassette aluminium du réacteur thermochimique (c)	163
4.17	Assemblage d'une matrice céramique et son adaptateur en ABS : adaptateur avec bord intérieur pour maintenir la matrice céramique (a), matrice céramique assemblée dans l'adaptateur - face avant (b), face arrière (c)	163
4.18	Évolution de la température et de la pression de vapeur : essais réalisés sur un échantillon constitué de deux matrices céramiques (M5 et M6) sous un flux d'azote de 2 NL.min ⁻¹ avec un taux d'humidité de 60%	164
4.19	Écart de température maximale constatée en fonction du taux d'humidité de l'azote et du nombre de matrices	165
4.20	Photographie des matrices de céramique imprégnées de sel après un cycle de déshydratation et hydratation - Premières déformations et gonflements du matériau	166
4.21	Photographie des matrices de céramique imprégnées de sel après plusieurs cycles d'hydratation et de déshydratation - Fissures visibles des matrices après cyclage	166
4.22	Destruction partielle ou totale des matrices entraînant une perte de matériau et tenue mécanique de la structure du composite	167
4.23	Puissance de réaction par m ³ pour les composites à base des matrices céramiques : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 et 3 NL.min ⁻¹	167
4.24	Puissance sensible par m ³ et kg de sel réactif pour les matériaux composites fabriqués avec les matrices poreuses en céramique : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 et 3 NL.min ⁻¹	168
4.25	Puissance enthalpique par m ³ pour les matériaux composites fabriqués avec les matrices poreuses en céramique : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 et 3 NL.min ⁻¹	169
4.26	Design de la nouvelle cassette ABS (gauche) et photographie de la face avant de la cassette avec l'échantillon constitué des deux mousses d'alumine tout juste imprégnées	171

4.27	Résultats d'une étude en hydratation d'un matériau composite de mousse d'alumine imprégnée de LaCl_3 . Essai réalisé avec un débit d'azote de 2 NL.min^{-1} pour une humidité relative de 50%	172
4.28	Échantillon de mousse d'alumine détruit après la première hydratation	172
5.1	Résultats d'une étude en hydratation d'un matériau composite de mousse polyuréthane imprégnée de LaCl_3 . Essai réalisé avec un débit d'azote de 2 NL.min^{-1} pour une humidité relative de 70% et pour lequel la température est la plus élevée	177
5.2	Variations maximales des températures aux bornes du réacteur en fonction du taux d'humidité de l'azote et du débit : essais réalisés sur l'échantillon de mousse de polyuréthane imprégné à 71,7% de LaCl_3	178
5.3	Écart de température maximale dégagée en fonction du taux d'humidité de l'azote et du taux d'imprégnation des mousses polyuréthane. Comparaison des résultats obtenus à 2 et 3 NL.min^{-1} .	179
5.4	Température maximale dégagée en fonction du taux d'humidité de l'azote et du débit : essais réalisés à 2 et 3 NL.min^{-1} . Comparaison des résultats obtenus pour différents taux d'imprégnation	180
5.5	Reproductibilité des essais sur mousse polyuréthane imprégnée de LaCl_3 : essais menés à 2 NL.min^{-1} avec 50% d'humidité relative sur deux mousses polyuréthane imprégnées respectivement à 81,3 (échantillon 1) et 83,8% (échantillon 2)	181
5.6	Puissance de réaction et puissance enthalpique par m^3 du matériau composite constitué de mousse polyuréthane imprégnée de 71,7% de LaCl_3 : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 et 3 NL.min^{-1}	182
5.7	Puissance sensible en kilowatt par m^3 de matériau composite : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 et 3 NL.min^{-1} sur la mousse polyuréthane imprégnée à 71,7% de sel (gauche) et comparaison des puissances sensibles obtenues à 2 NL.min^{-1} pour chacune des trois mousses 71,7 ; 84,2 et 90,5% d'imprégnation (droite)	183
5.8	Puissance sensible en Watt par kg de sel initial (anhydre) pour les matériaux composites fabriqués à partir d'une mousse polyuréthane : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 et 3 NL.min^{-1} sur la mousse polyuréthane imprégnée à 71,7% de sel (gauche) et comparaison des puissances sensibles obtenues à 2 NL.min^{-1} et 50% d'humidité pour chacune des trois mousses 71,7 ; 84,2 et 90,5% d'imprégnation (droite)	184
5.9	Évolution des écarts de températures maximales dégagées en fonction de l'humidité relative de l'azote et du débit - Essais en hydratation à 2 NL.min^{-1} pour des humidités de 50, 60 et 70%	188
5.10	Comparaison des puissances de réaction (gauche) et enthalpiques (droite) par m^{-3} de matériaux composites constitués de mousses polyuréthane imprégnées respectivement de 71,7 et 78,6% de SrBr_2 : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 NL.min^{-1}	189

5.11	Puissance sensible par m^3 : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 NL.min^{-1}	190
5.12	Puissance sensible par kg : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 NL.min^{-1}	190
5.13	Variation de température aux bornes de l'échantillon - Essais en hydratation à 3 NL.min^{-1} et 70%HR sur 8 cycles consécutifs	192
5.14	Évolution des températures maximales dégagées en fonction des cycles - Essais en hydratation à 3 NL.min^{-1} et 70%HR sur 8 cycles consécutifs	193
5.15	Apparence physique de la mousse de polyuréthane après 8 cycles d'hydratation et déshydratation à 3 NL.min^{-1} et 70%HR	194
5.16	Puissance de réaction (gauche) et enthalpique (droite) par m^3 de matériau composite - Essais en hydratation à 3 NL.min^{-1} et 70%HR sur 8 cycles consécutifs	194
5.17	Puissances sensibles par m^3 de composite (gauche) et kg de sel réactif (droite) - Essais en hydratation à 3 NL.min^{-1} et 70%HR sur 8 cycles consécutifs	195
5.18	Configuration en I (à gauche) et Y (à droite) [127]	202
5.19	Réacteur thermochimique imprimé en 3D avec des matrices poreuses en céramique de 1 cm^2	212
5.20	Banc d'essai mis en place pour l'étude du débit maximum pouvant tracer les matrices céramiques imprimée en 3D	213
5.21	Évolution de la pression en amont du réacteur en fonction du débit pour différents cas d'étude	214
5.22	Photographie du banc expérimental mis en place au laboratoire CETHIL pour les pré-tests des échantillons de sels réactifs pour les configurations : matériaux composite et « lit de sel ». Ici, seule la colonne d'hydratation est représentée	215
5.23	Variation de la température (à gauche) et évolution de la pression de vapeur en sortie (à droite). Les traits pleins représentent la matrice n1 : imprégnée 1h40 ; les lignes en pointillés représentent la matrice n2 : imprégnée 20 min	216
5.24	Photographie de l'humidificateur et la colonne d'hydratation	217
5.25	Variation de température en $^{\circ}\text{C}$ (à gauche) et évolution de la pression de vapeur en sortie (à droite) – Lit de sel de 4 mm d'épaisseur	218
5.26	Mise en évidence de passages préférentiels dans la colonne d'hydratation	218
5.27	Assemblage avec de la colle époxy : une fois l'assemblage réalisé pour une matrice (a) et deux matrices (b), après quelques heures de séchage (c)	222
5.28	Assemblage de matrices céramiques et adaptateur avec de la pâte de céramique : après quelques heures de séchage (a), après plus de 24h de séchage (b)	223

5.29	Puissance sensible par m ³ de matériau composite : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 et 3 NL.min ⁻¹ - Mousse 84,2%	224
5.30	Puissance sensible par m ³ de matériau composite : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 et 3 NL.min ⁻¹ - Mousse 90%	224
5.31	Puissance sensible par kg de sel : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 et 3 NL.min ⁻¹ - Mousse 84,2%	225
5.32	Puissance sensible par kg de sel : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 et 3 NL.min ⁻¹ - Mousse 90%	225

Liste des tableaux

1.1	Comparaison des avantages et inconvénients des systèmes ouverts et fermés . . .	49
1.2	Récapitulatif des projets de stockage par adsorption en système fermé - D'après les études de [5, 13, 9]	53
1.3	Récapitulatif des projets de stockage par adsorption en système fermé - D'après les études de [5, 13, 9]	54
1.4	Récapitulatif des projets de stockage de chaleur à base de matériaux composites	65
1.5	Valeurs d'enthalpie et d'entropie obtenues par Sahoo et al. de manière expérimentale d'abord, puis en s'appuyant sur un modèle mathématique [110, 111, 112]	68
2.1	Paramètres des essais ATG-DSC en déshydratation	80
2.2	Propriétés intrinsèques du Chlorure de Lanthane et ses hydrates	90
2.3	Températures de déclenchement pour les trois réactions de déshydratation du chlorure de lanthane en fonction des différentes vitesses de chauffe	96
2.4	Températures de déclenchement pour les trois réactions de déshydratation du LaCl_3	100
2.5	Températures de déclenchement pour les trois réactions d'hydratation du LaCl_3	100
3.1	Influence de la porosité sur le taux d'imprégnation des matrices	123
3.2	Influence du temps sur le taux d'imprégnation des matrices	123
3.3	Influence du nombre d'imprégnations successives sur le taux d'imprégnation des matrices	125
3.4	Masse molaire et solubilité des hydrates de sel étudiés	126
3.5	Influence du type de sel sur le taux d'imprégnation des matrices	126
3.6	Influence du nombre d'imprégnations successives sur le taux d'imprégnation d'une mousse polyuréthane	130

3.7	Incertitudes sur les appareils de mesures	140
4.1	Températures de transition vitreuse des matériaux polymères pour la fabrication des cassettes	145
4.2	Récapitulatif des essais en lit de sel	156
4.3	Énergie libérée et densité énergétique au sein du lit de sel sous un flux d'azote de 1, 2 et 3 NL.min ⁻¹ : étude des premiers cycles de chaque échantillon	161
4.4	Perte de charge au sein du lit de sel sous un flux d'azote de 1 NL.min ⁻¹	161
4.5	Récapitulatif des essais réalisés sur des matrices poreuses en céramique imprégnées de chlorure de lanthane	165
4.6	Énergie libérée et densité énergétique au sein des matériaux composites constitués de deux matrices poreuses en céramique imprégnées de LaCl ₃ accolées sous un flux d'azote de 1, 2 et 3 NL.min ⁻¹	170
4.7	Perte de charge au sein des échantillons constitués de matrices poreuses imprégnées de LaCl ₃ sous un flux d'azote de 1, 2 et 3 NL.min ⁻¹	170
5.1	Reproductibilité du taux d'imprégnation des échantillons par rapport au temps	181
5.2	Energie libérée lors des études sur la mousse polyuréthane imprégnée à 71,7% de sel	183
5.3	Energie libérée lors des essais sur la mousse polyuréthane imprégnée à 84,2% de sel	185
5.4	Energie libérée lors des études sur la mousse polyuréthane imprégnée à 90,2% de sel	185
5.5	Étude des densités énergétiques obtenues (réelles) et potentiellement obtenues si tous les avancement avaient été de 1 : comparaison pour les trois mousses de taux d'imprégnation de LaCl ₃ différents. Les densités réelles obtenues et potentielles sont exprimées en MJ.m ⁻³	186
5.6	Perte de charge au sein d'un échantillon constitué de mousse polyuréthane imprégnée à 71,7% de LaCl ₃ sous un flux d'azote de 1, 2 et 3 NL.min ⁻¹	186
5.7	Perte de charge au sein des échantillons constitués de mousse de polyuréthane imprégnée de LaCl ₃ sous un flux d'azote de 2 et 3 NL.min ⁻¹ : comparaison des mousses imprégnées à 71,7; 84,2 et 80,5% de sel réactif	187
5.8	Comparaison des énergies libérées par les deux mousses imprégnées à 73,4 et 76% de SrBr ₂ : étude menée à 2 NL.min ⁻¹	191
5.9	Perte de charge au sein d'un échantillon constitué des mousses polyuréthane imprégnées à 73,4 et 76% de SrBr ₂ sous un flux d'azote de 2 NL.min ⁻¹	191

5.10 Comparaison des énergies libérées pour chacun des cycles d'hydratation d'une mousse de polyuréthane imprégnée à 73,8% de SrBr ₂ : étude menée à 3 NL.min ⁻¹	195
5.11 Puissances spécifiques des échantillons constitués de mousse polyuréthane imprégnée de LaCl ₃ : essais menés à 60% d'humidité relative pour un débit de 2 NL.min ⁻¹	196

Nomenclature

Abréviations :

ATG	Analyse Thermogravimétrique
DSC	Calorimétrie Différentielle à Balayage
Dec	Densité énergétique du composite [J.m^{-3}]
Dec(A)	Densité énergétique du composite en fonction de l'avancement [MJ.m^{-3}]
Dec Potent.	Densité énergétique potentielle du composite [MJ.m^{-3}]
Dec réelle	Densité énergétique réelle du composite [MJ.m^{-3}]
Dec Théo.	Densité énergétique théorique du composite [MJ.m^{-3}]
SSC	Systèmes de Stockage de Chaleur
Tg	Thermogravimétrique

Lettres :

C_{N_2}	Capacité calorifique de l'azote [$\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$]
C_p	Capacité calorifique de l'air [$\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$]
HR	Humidité relative du gaz [%]
L_v	Chaleur latente de vaporisation [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$]
m	Masse de l'échantillon [g]
\dot{m}_{N_2}	Débit massique d'azote [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$]
\dot{m}_{as}	Débit massique d'air sec [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$]
M	Masse molaire de l'échantillon [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]
n	Nombre de mole [mol]
Q	Quantité d'énergie [J]
P_{DSC}	Flux de chaleur mesuré par DSC [mW]
P_{eq}	Pression d'équilibre [mbar]
P_v	Pression partielle de vapeur d'eau [mbar]
P_{v2}	Pression partielle de vapeur d'eau en entrée du réacteur [mbar]
P_{v3}	Pression partielle de vapeur d'eau en sortie du réacteur [mbar]

$P_{v_{sat}}$	Pression de saturation [mbar]
R	Constante des gaz parfaits
t	Temps [s, min ou h]
T	Température des thermo-hygromètres [°C]
T_{eq}	Température d'équilibre [°C]
T_{in}	Température du thermocouple en amont de l'échantillon [°C]
T_{out}	Température du thermocouple en aval de l'échantillon [°C]
w_{in}	Humidité spécifique en entrée du réacteur [$\text{kg}_{eau} \cdot \text{kg}_{N_2}^{-1}$]
w_{out}	Humidité spécifique en sortie du réacteur [$\text{kg}_{eau} \cdot \text{kg}_{N_2}^{-1}$]

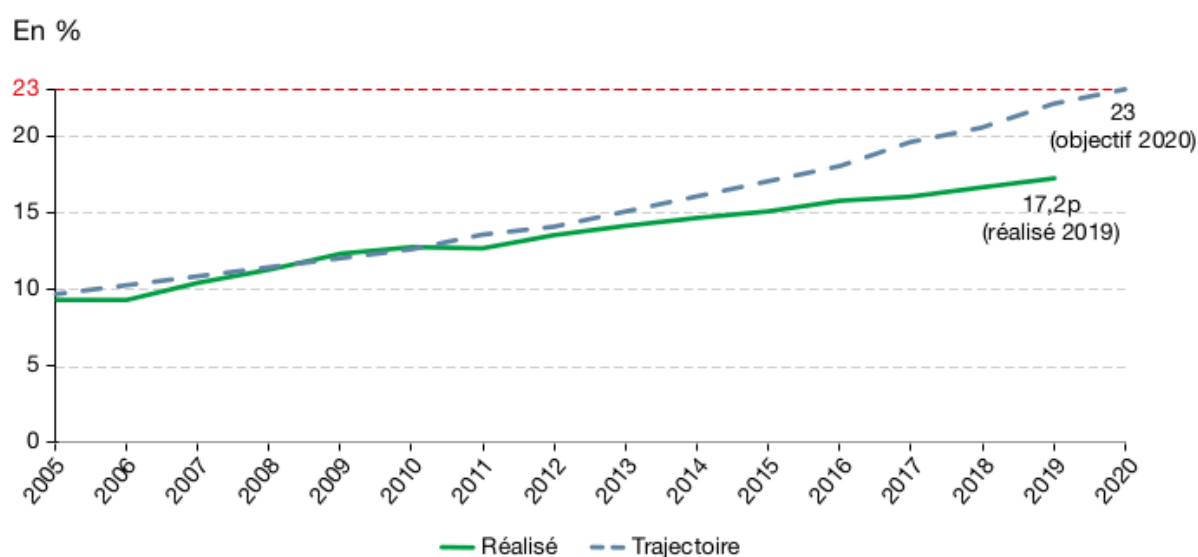
Lettres grecques :

ΔH_r^0	Enthalpie de réaction [$\text{J} \cdot \text{mol}_{eau}^{-1}$] ou [$\text{J} \cdot \text{mol}_{sel}^{-1}$]
ΔP	Perte de charge du matériau [Pa]
ΔP_v	Variation de la pression partielle de vapeur d'eau aux bornes du réacteur [Pa]
ΔS_r^0	Entropie de réaction [$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{k})^{-1}$]
ν	Coefficient stœchiométrique [$\text{mol}_{vapeur} \cdot \text{mol}_{solide}^{-1}$]
ρ	Masse volumique [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

Introduction générale

Contexte

En période de changement climatique, l'un des principaux enjeux en matière de consommation d'énergie est la réduction de notre dépendance aux énergies fossiles. Depuis quelques années, la France et Europe se sont engagées à renforcer la part des énergies renouvelables sur la consommation finale brute à l'échéance 2020. La Directive 2009/28/CE sur les énergies renouvelables, appelée aussi « directive EnR » avait établi un objectif de 20% tandis que la France avait revu à la hausse cet objectif et évalué une part à hauteur de 23%. Depuis 2005, les énergies renouvelables occupent une part croissante dans le mix énergétique national. En 2019, 22% de la production d'énergie primaire et 17,2% de la consommation finale brute d'énergie en France étaient renouvelables [1]. L'objectif fixé de 23% pour 2020 semble aujourd'hui difficile à atteindre comme le montre la figure 1 mais il est important de noter la nette progression depuis 2005.



p : données provisoires susceptibles d'être révisées.

Note : la trajectoire est issue du plan national d'action en faveur des énergies renouvelables (PNA), prévu par la directive 2009/28/CE et remis à la Commission européenne à l'été 2010.

Champ : France entière (y compris DOM).

Source : SDES

FIGURE 1 – Part des énergies renouvelables dans la consommation finale brute d'énergie de 2005 à 2019 (réalisé) et trajectoire prévue pour atteindre l'objectif de 2020 - [1]

La consommation énergétique des bâtiments représente une part importante de la consommation globale. Les chiffres de 2019 du ministère de la transition énergétique montrent que le secteur résidentiel occupe près de 40% de la consommation énergétique finale, en France, comme le montre la figure 2 [1]. De plus, selon les études réalisées par l'ADEME, en 2019, 52% du budget énergétique d'un ménage est consacré au logement. Le chauffage représente la plus grande part de consommation d'énergie, à hauteur de 59% contre 13% pour la production d'eau chaude sanitaire et 21% dédiés à la consommation d'électricité spécifique (électroménager et multimédias) [2].

Pour permettre d'augmenter la part des énergies renouvelables dans la consommation d'énergie des bâtiments, des solutions alternatives de stockage de chaleur et de conversion d'énergie existent. L'énergie solaire est une source d'énergie gratuite, illimitée, abondante et sans gaz à effet de serre. L'utilisation d'une telle source d'énergie semble être une excellente solution pour chauffer efficacement les bâtiments, mais son caractère intermittent rend plus complexe sa mise en place. Dans le secteur résidentiel, il existe un déphasage entre la disponibilité de la ressource et la demande. Les besoins en énergie (principalement le soir) ne sont souvent pas en accord avec les heures de production (en journée). Ce déphasage existe à l'échelle d'une journée mais également à l'échelle annuelle puisque la majorité de la production est effectuée l'été alors que les besoins des bâtiments augmentent en hiver pour le chauffage. L'utilisation de Systèmes de Stockage de Chaleur (SSC) est alors envisagée afin de stocker la chaleur lors des pics de production (en journée et plus généralement en été) et de la restituer lorsque nécessaire (la nuit et/ou en période hivernale). Suivant la capacité de stockage et le nombre de cycles de charge et de décharge annuel, le stockage peut être réalisé sur le long terme ou le court terme. Beaucoup de recherches ont été menées ces dernières années pour des applications de stockage à long terme (appelé aussi stockage inter-saisonnier), que ce soit lors d'études numériques [3, 4] ou expérimentales avec la réalisation de prototypes à l'échelle du laboratoire ou du réacteur [5, 6, 7, 8, 9]. Le stockage à court terme (sur quelques semaines) se montre prometteur. Il permet en effet de diminuer la capacité de stockage et ainsi d'être intégré plus facilement à l'habitat. Dans ce dernier cas, plusieurs périodes de charge et de décharge sont alors réalisées tout au long de l'année [10]. Le développement de systèmes de stockage de chaleur performants et compacts fait l'objet de nombreuses recherches actuellement dont en autres, l'annexe 33 de la tache 58 de l'AIE.

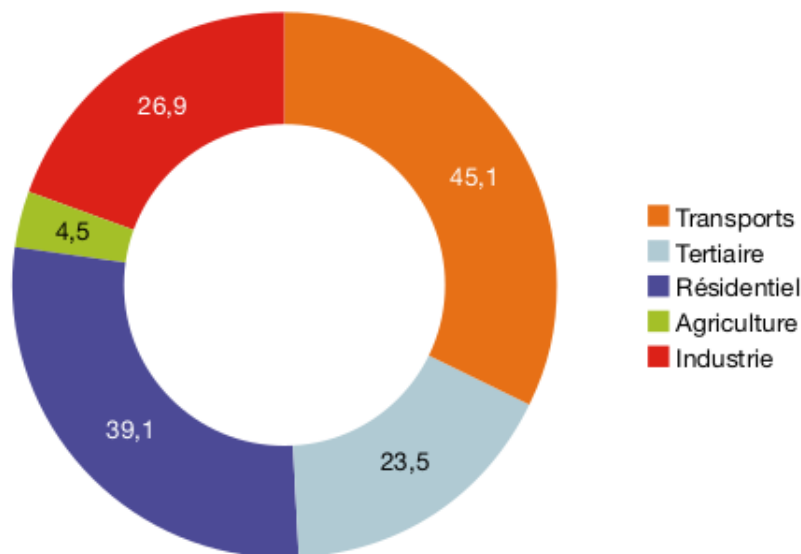


FIGURE 2 – Consommation finale énergétique par secteur en France [1]

Enjeux du stockage de chaleur

Plusieurs Systèmes d'Énergie Thermique existent. Les plus communément utilisés sont les systèmes de stockage par chaleur sensible et latente. On peut citer par exemple l'utilisation d'eau chaude ou les matériaux à changement de phase [11, 12, 13]. Néanmoins, en raison de leurs importantes pertes thermiques et de leur volume de stockage, ils présentent des contraintes et ne sont pas les plus appropriés pour le stockage de chaleur à long terme. Le stockage de chaleur par voie thermochimique (ou par réaction solide/gaz) est basé sur une réaction chimique renversible monovariante entre un solide et un gaz. Les densités énergétiques des matériaux réactifs utilisés sont très élevées, en comparaison de ceux utilisés dans les autres types de TES, ce qui se traduit par des volumes de stockage nécessaires très réduits. De plus, dans ce système, la chaleur est stockée sous forme de potentiel chimique. Ainsi, les pertes thermiques sont très faibles et le matériau peut être stocké pendant une période plus ou moins longue sans perdre ses propriétés et performances thermiques. Le stockage par thermochimie semble ainsi être une bonne alternative pour chauffer durablement les bâtiments. Néanmoins, l'état de développement de cette technologie n'est pas encore comparable aux autres systèmes de stockage de chaleur usuellement utilisés et n'a pas encore d'applications industrielles.

Pour tous les types de stockage de chaleur, les performances du système résident dans le choix du matériau de stockage. Pour une application bâtiment, le matériau doit répondre à plusieurs critères [5, 13], dont notamment :

- Une densité énergétique élevée
- Une température de régénération (charge) faible (afin d'utiliser des panneaux solaires thermiques)
- De bonnes capacités et performances en cyclage
- De bonnes stabilités thermiques et mécaniques des matériaux
- Un faible impact environnemental : non-toxique, non-inflammable, avec un faible taux de gaz à effet de serre
- Un matériau à faible coût

Comme il est impossible de trouver un matériau qui réponde à tous ces critères, un compromis est à faire pour identifier le meilleur candidat pour du stockage de chaleur thermochimique. Plusieurs études, visant à sélectionner des potentiels matériaux prometteurs parmi un panel de candidats, ont été réalisées dans la littérature. Suivant ces critères de sélection, N'Tsoukpoe et al. (2014) ont identifiés trois candidats prometteurs pour le stockage de chaleur : le MgSO_4 , le SrBr_2 et le LaCl_3 [14]. Les deux premiers hydrates de sel ont beaucoup été étudiés dans la littérature (à la fois avec des études de caractérisation thermique mais également avec des prototypes expérimentaux à plus grande échelle). Concernant ce dernier, la littérature est limitée et les résultats ne sont pas convergents. Des études de caractérisation thermique sont ainsi à réaliser afin de mieux comprendre le fonctionnement intrinsèque de ce matériau.

L'un des principaux inconvénients des systèmes thermochimiques est la mise en œuvre du matériau solide réactif. Bien que le lit garni de matériaux purs (ou lit de sel) ait été largement étudié [11], cette mise en œuvre présente de nombreux inconvénients, tels que le gonflement des matériaux qui entraîne la limitation des transferts de masse et de chaleur, la dégradation des performances due au changement de la microstructure, ou encore la formation d'agglomérats après des hydratations successives [15, 9]. Afin de pallier ces problèmes réactionnels, l'utilisation de matériaux composites a été envisagée. Les matériaux sont constitués de matrices poreuses imprégnées de sels hygroscopiques. Les matrices peuvent être actives (comme les zéolites ou le

gel de silice) ou non-active (tels que le graphite expansé, ou la vermiculite). Dans ce dernier cas, la matrice hôte n'a pas de propriétés thermochimiques et ne participe donc pas aux transferts de chaleur. Son seul rôle est de maintenir les cristaux de sels et de les séparer physiquement afin d'éviter les phénomènes d'agglomération. Dans la littérature, plusieurs études ont été réalisées sur des matériaux composites et les résultats sont très prometteurs [16, 17, 18]. Certes, la densité énergétique du composite est plus faible que celle du matériau pur mais les transferts de masse et de chaleur sont augmentés.

Le projet ANR DECARTH (Développement et Caractérisation de matériaux composites à haute densité énergétique pour la conception de système de stockage de chaleur Thermo-chimique) vise à développer de nouveaux matériaux composites à haute densité énergétique. Concernant la matrice poreuse, le choix s'est porté sur une matrice non active en céramique. En effet, récemment, un composite prometteur utilisant des céramiques en nid d'abeille comme matrice poreuse non active a prouvé la faisabilité du concept [19]. Cependant, un certain nombre d'obstacles scientifiques et techniques restent à résoudre afin de caractériser et d'optimiser les transferts de masse et de chaleur, ainsi que la densité énergétique d'un tel composite. Ces matrices de céramique ont été élaborées et imprimées en trois dimensions par le laboratoire partenaire, MATEIS. Le choix du matériau réactif a été réalisé en adéquation avec les résultats obtenus par N'Tsoukpoe et a. [5]. Ainsi, après une étude approfondie de caractérisation thermodynamique du LaCl_3 à l'échelle du matériau, un prototype à l'échelle du laboratoire a permis de caractériser les transferts de masse et de chaleur au sein de ce matériau sous forme de composite, à plus grande échelle. D'autres matériaux composites, à base de mousse de polyuréthane commerciale ont également été fabriqués et testés dans le réacteur thermochimique.

Dans le premier chapitre, un état de l'art des Systèmes d'Énergie Thermique (TES) a été réalisé afin de comparer les trois principaux types de stockage de chaleur : le stockage par chaleur sensible, par chaleur latente et par sorption (dans lequel interviennent les réactions solide/gaz étudiées dans cette thèse). Des projets à l'échelle du laboratoire et du prototype sont donnés pour les différentes familles du stockage de chaleur par sorption. Un état de l'art du LaCl_3 est également donné afin d'identifier les principaux verrous scientifiques et manques dans la connaissance de cet hydrate de sel.

Le deuxième chapitre est consacré à la caractérisation thermique du LaCl_3 par Analyse thermogravimétrique (ATG-DSC). Des études thermodynamiques ont été menées en déshydratation et hydratation afin d'évaluer les températures de déclenchement de chaque réaction dans des conditions d'études isobares. Pour cela, une méthode de caractérisation et de détermination précise et reproductible a été mise en place. Ces études ont permis, in fine, de tracer le diagramme d'équilibre de ce sel et de comparer les résultats obtenus à ceux de la littérature. Des études cinétiques ont également été réalisées sur les deux premières réactions de décomposition du LaCl_3 . Ces deux réactions permettent en effet, la libération de six molécules d'eau sur sept pour le $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Afin d'étudier les performances thermiques du LaCl_3 à plus grande échelle et sous forme de matériau composite, un banc expérimental a été mis en place. L'objectif du troisième chapitre est de dimensionner ce prototype. Pour cela, plusieurs études préliminaires ont été réalisées. Une campagne expérimentale a été menée afin d'établir le protocole expérimental le plus approprié pour l'imprégnation des matrices. Aussi, des études de débits ont permis de définir la gamme des essais à réaliser.

Enfin, les quatrième et cinquième chapitres présentent les résultats expérimentaux obtenus avec le réacteur thermochimique. Le chapitre 4 compare les transferts de masse et de chaleur

pour deux configurations. Dans la première, le LaCl_3 est étudié en lit de sel afin d'évaluer les limitations aux transferts décrits dans la littérature, tandis que la deuxième configuration vise à étudier les matériaux composites constitués de matrices poreuses en céramique imprégnées de LaCl_3 . Dans le cinquième chapitre, de nouveaux matériaux composites constitués de mousse polyuréthane sont étudiés. Les performances du LaCl_3 sont alors comparées à celles du SrBr_2 - défini également comme matériau prometteur - pour la même configuration.

État de l'art et problématique

*Le progrès de la connaissance se résume
peut être en une meilleure
compréhension de notre ignorance.*

Robert Mossé

Dans un contexte de transition énergétique, la question du stockage d'énergie thermique devient de plus en plus importante. Il existe plusieurs types de stockage de chaleur : par chaleur sensible, latente ou par sorption. Ce chapitre présente un état de l'art de ces différents types de stockage et met en évidence les avantages des systèmes de stockage de chaleur thermochimiques pour les applications bâtiments. Des exemples de projets et prototypes expérimentaux sont donnés afin de comparer les différents matériaux pouvant être utilisés. Une attention particulière est donnée sur les systèmes de stockage thermochimique (qui fait partie de la famille des stockages à sorption chimique).

Les systèmes de stockage thermochimiques présentent des performances théoriques très élevées en termes de densités énergétiques et sont même considérés, depuis quelques années, comme les systèmes les plus appropriés pour le stockage de chaleur, avant les systèmes par chaleur sensible ou latente. Néanmoins, les études de mise en œuvre de ces matériaux réactifs en lit de sel montrent des performances faibles et loin des valeurs théoriques envisagées. En effet, à l'échelle du réacteur, des phénomènes de gonflement et d'agglomération sont constatés. La cause est liée à la formation d'hydrates sur les couches superficielles des cristaux de sels. Ces réactions parasites limitent, voire empêchent, les transferts de masse et de chaleur au sein du lit de sel, ce qui peut expliquer l'écart entre les résultats expérimentaux et théoriques. Afin de pallier ces phénomènes parasites, l'utilisation de matériaux composites, constitués de matériaux hôtes (matrices poreuses) imprégnés de sels, est envisagée. Ces matrices poreuses devrait permettre de séparer physiquement les cristaux de sel les uns des autres et ainsi d'améliorer l'efficacité des réacteurs thermochimiques en contribuant à l'augmentation de l'énergie libérée. Dans la littérature, des matrices actives et non-actives sont étudiées. Même si la densité énergétique du matériau diminue avec l'utilisation de matrices poreuses, les résultats se montrent prometteurs du point de vue thermique et du dégagement de chaleur.

Sommaire

1.1	État de l'art du stockage d'énergie thermique	41
1.1.1	Stockage par chaleur sensible	43
1.1.2	Stockage par chaleur latente (MCP)	43
1.1.3	Stockage par sorption	44
1.1.3.1	Définitions	44
1.1.3.2	Fonctionnement des systèmes à sorption	47
1.1.3.3	Critères de sélection des matériaux de sorption	49
1.1.3.4	Sorption physique	49
1.1.3.5	Chimisorption - Réaction chimique solide/gaz	54
1.2	État de l'art du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	66
1.2.1	Caractérisation du nombre de réactions chimiques	66
1.2.2	Diagramme thermodynamique du LaCl_3	67
1.3	Conclusion de l'étude bibliographique : problématiques et verrous scientifiques	70

1.1 État de l'art du stockage d'énergie thermique

L'énergie ne peut pas être stockée directement. Des vecteurs doivent être utilisés afin de la convertir puis la stocker. Le type de conversion (électrique ou thermique) définit le type de stockage. Dans cette thèse, les Systèmes de Stockage de Chaleur (SSC) sont étudiés. Ce type de stockage, basé sur des cycles de charge et de décharge, s'inscrit dans une démarche de réduction de la consommation énergétique des bâtiments et de développement des énergies renouvelables. L'idée est de stocker l'excès de chaleur (qui peut provenir de panneaux solaires thermiques ou de la récupération de chaleur fatale par exemple) et de la restituer quand nécessaire. Cette chaleur stockée peut être utilisée pour le chauffage des locaux et/ou pour la production d'eau chaude sanitaire (ECS) [20]. Dans la littérature, la plupart des SSC sont dimensionnés pour un stockage de chaleur inter-saisonnier, ce qui correspond à un cycle annuel de charge et de décharge [17, 21]. La chaleur est stockée l'été et est utilisée pour chauffer les bâtiments en hiver. La tendance actuelle vise à augmenter le nombre de cycles par an et, aujourd'hui, les études se concentrent sur des cycles d'hydratation et de déshydratation plus courts, afin de valoriser la chaleur gratuite en intersaison, comme au printemps et à l'automne [10].

Le procédé de stockage de l'énergie thermique se déroule en trois phases :

- La charge : Période pendant laquelle l'énergie thermique d'une source de chaleur externe est transmise au stockage. Dans le cas de SSC, la chaleur est généralement fournie par des panneaux solaires thermiques (ou des combustibles fossiles).
- Le stockage : Au cours de cette phase, la chaleur emmagasinée est contenue dans le réservoir pour une durée variable et dépendante de la demande. Le stockage peut durer quelques jours (on parle de stockage à court terme) ou plusieurs mois (stockage à long terme).
- La décharge : Lors de cette dernière phase, la chaleur stockée est restituée. L'utilisation peut être diverse, comme le chauffage d'un bâtiment ou la production d'eau chaude sanitaire par exemple.

Les systèmes de stockage d'énergie peuvent être divisés en trois catégories : le stockage par chaleur sensible, par chaleur latente et par sorption (qui englobe les processus de sorption physique et de réactions chimiques). Ces types de stockage diffèrent par leur densité d'énergie, le matériau utilisé et leur mécanisme de stockage. La figure 1.1 compare les densités énergétiques volumiques des types de stockage de chaleur en fonction de leur gamme de températures. La densité énergétique d'un matériau est définie par la quantité d'énergie accumulée par unité de volume ou de masse [5]. Plus la densité du matériau est élevée, moins le volume nécessaire de stockage sera important. Les ordres de grandeur de volume de stockage nécessaire pour une maison de 100 m² sont de 25 m³ avec un stockage par chaleur sensible, 20 m³ en utilisant du latent et respectivement 15 et 4 m³ pour du stockage thermochimique (sorption et réaction chimique). Outre l'utilisation de matériaux purs, des matériaux composites formés à partir de matériaux poreux (actifs ou non) imprégnés de sel réactifs peuvent être utilisés. Néanmoins, comme il peut être constaté sur la figure 1.1, les densités énergétiques volumiques des composites sont plus faibles que celles des sels réactifs seuls. L'utilisation de matériaux composites permet de séparer les sels réactifs afin d'améliorer les transferts de masses et de chaleur, mais diminue de fait la densité du système car moins de réactif est contenu dans un même volume. Au contraire, diminuer la densité permet souvent d'augmenter les transferts de masses et donc les puissances spécifiques dégagées par les réactions chimiques. Un compromis est donc à trouver entre densité énergétique et puissance spécifique.

Les deux types de stockage thermique les plus courants sont le stockage de chaleur sensible et latente. La chaleur sensible modifie la température du matériau sans changement physique, tandis que la chaleur latente se caractérise par un changement d'état. Le stockage par chaleur sensible est très commun dans le secteur bâtiment pour la production d'eau chaude sanitaire par exemple [20]. Malgré ses faibles densités énergétiques, le sensible est le type de stockage le plus développé comme le présente la figure 1.2, tandis qu'au contraire les stockages par sorption et réaction chimique qui présentent un intérêt croissant, de par leurs densités énergétiques élevées, présentent un faible état de développement.

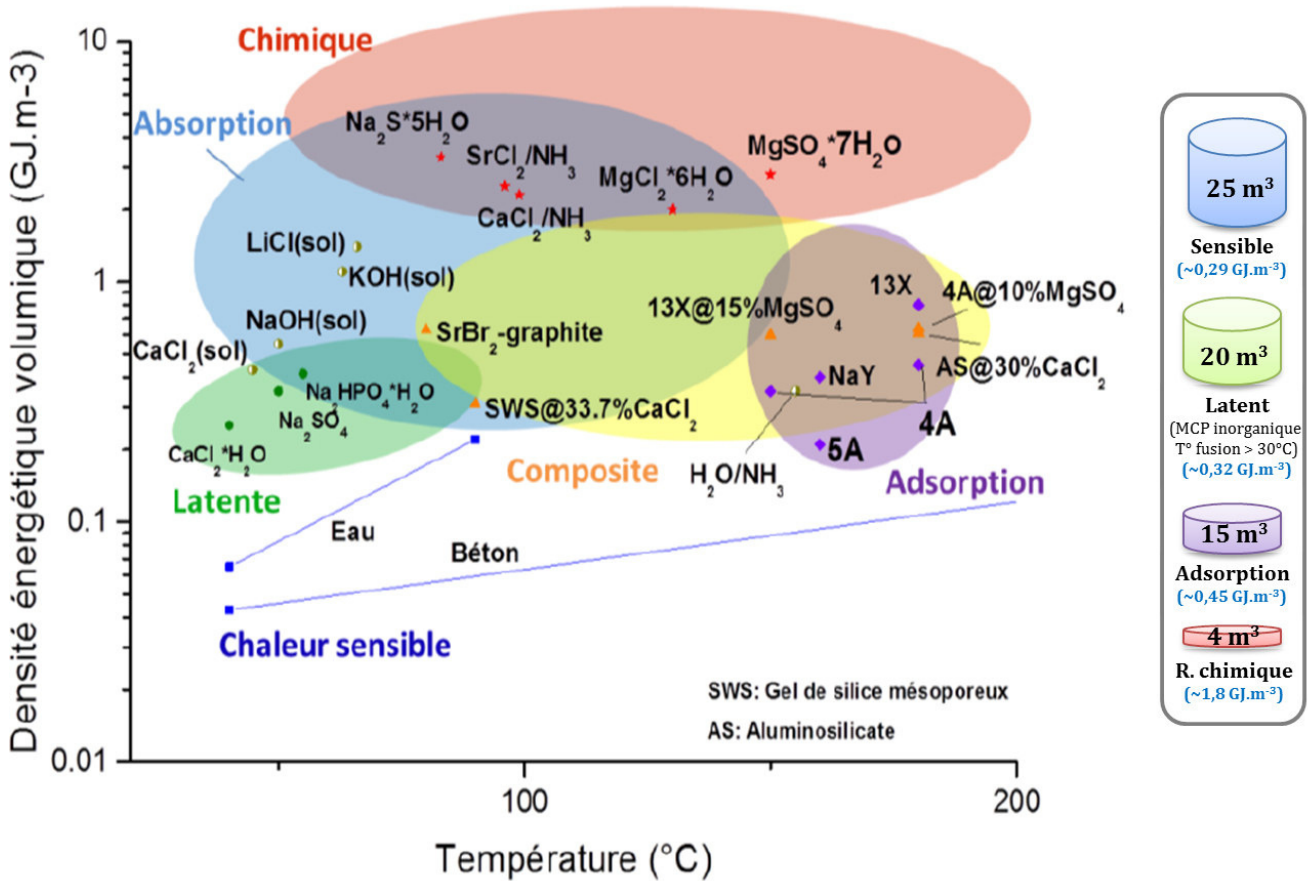


FIGURE 1.1 – Comparaison de la densité énergétique volumique en fonction de la température pour les quatre types de stockage de chaleur [22]

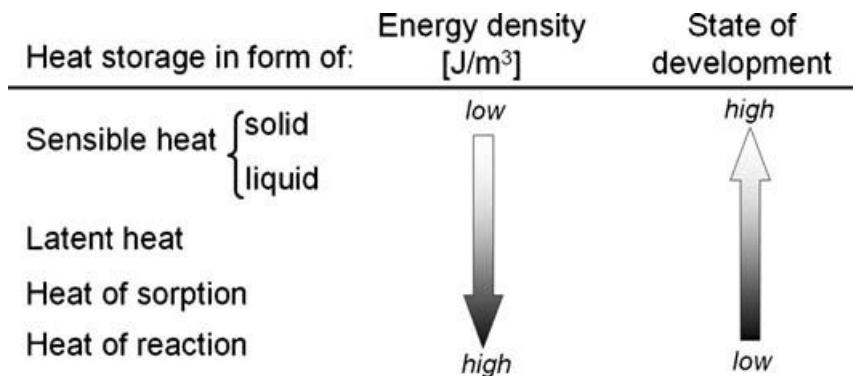


FIGURE 1.2 – Comparaison des densités énergétiques des types de stockage de chaleur avec leur état de développement [5]

1.1.1 Stockage par chaleur sensible

Le stockage sensible de la chaleur consiste à utiliser une source de chaleur pour augmenter la température de T_1 à T_2 d'un matériau caractérisé par sa capacité thermique spécifique, C_p [5]. Il n'y a pas de changement de phase avec un stockage sensible. Les matériaux utilisés pour le stockage de la chaleur sensible doivent avoir une capacité thermique spécifique élevée et une bonne stabilité au stockage à long terme [6], [7].

$$Q_{\text{sensible}} = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot C_p \cdot dT \quad [kJ] \quad (1.1)$$

Les deux inconvénients les plus importants du stockage de chaleur sensible sont la faible densité d'énergie des matériaux utilisés et les pertes de chaleur entre les phases de charge et de décharge. Un milieu de stockage liquide ou solide peut être utilisé pour le stockage de chaleur sensible. Plusieurs vecteurs énergétiques peuvent être utilisés pour le stockage de chaleur sensible comme des huiles ou encore des matériaux organiques tels que l'éthanol, le propane ou le butane. Néanmoins, l'eau reste le liquide le plus approprié de par son coût très faible, son étendue de températures et sa chaleur spécifique élevée [23].

1.1.2 Stockage par chaleur latente (MCP)

Le stockage de chaleur latente caractérise la quantité d'énergie (enthalpie) associée à un changement de phase. Cette chaleur latente est absorbée ou libérée par un matériau lorsqu'il passe d'un état physique à un autre [11]. Il peut être traduit par l'équation 1.2, où m est la masse de matériau en [kg] et L_v la chaleur latente spécifique en [kJ.kg⁻¹].

$$Q_{\text{latent}} = m \cdot L_v \quad [kJ] \quad (1.2)$$

L'efficacité du stockage de chaleur latente dépend des caractéristiques du matériau utilisé et ainsi de sa capacité à absorber ou libérer de la chaleur lorsqu'il subit un processus de changement de phase. Il existe quatre changements de phase possibles : solide - solide, solide - liquide, solide - gaz, liquide - gaz. Le transfert d'énergie thermique se produit lorsque les matériaux passent d'une phase (ou d'une forme cristalline, dans le cas MCP solide-solide) à une autre. Avant d'arriver au point de changement de phase, le matériau est chauffé. Lorsque la température correspondant au changement de phase est atteinte, le matériau absorbe une grande quantité d'énergie pour effectuer le processus de changement de phase, qui est connue sous le nom de chaleur latente de vaporisation (ou chaleur latente de fusion en fonction de la phase du matériau). Ce type de stockage est considéré comme une méthode efficace dans la problématique de stockage d'énergie thermique [12], en particulier les stockages basés sur un changement de phase solide-liquide qui est une bonne alternative du stockage sensible [10].

La caractéristique principale du processus de changement de phase est qu'il se produit à une température quasi constante (pour les corps purs) comme représenté sur la figure 1.3. Il est à noter que les changements de phase solide-gaz ou liquide-gaz, ne conviennent pas aux applications du bâtiment en raison des besoins importants en volume de stockage du gaz [11, 24].

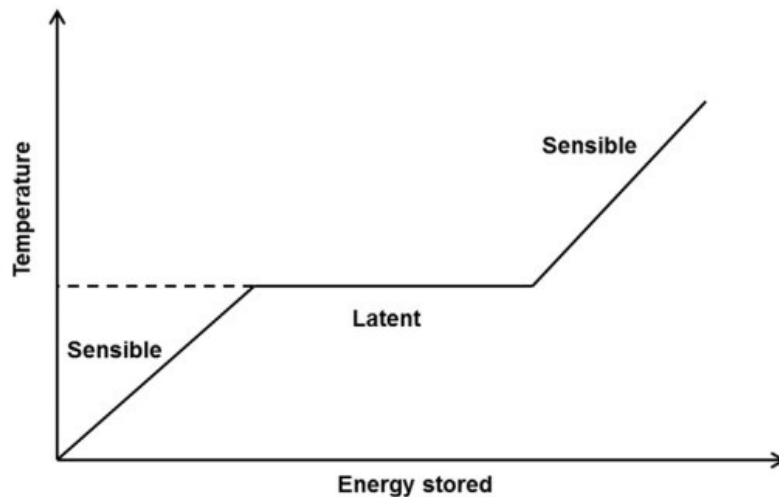


FIGURE 1.3 – Principe du stockage de chaleur latente pour un changement de phase solide-liquide [5]

L'avantage du stockage par chaleur latente, en comparaison du sensible est que les densités énergétiques des matériaux utilisés sont plus élevées et de fait, les volumes de stockage sont réduits (cf. figure 1.1). De plus, les systèmes utilisant des matériaux à changement de phase ont l'avantage de pouvoir fonctionner avec de faibles différences de températures entre les phases de charge et de décharge [10].

Différents matériaux peuvent être utilisés pour le stockage d'énergie latent : des matériaux organiques comme des paraffines, des acides gras ou encore des matériaux inorganiques tels que des hydrates de sel [25, 12].

1.1.3 Stockage par sorption

1.1.3.1 Définitions

La **sorption** est définie par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA) comme un processus par lequel une substance est adsorbée ou absorbée par un sorbant sur ou dans une autre substance. La **sorption** peut être définie comme un phénomène de fixation ou de capture d'un gaz ou d'une vapeur (sorbate) par une substance à l'état condensé (solide ou liquide) appelée sorbant [5, 26, 27, 11].

Le terme « Sorption » a été pour la première fois proposé par McBrain [28] et comprend à la fois l'absorption et l'adsorption. L'**absorption** est définie comme un phénomène dans lequel un liquide ou un gaz pénètre dans un solide ou un liquide. Cette définition est usuellement restreinte au phénomène d'absorption d'un gaz par un liquide, dans le cadre des applications de stockage de chaleur [5, 26, 21]. Ce dernier cas peut ainsi être décrit par deux processus consécutifs. Il y a d'abord l'adhésion d'une molécule de gaz (absorbat) à la surface, puis la pénétration de cette molécule dans la structure liquide. Cela se traduit par un changement dans la composition du motif du liquide [13, 29, 22]. Ce type d'absorption dépend principalement de la solubilité de l'absorbat, de la pression et de la température [30]. Jusqu'à présent, des articles scientifiques ont montré que les trois couples les plus prometteurs sont le NaOH/H₂O, le LiBr/H₂O et le LiCl/H₂O [22, 31, 32].

L'adsorption, au contraire, est un phénomène de surface caractérisé par l'attachement d'un liquide ou d'un gaz sur la surface d'un matériau solide ou poreux [13, 26, 33, 5]. De même que pour l'absorption, dans des applications de stockage de chaleur, l'adsorption est généralement utilisée pour désigner un phénomène de liaison d'un gaz sur la surface d'un matériau solide poreux [21]. Ainsi, il y a formation de liaisons entre des molécules de gaz et la surface. Deux types d'adsorption peuvent être définies : l'**adsorption physique (physisorption)** et l'**adsorption chimique (chimisorption ou réaction chimique solide-gaz)**. Elles se distinguent principalement par la nature des forces qui se créent entre les molécules adsorbées et la surface de contact. Si les liaisons mises en jeu sont faibles et impliquent des forces cohésives et intermoléculaires, comme les liaisons hydrogènes et/ou de type Van Der Waals (liaisons physiques), l'adsorption est appelée physisorption. En thermodynamique, le concept d'adsorption physique est décrit comme un phénomène spontané et exothermique sans liaisons chimiques. Le processus de physisorption dépend ainsi des caractéristiques intrinsèques du matériau, telles que sa porosité et de fait, sa surface spécifique. Une porosité élevée permet ainsi d'augmenter la surface de contact entre les molécules de gaz et le solide. Aussi, le processus de physisorption est renversable et il n'y a pas de changement de structure cristalline du solide lors de la réaction [34, 11, 29, 35, 30, 36, 37]. Au contraire, si les forces proviennent de la formation de liaisons chimiques (liaisons fortes grâce aux forces de valence), alors on parle de chimisorption ou réaction chimique. Ce processus chimique donne lieu à la formation d'un nouveau matériau, dont la structure moléculaire et les propriétés physico-chimiques changent. Mise à part la nature de leurs liaisons, une autre différence importante entre les deux processus d'adsorption est la chaleur dégagée lors du processus de sorption. Étant donné que seules les forces de Van Der Waals interviennent dans le processus de physisorption, la chaleur d'adsorption est faible (comprise habituellement entre 0 et 20 kJ par mole d'adsorbat). Tandis que la formation de liaisons chimiques dans le processus de chimisorption entraîne de fortes chaleurs dégagées (entre 80 et 400 kJ/mol). Enfin, une dernière différence qui peut être notée est la renversabilité du processus. En physisorption, la désorption est facile à réaliser car les liaisons sont faibles. Ce n'est pas le cas de la chimisorption qui nécessite une énergie d'activation, c'est-à-dire des températures souvent élevées et des pressions relativement faibles pour renverser le processus, et qui peut, dans certains cas, être irréversible [34, 29, 33, 35, 38, 39].

La figure 1.4 donne deux exemples de stockage par sorption : l'un fonctionnant par absorption de liquide (à droite) et l'autre par adsorption de solide (à gauche). Dans les deux cas, le processus de désorption est activé par un flux d'air chaud transportant la chaleur de désorption. Dans le premier cas, l'adsorbat est un lit garni de pastilles adsorbantes tandis que dans le suivant, l'adsorbat est constitué d'une solution liquide [26]. Les adsorbants solides les plus utilisés sont la zéolite et le gel de silice. Grâce à leurs propriétés thermiques, ces deux matériaux peuvent être utilisés, seuls ou en combinaison avec un sel hygroscopique (ou un hydrate de sel) en tant que matrice active dans des matériaux composites [29, 40, 41]. Pour les adsorbants chimiques, on peut citer les oxydes ou chlorures métalliques ainsi que les sels hygroscopiques [42]. Ces derniers sont étudiés dans cette thèse.

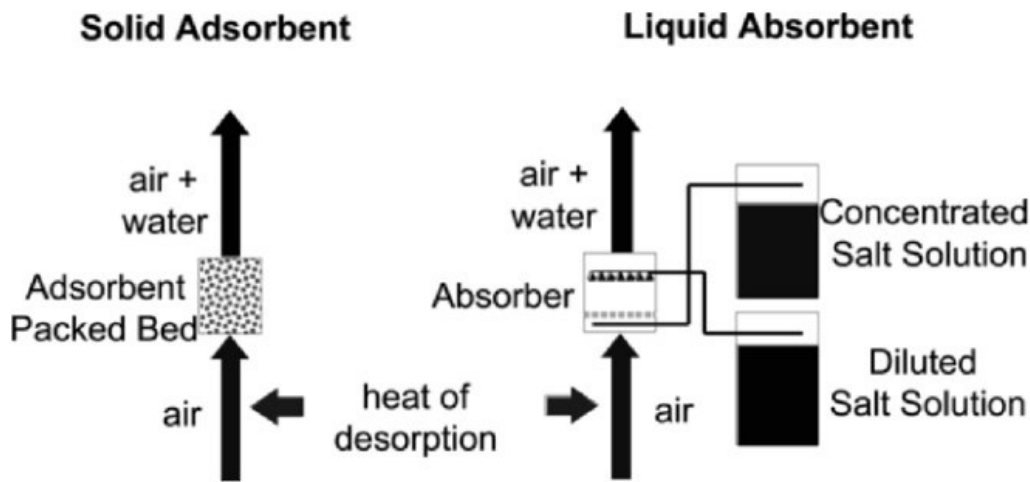


FIGURE 1.4 – Exemples de systèmes ouverts de stockage par sorption au cours des phases de décharge/charge [26]

Le terme de stockage de chaleur par **thermochimie** est généralement utilisé pour résumer les processus de sorption chimique (qui englobent l'absorption et l'adsorption chimique) et de réactions chimiques sans sorption [5, 13]. Néanmoins, il n'y a pas de définition claire du terme thermochimie dans la littérature. Des discussions controversées dans divers articles scientifiques concernant l'interprétation des phénomènes mis en jeu n'ont pas encore trouvé de consensus permettant de dire quel phénomène prévalait sur l'autre (sorption ou réaction chimique).

En 1999, Rouquerol et al. définissent les différents termes liés aux phénomènes d'adsorption. Ainsi, le terme chimisorption est défini par : *adsorption impliquant des liaisons chimiques* tandis que la physisorption résulte d'un processus d'*adsorption sans liaisons chimiques* [33]. Plus récemment, certains auteurs comme N'Tsoukpo et al. [5], Wang et al. [42] ou encore Sarbu et Sebarchievici [23] s'accordent pour définir la thermochimie comme un phénomène de sorption (par chimisorption), en raison du rôle important joué par la surface solide dans ces réactions solide-gaz [29]. D'autres le définissent par un processus chimique en raison du rôle important joué par la réaction chimique renversible [13, 11, 43, 44]. En effet, le stockage thermochimique peut être défini sous deux processus physiques : la sorption (c'est-à-dire la chimisorption) et la réaction chimique. Pendant la phase d'hydratation, les molécules d'eau sont d'abord adsorbées à la surface des cristaux de sel (adsorption chimique) puis la chaleur est libérée lors de l'hydratation (et stockée lors de la déshydratation) par un processus de réaction chimique renversible, endothermique dans un sens et exothermique dans l'autre [23]. Il y a donc sorption et réaction chimique. Cot Gores distingue également le processus de sorption de la réaction chimique, mais considère que l'hydratation de sels réactifs (tel que le $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$, le $\text{SrBr}_2/\text{H}_2\text{O}$ ou le $\text{LaCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ étudiés dans cette thèse) est un processus de sorption, au même titre que les réactions ammoniacales (comme $\text{BaCl}_2/\text{NH}_3$ ou $\text{CaCl}_2/\text{NH}_3$) et hydrures métalliques. Sont considérées comme réaction chimique, l'hydratation d'hydroxydes et la carbonation [45]. Scapino et al. ne définissent pas le terme thermochimie, le stockage par sorption peut être divisé en deux catégories : absorption de liquide et sorption de solide. Les réactions chimiques font alors partie de la sorption de solide mais se distinguent de l'adsorption de solide [9].

Dans cette thèse, le processus de chimisorption, c'est-à-dire {adsorption de solide + réaction chimique} sera étudié. Ainsi, les termes thermochimie, chimisorption et réaction chimique seront utilisés sans distinction. La figure 1.5 donne un schéma détaillé des différents types de Systèmes de Stockage de Chaleur.

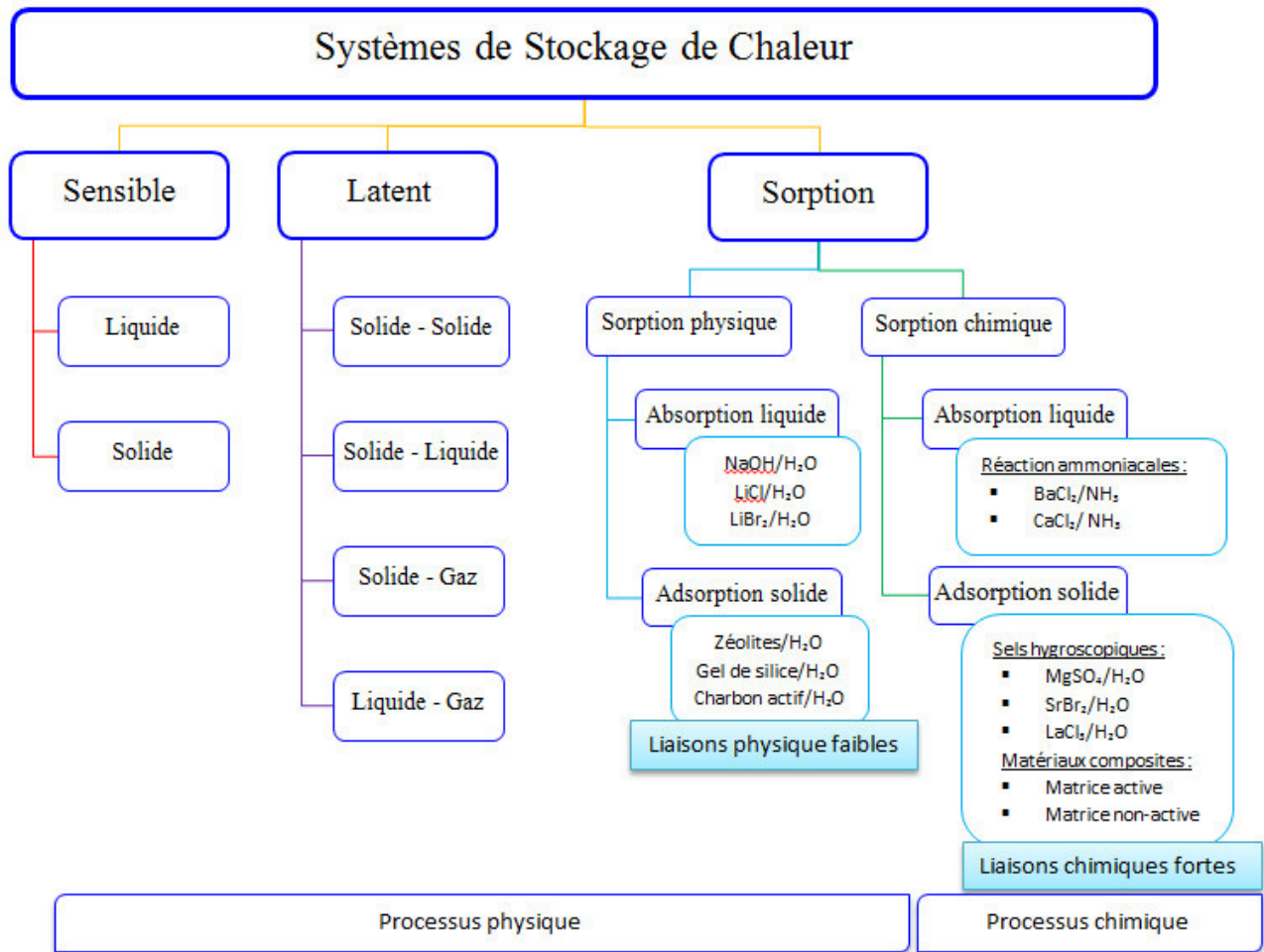
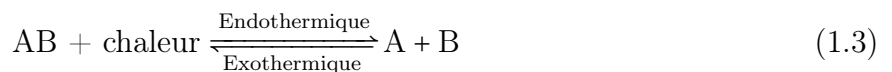


FIGURE 1.5 – Stockage d’Énergie Thermique, [13, 5, 29, 9]

1.1.3.2 Fonctionnement des systèmes à sorption

Le processus de sorption est basé sur un phénomène physico-chimique renversible permettant de stocker puis déstocker de l’énergie. Il peut être représenté par l’équation 1.3 :



AB est appelé couple de sorption. Pendant la phase de charge et grâce à une source d’énergie externe, le couple de sorption AB est dissocié en composants A et B. Il s’agit d’un phénomène endothermique. Ces deux composants peuvent être stockés séparément pendant une période indéterminée. En phase de décharge, A et B seront associés et de la chaleur est dégagée. C’est un processus exothermique. Grâce à ces deux procédés, l’énergie est stockée sans perte de chaleur. En effet, la chaleur n’est pas stockée sous forme sensible ou latente mais sous forme de potentiel chimique. Tant que les deux composés ne sont pas mis en contact, aucune chaleur n’est dégagée. La figure 1.6 représente de manière schématique le processus de stockage de chaleur par sorption avec les trois phases caractéristiques : la charge, le stockage et la décharge.

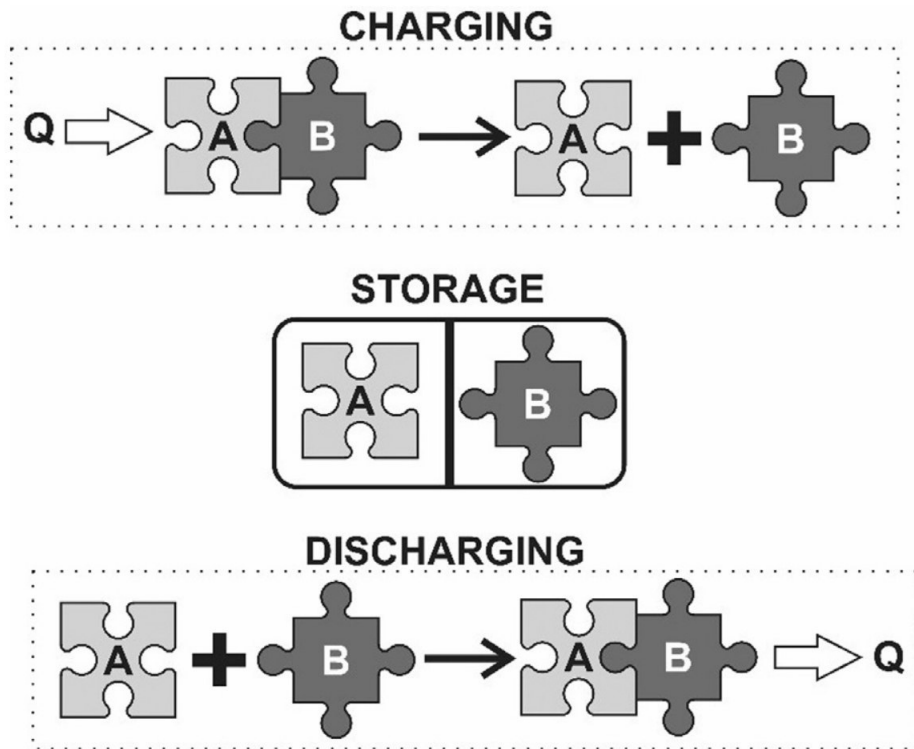


FIGURE 1.6 – Cycle du stockage de chaleur par sorption [13]

Il existe deux types de systèmes à sorption : les systèmes fermés et les systèmes ouverts.

Systèmes ouverts :

En système ouvert, le processus de sorption est réalisé à pression atmosphérique, les matériaux réactifs sont en contact direct avec l'environnement. Lors de la phase de charge, l'air chaud et sec, préalablement chauffé par une source de chaleur comme des panneaux solaires thermiques, entre en contact avec le sorbant contenu dans le réacteur. Le transfert de chaleur du gaz (sorbit) vers le matériau de sorption déclenche le processus de désorption. L'air plus froid et humide en sortie du réacteur est directement rejeté dans l'environnement. A l'inverse, lors de la phase de décharge, l'air froid et humide est prélevé dans l'environnement afin de permettre la sorption du matériau qui conduit à un dégagement de chaleur.

Systèmes fermés :

Dans le cas des systèmes fermés, seule la chaleur dégagée peut être transmise à l'environnement via des échangeurs de chaleur. Il n'y a pas de contact direct avec l'environnement. Pour fonctionner, les systèmes fermés nécessitent l'installation d'échangeurs de chaleur (évaporateur et condenseur) afin de transmettre la chaleur dégagée à l'environnement [46]. Les systèmes fermés permettent d'obtenir des températures de sortie plus élevées qu'en système ouvert, c'est pourquoi ils sont souvent utilisés pour des problématiques de chauffage. Cependant, les températures de régénération des matériaux sont souvent plus élevées également en comparaison des systèmes ouverts et ne sont ainsi pas toujours compatibles avec des applications solaires [5, 26, 8]. Le tableau 1.1 donne les avantages et inconvénients des systèmes ouverts et fermés.

TABLE 1.1 – Comparaison des avantages et inconvénients des systèmes ouverts et fermés

Système	Avantages	Inconvénients
Ouvert	<ul style="list-style-type: none"> - Fonctionnement à pression atmosphérique - Système simple - Moins de composants qu'en système fermé - Transferts de chaleur augmentés par la circulation forcée 	<ul style="list-style-type: none"> - Ventilateur et humidificateur souvent nécessaires pour conduire l'écoulement du sorbat - Exigences de sécurité du sorbat - Un débit élevé de sorbat conduit à de fortes chutes de pression - Limitation du transfert de masse
Fermés	<ul style="list-style-type: none"> - Température de décharge plus élevée que celle des systèmes ouverts, à pression de vapeur d'eau similaire - Pas d'échange de masse avec l'environnement - Peut être utilisé comme pompe à chaleur à adsorption pour le refroidissement et le chauffage 	<ul style="list-style-type: none"> - Système complexe - Condenseur/évaporateur obligatoire - Certains phénomènes plus limitant d'un point de vue transfert de chaleur - Le sorbat doit être stocké - Le vide est souvent nécessaire et est une grosse contrainte technologique - Évacuation régulière à réaliser pour éviter les gaz non condensables - Énergie d'évaporation du sorbat toujours à fournir

1.1.3.3 Critères de sélection des matériaux de sorption

Afin d'assurer un stockage de chaleur par sorption optimal, différentes propriétés des matériaux ont été identifiées dans la littérature.

- Une densité énergétique élevée
- Une bonne affinité entre le sorbat et le sorbant qui est en lien direct avec les vitesses de fonctionnement (charge et dégage du stock)
- Une cinétique de désorption la plus faible possible
- Des températures de régénération (désorption) aussi faibles que possible (afin de pouvoir utiliser des panneaux solaires thermiques)
- Capacités thermiques et performances en cyclage
- Stabilités thermiques et mécaniques des matériaux
- Un faible impact environnemental : non-toxique, non-inflammable, avec un faible taux de gaz à effet de serre
- Un matériau à faible coût

1.1.3.4 Sorption physique

1). L'absorption

Le processus d'absorption met en jeu un couple liquide/gaz et consiste en la pénétration des molécules de gaz dans le liquide. La figure 1.7 présente le principe général de fonctionnement d'un système à absorption. Les quatre principaux composants d'un système à absorption sont : deux réservoirs de stockage (l'un contenant de l'eau et l'autre la solution à sorber), ainsi qu'un condenseur et un absorbeur/désorbeur. Pour une application de stockage à long terme, la chaleur

est stockée en été et restituée en hiver, tandis que pour des stockages de plus courte durée, plusieurs périodes de charge et décharge sont réalisées au cours de l'année, dépendant des conditions météorologiques et d'ensoleillement.

La concentration de la solution aqueuse varie au cours du processus de charge et décharge. Au début de la charge, sa concentration est faible car diluée avec de l'eau tandis qu'au début de la décharge, sa concentration est très élevée. Pendant la période de charge, la chaleur collectée par les panneaux solaires permet de chauffer la solution. Lorsque la température d'équilibre est atteinte, l'absorbat (vapeur d'eau) est alors évaporé de la solution, qui devient plus concentrée, et est transféré dans le condenseur. Une fois condensée, l'eau liquide est envoyée dans le réservoir de liquide. L'eau et la solution concentrée obtenue sont alors stockées en attendant la phase de décharge. L'énergie, elle est ainsi stockée sous forme de chaleur de sorption, avec de faibles pertes thermiques. À l'inverse, en hiver, lors de la décharge du système, la vapeur d'eau est produite par évaporation à basse température grâce à une source de chaleur telle qu'un échangeur de chaleur couplé au sol (pour ce cas étudié) puis absorbée par la solution aqueuse concentrée contenue dans le second réservoir. La chaleur dégagée par cette absorption exothermique peut ensuite être utilisée pour le chauffage des bâtiments [21, 29, 32].

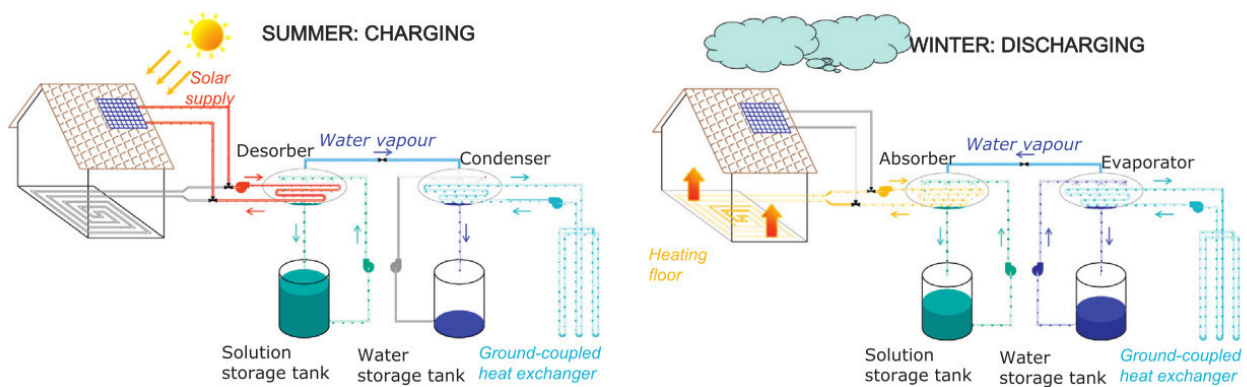


FIGURE 1.7 – Principe d'un système de stockage saisonnier par absorption [32]

Projets et prototypes de stockage de chaleur par absorption

De nombreux types de matériaux d'absorption ont été considérés dans des systèmes de stockage d'énergie, mais seuls quelques-uns ont été utilisés pour la réalisation de prototypes et projets pratiques [11].

Un système de stockage de chaleur utilisant 160 kg d'hydroxyde de sodium (couple réactif NaOH/H₂O) pour une capacité de stockage de 8,9 kWh a été réalisé au Laboratoire Fédéral d'Essai des Matériaux et de Recherche (EMPAR, Suisse). Les analyses ont montré que la capacité du système de stockage de chaleur était limitée par les besoins en hautes températures pendant la phase de décharge. Selon les auteurs, cette limite peut être dépassée en utilisant un système à deux étages, mais l'efficacité serait alors réduite du fait de l'augmentation des processus de transferts de chaleur [47].

Dans le cadre de la tâche 32 du programme IEA-SHC concernant les avancées sur les systèmes de stockage de chaleur, le Centre suédois de Recherche en Énergie Solaire (SERC) a étudié l'hydratation et la déshydratation de chlorure de lithium (LiCl/H₂O). Le prototype réalisé avait une contenance de 54 kg de matériau. Les résultats ont permis d'obtenir un stockage d'énergie d'environ 126 MJ pour le chauffage, et 80 MJ pour le refroidissement, correspondant à une

densité de stockage d'énergie de 910 MJ.m^{-3} de matériau [40, 46]. Selon les auteurs la densité de stockage d'énergie aurait pu être augmentée en élargissant la gamme de concentration de la solution utilisée.

Le couple d'absorption $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ a également fait l'objet de plusieurs études pour des applications de refroidissement solaire. Une étude de simulation numérique par le Laboratoire d'Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement (LOCIE Chambéry) a été basée sur une température d'évaporation comprise entre 5 et 10°C pour une production de chaleur comprise entre 25 et 33°C en hiver. Les résultats ont montré des densités de stockage à long terme comprises entre 180 et 310 kWh.m^{-3} avec une capacité de stockage de chaleur de $907,2 \text{ MJ.m}^{-3}$. Cependant, le coût élevé du LiBr ne permet pas a priori d'envisager une application commerciale de cette technologie à l'échelle d'une maison individuelle. De plus, la solution formée est visqueuse et corrosive [7, 29].

Un second projet réalisé par le LOCIE en collaboration avec SOLVAY visait à étudier le chlorure de calcium. Pour cela, un prototype dont la capacité de stockage (issue de simulations du système) était de 116 kWh.m^{-3} a été construit. L'énergie théorique de stockage représentait 15 kWh . Les résultats expérimentaux se sont montrés satisfaisants en désorption mais décevants au cours de la période de décharge, notamment à cause de problèmes d'entrée d'air dans le système.

Pour ce même matériau, le CaCl_2 , une étude théorique a été réalisée par l'université de Liège (BEMS, Belgique). Les simulations d'un système de stockage inter-saisonnier pour le chauffage de logement montrent une densité énergétique de 200 kWh.m^{-3} pour des températures de charge et de décharge de 95 et 35°C respectivement.

2). L'adsorption

Le processus d'adsorption met en jeu des couples solide/gaz dont le solide est un matériau poreux. Tout comme l'absorption, les réactions d'adsorption sont également renversables. Les matériaux d'adsorption couramment étudiés pour des systèmes de refroidisseurs à adsorption [42, 48] et pompes à chaleur [49, 50] sont le gel de silice et la zéolite. [108, 109].

Gel de silice

Le gel de silice est le déshydratant le plus utilisé en raison de son faible coût et de ses faibles températures de désorption. Il peut ainsi facilement être couplé à un système solaire. Le principal inconvénient du gel de silice pour le stockage d'énergie thermique est que l'adsorption d'eau se produit principalement à des pressions relatives très élevées, ce qui conduit à un faible échange d'eau dans un cycle classique. L'utilisation d'un réservoir spécialement pour l'eau est nécessaire. De plus, les études menées montrent de faibles élévations de température pendant le processus d'adsorption ce qui rend difficile l'utilisation de ce matériau pour des systèmes de stockage de chaleur à court terme [51, 52, 53].

Zéolite

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins d'alcali ou d'éléments alcalino-terreux tels que le sodium, le potassium et le calcium [54]. Il existe des zéolites naturelles ou de synthèse. Les zéolites sont des polymères inorganiques structurellement très complexes. Les structures des zéolithes reposent essentiellement sur le réseau tétraédrique de silicium et d'aluminium. Les atomes de Si et Al forment chacun un tétraèdre avec quatre atomes d'oxygène pour obtenir respectivement : SiO_4 et AlO_4 . L'agencement varié des tétraèdres permet ainsi de créer de

nombreuses possibilités de structures cristallines (environ 800). En comparaison avec d'autres matériaux de sorption, en général les zéolites sont plus hydrophiles que les gels de silice, ce qui de fait, nécessite des températures de désorption plus élevées, de 150 °C voire 200 °C, pour régénérer le matériau. Ce dernier point représente un inconvénient majeur pour des applications de stockage de l'énergie solaire [29]. Dans la littérature, la plupart des auteurs s'accordent pour préférer l'utilisation de zéolites naturelles pour les problématiques de stockage de chaleur, car peu coûteuses par rapport aux zéolites de synthèse et faciles d'accès [55, 56].

3). Projet d'adsorption - Systèmes ouverts et fermés à basse température

Projet en systèmes fermés

L'Union européenne a financé le projet HYDES (High Energy Density Sorption Heat Storage for Solar Space Heating) de 1998 à 2001 dans le but de développer un système de stockage saisonnier à basse température de l'énergie solaire thermique sur le long terme pour des applications de chauffage. Pour cela, du gel de silice a été choisi comme matériau actif [57, 58]. La charge du système n'a pas donné de résultats optimaux, et une densité énergétique 20% inférieure à celle attendue a été mesurée (soit 123 kWh.m⁻³ contre 150 kWh.m⁻³)

De 2003 à 2006, le projet MODESTORE a pris la suite du projet HYDES, avec une disposition d'échangeur de chaleur en spirale chargé d'environ 200 kg de gel de silice. Dans le cadre de ce projet, un prototype a été développé afin améliorer les performances du réacteur. Les résultats du prototype n'ont pas été satisfaisants. Les auteurs ont conclu que le gel de silice ne convenait pas pour des applications de stockage de chaleur [58, 59].

Schreiber et al. ont développé un prototype de systèmes de stockage en circuit fermé par cogénération basé sur le couple réactif zeolite 13X/H₂O. Au total, 20 kg de zéolite ont été installés. Les températures de charge et décharge sont respectivement de 120 et 200 °C, ce qui est trop élevé pour l'utilisation de panneaux solaires [60].

Lu et coll. de l'Institut de Réfrigération et Cryogénie ont développé un système à adsorption fermé utilisant également le couple réactif zéolite 13X/H₂O. Le système contenant 140 kg de grains de zéolite assure une production d'eau glacée suffisante permettant la climatisation de la cabine du conducteur d'un train. Une puissance frigorifique moyenne de 4,1 kW et une capacité de stockage maximale de 5,5 kWh ont été obtenues pour une température du lit d'adsorption de 125°C. La capacité de stockage maximale attendue étant de 23,3 kWh les auteurs ont conclu que les transferts de chaleur et de masse de l'adsorbent doivent être améliorés [61].

L'institut Suisse SPF (l'institut de Solartechnik Prüfung Forschung) a étudié la zéolite/H₂O dans la perspective d'un stockage saisonnier en cycle d'adsorption fermé. La désorption a été réalisée à une température de 180 °C avec un chauffage électrique. Cette condition ne permet ainsi pas l'utilisation de capteurs solaires. Les auteurs concluent que le processus d'adsorption n'offrirait pas de potentiel intéressant pour le stockage à long terme et conviendrait mieux aux applications de refroidissement. Ils ont également estimé qu'un processus de sorption impliquant un liquide (absorption) pourrait être plus adapté aux applications de stockage [46, 5].

Le laboratoire Hollandais TNO a développé un prototype de stockage saisonnier mettant en œuvre 41 kg zéolite 5A et de l'eau comme réactifs. Une capacité de stockage de 3 kWh a été obtenue. Le processus de désorption est réalisé par un chauffage électrique de 12 kW. Bien que les résultats aient été conformes aux attentes (un stockage maximal de chaleur de 4 kWh), la densité énergétique du système était d'environ 73% inférieure à la densité d'énergie du matériau

(22 contre 83 kWh.m⁻³). Les auteurs s'attendent à une augmentation de 60% des performances en optimisant le système [62].

TABLE 1.2 – Récapitulatif des projets de stockage par adsorption en système fermé - D'après les études de [5, 13, 9]

Projet	Matériau	Quantité	Performances	Température de fonctionnement	Réf
HYDES (1998-2001)	Gel de silice/H ₂ O	808 kg (1,1m ⁻³)	123 kWh.m ⁻³	Charge : 38 °C Décharge : 42 °C	[58]
MODESTORE	Gel de silice/H ₂ O	200 kg	50 kWh.m ⁻³	Charge : 38 °C Décharge : 42 °C	[58, 59]
-	Zeolite 13X/H ₂ O	20 kg	380 kWh	Charge : 200 °C Décharge : 120 °C	[60]
-	Zeolite 13X/H ₂ O	140 kg	23 kWh	Décharge : 125 °C	[61]
SPF, Suisse	Zéolite/H ₂ O	7 kg	57,8 kWh.m ⁻³	Charge : 180 °C Décharge : 20 °C	[46]
TNO, Hollande	Zéolite/H ₂ O	41 kg	22 kWh.m ⁻³	Charge : 180 °C Décharge : 60-50°C	[62]

Projets en système ouvert

Dans le cadre du projet MONOSORP, un système ouvert de stockage de chaleur à base de 70 kg zéolite 4A et d'eau a été développé. Le système est connecté à 4,4 m² de panneaux solaires. Le prototype a permis d'obtenir une densité d'énergie de 120 kWh.m⁻³ et une puissance thermique comprise entre 1 et 1,5 kW. Une élévation de température maximale de 22 °C a été atteinte. Les principaux inconvénients relevés par les auteurs pour ce système sont des températures de désorption élevées et un coût de production important [40, 63].

Suite au projet MONOSORP, le projet SolSpaces un nouveau système de stockage d'énergie solaire à base de zéolite 13X a été développé. Au total, un stock de 4.3 m³ de grains de zéolithe (de diamètre 2 mm) a été utilisé. La capacité de stockage thermique était d'environ 700 kWh. Lors de la décharge du système, des élévations de températures comprises entre 22 et 28 °C ont été obtenues, pour des puissances variants de 565 et 790 W [47, 53].

Le Bayerisches Zentrum für Angewandte Enerieforschung (ZAE), en Allemagne a conçu et installé un système de stockage par adsorption de zéolite 13X pour le chauffage et refroidissement de bâtiments. Le système est connecté à un système de chauffage urbain [25,36,45]. Le système de stockage contient 7 000 de zéolite. Une densité d'énergie stockée de 124 kWh.m⁻³ a été obtenue(soit 19% plus faible que la valeur maximale théorique).

Le laboratoire CETHIL, INSA Lyon a également développé un système de stockage à base de zéolite, dans le cadre du projet STAID (Stockage Inter-Saisonnier de L'Énergie Thermique dans les Bâtiments). Un réacteur contenant 80 kg de zéolite 13X a été installé afin de lisser les pics de consommation d'électricité. Le prototype est constitué de deux réacteurs séparés contenant chacun 40 kg de matériau. Les résultats montrent que le réacteur est capable de fournir une puissance constante de 2,25 kW pendant plus de deux heures lorsque les deux modules sont en parallèle. La configuration série ne permettait pas d'obtenir une puissance constante [64]

TABLE 1.3 – Récapitulatif des projets de stockage par adsorption en système fermé - D'après les études de [5, 13, 9]

Projet	Matériau	Quantité	Performances	Température de fonctionnement	Réf
MONOSORP	Zéolite 4A/H ₂ O	70 kg	120 kWh.m ⁻³	Charge : 180 °C Décharge : 35 °C	[40, 63]
SolSpaces	Gel de silice/H ₂ O	4,3m ³	163 kWh.m ⁻³	Charge : 180 °C Décharge : 20 °C	[47, 53]
ZAE	Zeolite 13X/H ₂ O	7000kg	124 kWh	Charge : 130 °C Décharge : 65 °C	[65]
ST Aid	Zéolite 13X/H ₂ O	80 kg	114 kwh.m ⁻³	Charge : 180 °C Décharge : 20°C	[64]

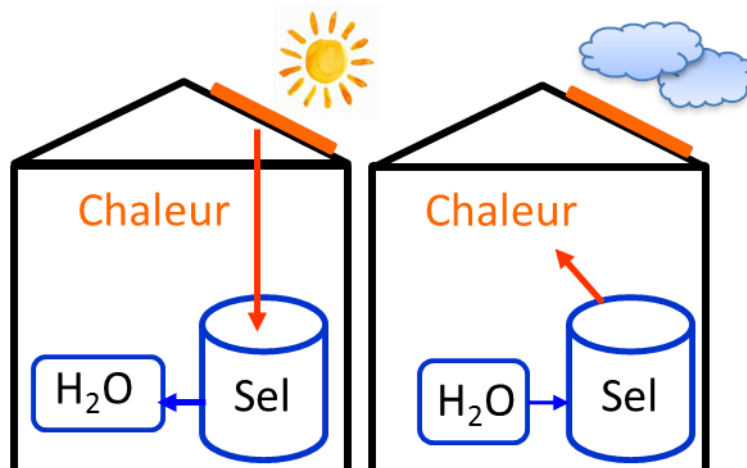
1.1.3.5 Chimisorption - Réaction chimique solide/gaz

Principe de fonctionnement

Le stockage de chaleur par voie chimique (ou par réaction solide/gaz) est basé sur une réaction chimique renversible monovariante (mis à part le MgSO₄ qui est bivariant [22]) entre un solide et un gaz (eq.1) [6]. Cette réaction est endothermique dans un sens et exothermique dans l'autre. La réaction chimique peut être exprimée par l'équation 1.4 :



Lors de la phase de charge, le matériau est déshydraté en utilisant une source de chaleur externe, provenant par exemple de panneaux solaires thermiques. Au cours de la réaction endothermique, les deux composés A et B sont séparés. Ils sont alors stockés séparément avant d'être de nouveau mis en contact pour la phase d'hydratation (processus exothermique), comme représenté sur la figure 1.8.

**FIGURE 1.8** – Principe du stockage de chaleur par thermochimie

Dans le stockage de chaleur thermochimique, la chaleur est ainsi stockée sous forme de potentiel chimique. Les pertes thermiques lors du processus de stockage sont très faibles, contrairement aux stockages de chaleur sensible ou latent. La période de stockage peut être aussi longue que nécessaire. De plus, le stockage par voie chimique présente l'avantage de fonctionner avec des matériaux à hautes densités énergétiques et supérieures à celles des autres systèmes de stockage de chaleur. La chaleur stockée est alors directement proportionnelle à la quantité de matériau utilisée et à sa chaleur de réaction [24].

La quantité de chaleur stockée au cours du processus de déshydratation peut s'exprimer par la relation 1.5 où $n_{A\nu B}$ représente la quantité de matériau réactif AνB et ΔH_r l'enthalpie de la réaction chimique.

$$Q = n_{A\nu B} \cdot \Delta H_r \quad (1.5)$$

Les conditions d'équilibre (P_{eq} et T_{eq}) de la réaction solide/gaz suivent l'équation de Gibbs, exprimée à l'aide de l'équation 1.6. ΔH_r^0 représente l'enthalpie de réaction, tandis que le ΔS_r^0 représente l'entropie.

$$P_{eq} = P^0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_r^0}{RT_{eq}} + \frac{\Delta S_r^0}{R}\right) \quad (1.6)$$

Système fermé

Les systèmes thermochimiques peuvent fonctionner en système ouvert ou fermé. Le fonctionnement d'un système fermé est représenté sur la figure 1.9. Les réactions solide-gaz étant renversables monovariantes, elles peuvent être représentées par une droite sur le diagramme de Clapeyron. En système fermé, le réacteur thermochimique est couplé à un évaporateur et un condenseur afin de permettre dans un sens, de capter la chaleur et dans l'autre de la restituer. Le principe de fonctionnement est ainsi identique à celui d'une pompe à chaleur et cela revient à rehausser la température. Avant de commencer le processus, le solide réactif est à la température T_{m2} et pression P_b . Lors de la charge, le réacteur reçoit de la chaleur via une source extérieure (Q_d sur le schéma de la figure 1.9) afin de permettre la décomposition du matériau réactif. La température du matériau réactif augmente jusqu'à atteindre sa température de déshydratation (régénération). De même, la pression au sein du réacteur augmente de P_b à P_h . Lorsque la température T_h est atteinte, la vanne séparant le réactif du condenseur s'ouvre permettant au gaz d'entrer dans le condenseur pour passer de l'état gazeux à liquide. La chaleur de condensation (Q_c) est évacuée à la température T_{m1} . La condensation est réalisée à la pression de l'équilibre liquide/gaz. Lorsque la réaction endothermique est terminée (c'est-à-dire lors que le réactif est totalement déshydraté), la vanne entre le condenseur et le réacteur se ferme afin d'isoler le réacteur et permettre à la température et donc à la pression de diminuer pour atteindre P_b . À l'inverse, lors de la phase de décharge, le réacteur est connecté à l'évaporateur entraînant le déclenchement de la réaction exothermique. La chaleur restituée (Q_a) à la température T_{m2} peut enfin être utilisée pour le chauffage des bâtiments.

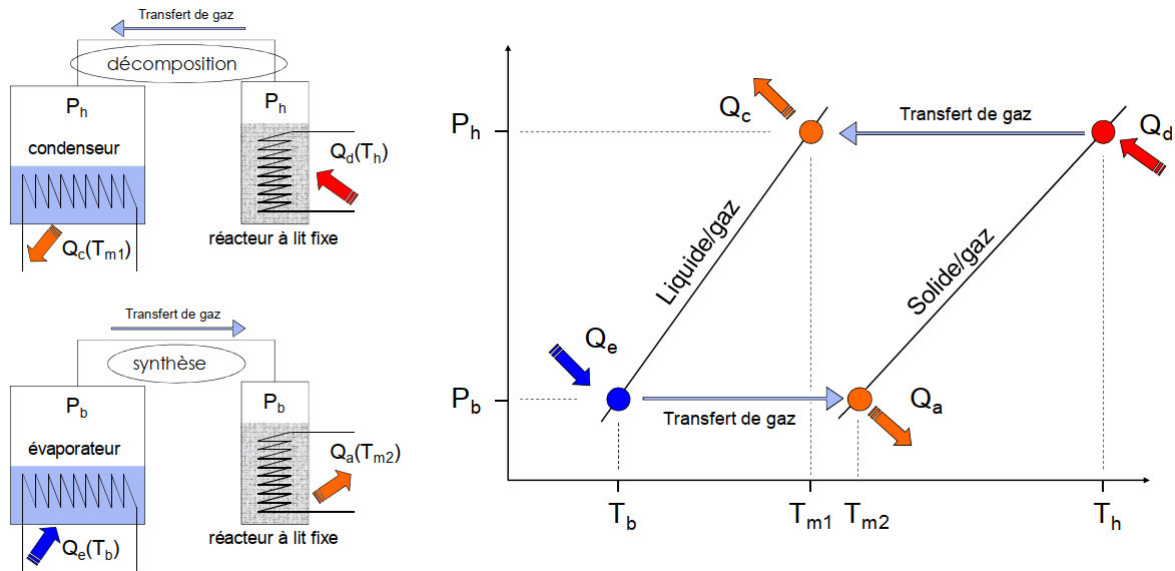


FIGURE 1.9 – Principe de fonctionnement d'un système fermé - [66]

Système ouvert

Le fonctionnement d'un système ouvert est plus simple que celui des systèmes fermés. Initialement, le matériau réactif est sous sa forme hydratée. Afin de déclencher le processus endothermique, un mélange de gaz {inerte + réactif} porté à la température T_h traverse le réacteur avec une pression partielle P_h . Le gaz produit est ensuite évacué vers l'extérieur (ou condensé dans un condenseur). Lorsque la réaction de décomposition est terminée, le flux de gaz peut être arrêté et le matériau réactif se refroidit naturellement. La chaleur est ainsi stockée sous forme de potentiel chimique. Enfin, lors de la phase de décharge, le matériau est traversé par un flux de gaz (inerte + réactif) à température T_m et pression partielle P_b . La réaction exothermique permet le dégagement de la chaleur Q_a . De même qu'en système fermé, cette chaleur peut ensuite être utilisée pour le chauffage d'habitation. De par leur fonctionnement à basse pression (pression atmosphérique), les systèmes ouverts ont été identifiés comme les plus prometteurs pour le stockage de chaleur dans les applications du bâtiment [8].

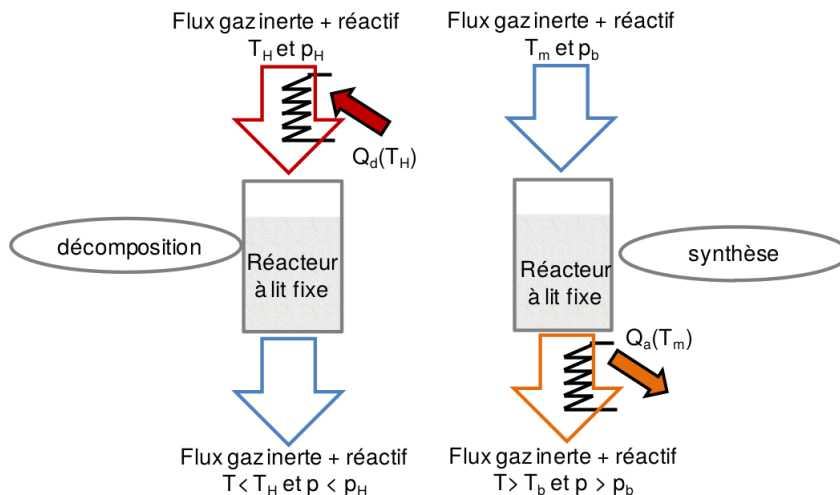


FIGURE 1.10 – Principe de fonctionnement d'un système ouvert - [67]

Alors que les réactions thermochimiques solide/gaz sont connues depuis les années 1970, ce n'est que récemment que les études et le développement de systèmes thermochimiques se démocratisent. Aujourd'hui encore, les systèmes de stockage de chaleur sensible et latent sont largement utilisés alors que depuis quelques années maintenant, les systèmes de stockage thermochimiques montrent des performances théoriques élevées en termes de densité énergétique et élévation de température. Les systèmes thermochimiques présentent également l'avantage de pouvoir stocker le matériau à température ambiante sans perte de chaleur. C'est pourquoi, ils sont aujourd'hui considérés comme les plus appropriés pour le stockage thermique à long terme [13, 11]. Dans la littérature, il existe un large éventail de réactions chimiques avec un large éventail d'applications [44, 45, 50, 68]

Matériaux utilisés pour le stockage de chaleur par voie chimique

Un certain nombre de matériaux peuvent être envisagés pour du stockage thermochimique. Néanmoins, de par leurs caractéristiques intrinsèques différentes, tous ne peuvent pas être utilisés pour les mêmes applications : production de chaud, de froid, stockage de chaleur, etc. L'enjeu est alors de choisir le couple solide/gaz adapté à l'application recherchée. Pour des applications dans le domaine du bâtiment où le système de stockage serait couplé avec une production solaire, plusieurs critères interviennent dans le choix du matériau et de nombreuses exigences sont décrites dans la littérature [69, 14]

- Compatibilité des températures : une température de restitution suffisamment élevée pour le chauffage et d'au moins 60 °C dans le cas d'une production d'eau chaude sanitaire. Aussi, une température de régénération inférieure à 150 °C est souhaitable afin de pouvoir utiliser des panneaux solaires
- Utilisation de matériaux à haute densité afin de réduire les volumes de stockage
- Cyclabilité
- Des températures de régénération (désorption) aussi faibles que possible
- Matériaux non-toxiques, non-inflammables et inoffensifs pour l'environnement
- Faible coût

Des matériaux tels que les ammoniates et les hydrates de sel sont généralement employés pour du stockage d'énergie solaire [31, 70, 69]. Les ammoniates présentent des propriétés intéressantes pour des applications de stockage, en termes de densités énergétiques par exemple. On peut citer les couples $\text{BaCl}_2/\text{NH}_3$, $\text{MnCl}_2/\text{NH}_3$, ou encore $\text{CaCl}_2/\text{NH}_3$. Néanmoins, pour des raisons de toxicité (compte tenu des quantités très importantes de réactif qui seraient nécessaires pour nos applications), de corrosion, et de pression de travail élevée, les ammoniates ne sont pas favorables à une application domestique. Il est en effet préférable d'utiliser de l'eau.

Au cours de la dernière décennie, plusieurs études ont été menées afin de déterminer les hydrates de sel les plus prometteurs pour les systèmes de stockage de chaleur dans des applications bâtiment. Ces méthodes ne sont pas générales au cas des hydrates mais peuvent s'appliquer pour tous types de matériaux. D'ailleurs, selon Gordeeva et Aristov [71], la manière courante de sélectionner le meilleur adsorbant pour une application donnée est de répertorier et classer les différentes propriétés des adsorbants afin de ne sélectionner que ceux qui répondent aux exigences de l'application. Néanmoins, cette méthode est difficile à réaliser et demande beaucoup de temps. Les choix sont souvent finalement faits par compromis entre les avantages et inconvénients des différents matériaux. En 2012, Gordeeva et Aristov [72] ont proposé une seconde méthode de détermination, plus précise que la précédente qui consiste tout d'abord à déterminer avec précision la demande de l'application pour choisir les propriétés des matériaux de stockage nécessaires. Vient ensuite le choix du matériau candidat (basé sur l'équilibre thermodynamique

sorbant-sorbate), dont les propriétés répondent précisément ou presque à ces exigences.

De même, pour le choix de sels hygroscopiques, différents auteurs ont comparé un nombre plus ou moins important de sels et ont procédé par élimination en fonction des critères recevables ou non pour l'application recherchée. Ma et al. (2009) [70] ont étudié plus de deux cents hydrates de sel, F. Trausel (2014) a étudié les performances de différents sels en fonction de la densité énergétique, du prix et des contraintes de mise en oeuvre. De cette étude, quatre sels ont été identifiés comme candidats potentiels : le MgCl_2 , le Na_2S , le CaCl_2 et le MgSO_4 [73].

Plus récemment K. E. N'Tsoukpoe et al. (2014) ont également réalisé une étude de détermination de candidats prometteurs parmi un panel de 125 sels. Ils ont effectué une procédure basée sur trois étapes de discrimination afin de sélectionner les meilleurs sels pour les applications de construction. Selon eux, un sel prometteur doit être non corrosif, non toxique, mais avec une bonne stabilité, une densité d'énergie élevée et de bonnes capacités de réversibilité. De plus, le sel utilisé doit être abordable. 17 candidats ont montrés des performances satisfaisantes pour une possible utilisation dans des applications de stockage thermo-chimique à basse température. On peut citer par exemple les couples : le $\text{MgCl}_2/\text{H}_2\text{O}$, le $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$, le MgSO_4 (conformément aux résultats de Trausel et al, publiés la même année [73]) ou encore le $\text{SrBr}_2/\text{H}_2\text{O}$. Néanmoins après des essais en cyclage, beaucoup n'ont pas satisfait tous les critères en termes de température de fusion ou de capacité à se déshydrater. La conclusion de leurs études a finalement identifié trois hydrates de sel prometteurs pour le stockage de chaleur : le LaCl_3 , le SrBr_2 et le MgSO_4 . Le LaCl_3 n'ayant pas fait l'objet d'études approfondies récemment, il sera étudié plus en détail dans cette thèse, c'est pourquoi, un état de l'art consacré à ce sel sera réalisé dans la partie suivante.

Richter et al. ont réalisé une étude de faisabilité basée sur l'analyse théorique des données thermodynamiques. Une analyse expérimentale approfondie a ensuite été menée pour étudier la renversibilité des réactions chimiques, les phénomènes d'hystérésis et la cyclabilité des matériaux. Leurs conclusions sont proches de celles de N'Tsoukpoe. Le SrBr_2 répond à toutes les exigences prescrites pour des applications de stockage de chaleur [74]. Par contre, pour Richter et al, le MgSO_4 n'est pas un bon candidat car cet hydrate de sel possède une grande hystérésis et ainsi une hydratation très lente pour de faibles températures et pressions partielles de vapeur d'eau.

De plus, une étude réalisée à partir d'une base de données contenant 563 réactions d'hydrates de sel a permis d'établir une liste de 25 candidats potentiellement prometteurs pour des applications de stockage de chaleur. La sélection s'est basée sur quatre critères : une densité énergétique du matériau supérieure à $1,3 \text{ GJ.m}^{-3}$, une température d'hydratation supérieure à 50°C , une température de déshydratation inférieure à 120°C et un point de fusion supérieur à la température de déshydratation. Les résultats obtenus montrent que les couples d'hydrates de sel couramment suggérés et étudiés pour des problématiques de stockage de chaleur : à savoir le CaCl_2 et le MgSO_4 , ne satisferaient pas toutes les conditions pour le stockage. Selon la base de données, il est impossible d'atteindre les températures requises pendant l'hydratation avec une densité énergétique de stockage raisonnable. Ce constat avait d'ailleurs déjà été fait en 2004, à la suite d'une étude réalisée par ECN (Energy Centre de recherche des Pays-Bas) sur plusieurs (environ 90) matériaux, potentiellement candidats pour un système de stockage saisonnier. Après simulations et comparaisons techniques, le sulfate de magnésium heptahydraté ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et hydroxyde de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), apparaissaient (théoriquement) être les matériaux les plus prometteurs pour le développement d'un système de stockage thermo-chimique autonome [75]. Mais cette hypothèse a été rejetée suite aux résultats expérimentaux obtenus, montrant que le matériau ne pouvait pas libérer toute la chaleur stockée dans des conditions

pratiques [76]. Ce qui confirme également les résultats et conclusions de Richter et al. [74]. Les auteurs conclurent que suivant les critères très restrictifs énoncés précédemment, aucun sel ne serait adapté à un stockage de chaleur inter-saisonnier. Néanmoins, une utilisation plus fréquente dans l'année (plusieurs cycles par an) serait un bon compromis pour résoudre les problèmes de densités énergétiques, volumes de stockage et temps de retour sur investissement du système [77].

Plusieurs études ont été réalisées sur le SrBr_2 , et en particulier au laboratoire Procédés, Matériaux et Énergie Solaire (PROMES) où un prototype de 70 kg de SrBr_2 a été conçu et testé en système fermé [78, 79] [66]. De même, plus récemment, une étude en système ouvert a été réalisée sur 400 kg de SrBr_2 dans le cadre du projet ESSI. Le contrôle de l'épaisseur du lit réactif permet l'optimisation du réacteur et ainsi de meilleures performances thermiques [67].

Le deuxième couple prometteur selon N'Tsoukpoe [14] a beaucoup été étudié également. Pour plusieurs auteurs de la littérature, le $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est une alternative potentielle pour le stockage de chaleur en raison de sa haute densité d'énergie (théoriquement de $663 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ heptahydraté), et de sa non-toxicité [76]. Il a également suscité beaucoup d'intérêt et plusieurs études ont été réalisées [4, 40, 80, 81]. Le MgSO_4 peut être déshydraté à des températures inférieures à 150°C , ce qui est compatible avec l'utilisation de capteurs solaires. Cependant, certaines études montrent que la vitesse d'hydratation du MgSO_4 pur diminue fortement à des températures plus élevées [81]. À 40°C , température requise pour le chauffage des locaux, le MgSO_4 ne peut pas absorber autant d'eau que supposé, ce qui signifie qu'il est impossible de libérer toute la chaleur stockée dans des conditions pratiques (Essen et al., 2006). Selon Zondag et al. (2008) la vitesse de la réaction d'hydratation pourrait être augmentée en réalisant la réaction à basse pression [81]. Dans ce sens, Essen et al. (2009) ont réalisé des essais d'hydratation à basse pression sur deux sulfates (le $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) et deux chlorures de magnésium ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [82]. Les résultats confirment l'hypothèse de Zondag et al. (2008) [81]. Le fonctionnement à basse pression a effectivement permis d'améliorer le transport de vapeur d'eau dans le système et de fait, l'hydratation du matériau. De plus, en comparant les deux échantillons, il a été constaté que les chlorures présentaient une plus grande élévation de température que les sulfates, avec des variations de températures maximales de : $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 19°C ; CaCl_2 , 11°C ; $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4°C ; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $1,5^\circ\text{C}$ pour des températures de réacteur et d'évaporateur de 50 et 10°C , respectivement. Malgré ces points positifs, les chlorures hygroscopiques formeraient un matériau semblable à un gel après hydratation, ce qui est très défavorable pour l'application.

Les chercheurs du Centre pour la Recherche sur l'Énergie des Pays-Bas, Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN) ont étudiés deux prototypes à base de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dans le premier, Zondag et al. [83] ont testé un réacteur à l'échelle du laboratoire rempli de 3,6 kg de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pour une configuration en système ouvert. Une élévation de température de 15°C lors d'une décharge de 25h et une densité énergétique de $0,14 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ont été mesurées. Selon les auteurs, cette dernière valeur aurait pu être plus élevée si l'hydratation avait été complète. Le second projet mené également par Zondag et al. [84], a conduit au développement d'un réacteur de 17 L, dans lequel le couple $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ était testé pour différentes conditions de fonctionnement avec à une pression de vapeur d'eau de 12 mbar. Une température de charge de 130°C a été utilisée. Une élévation de température de 14°C (jusqu'à 64°C) a été mesurée pour une densité d'énergie effective de $0,5 \text{ GJ}\cdot\text{m}^{-3}$.

Le couple réactif $\text{Na}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ a été étudié dans le cadre du projet SWEAT (Salt Water Energy Accumulation and Transformation). Un prototype de système fermé a été conçu à

l'ECN [85]. Deux modules contenant chacun 3 kg de Na_2S ont été installés. La charge a été réalisée à une température de 83°C . Au total, 3,2 kWh de chaleur ont pu être stockés.

Plusieurs autres couples de sels réactifs ont été étudiés dans la littérature. Par exemple, Bertsch et al [86] ont étudié l'hydratation du CuSO_4 pour des applications de stockage chimique à basse température. Les résultats de leurs analyses montrent que le CuSO_4 est un bon candidat pour le stockage de chaleur grâce à sa densité élevée, égale à $2,1 \text{ GJ}\cdot\text{m}^{-3}$ pour sa structure pentahydratée.

Les systèmes thermochimiques se montrent très prometteurs d'un point de vue densité énergétique, en comparaison des stockages par chaleur sensible ou latente. Néanmoins, les études de mise en œuvre à plus grandes échelles montrent des problèmes réactionnels lors de l'hydratation du matériau. Le gonflement et les phénomènes d'agglomérations des grains entre eux limitent voire empêchent les transferts de masse et de chaleur au sein des réacteurs thermochimiques. Afin de pallier ce problème, l'utilisation de matrices poreuses a été envisagée. Elles devraient permettre de séparer physiquement chaque cristaux de sel et éviter l'agglomération.

Stockage de chaleur thermochimique avec des matériaux composites :

Des prototypes de mise en œuvre de matériaux composites ont été conçus par association de divers matériaux hôtes et sels hygroscopiques. Un matériau composite est constitué d'une matrice poreuse (active ou non) et de sels hygroscopiques. Les matériaux hôtes (matrices) peuvent être actifs (et participer au transfert de chaleur) ou non actifs (on parle également de matériau inertes). Dans ce dernier cas, les matrices sont seulement un support permettant d'augmenter les transferts de masse et de chaleur. On compte parmi les matrices actives plusieurs matériaux couramment utilisés en physisorption comme le gel de silice, la zéolite ou encore la vermiculite. Tandis que les matériaux inertes sont le plus souvent du graphite, du charbon actif ou des mousses métalliques [69].

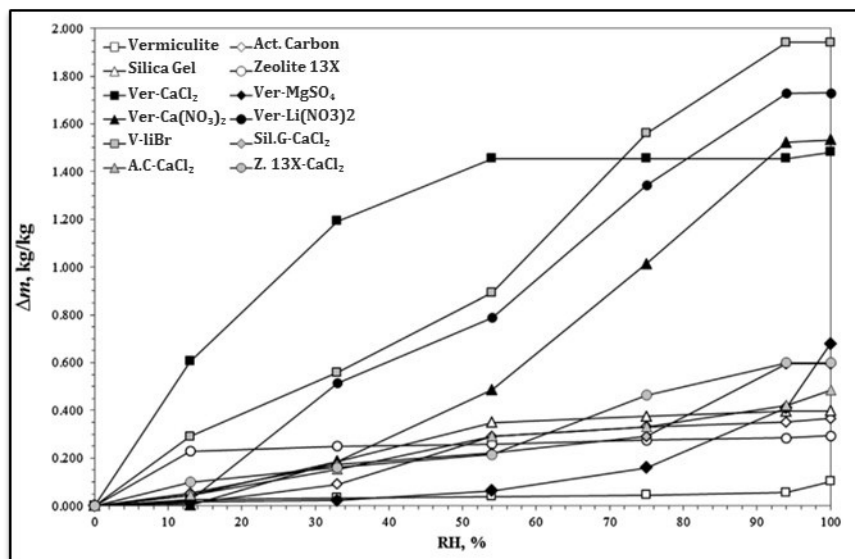


FIGURE 1.11 – Isotherme d'adsorption de vapeur d'humidité pour les différents échantillons testés - [31]

Casey et al [31] ont étudié plusieurs couples de matrices actives imprégnées des sels. Les matrices actives étaient du gel de silice, de la zéolite, du charbon actif et de la vermiculite, tandis que les sels étaient du CaCl_2 , du MgSO_4 , du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, du LiNO_3 et du LiBr sous

forme de sel. Les isothermes d'adsorption de vapeur d'humidité pour tous les matériaux ont été déterminés par sorption dynamique gravimétrique de vapeur (DVS). Les échantillons préparés étaient placés successivement dans plusieurs chambres de taux d'humidité différents. Chacune d'elle contenait une solution saline saturée permettant d'atteindre une large plage d'humidité : $11\% < RH < 94\%$ pour une température ambiante de 23°C . La figure 1.11 présentant les résultats obtenus montre que les composites constitués de **vermiculite** imprégnée de **LiBr** ou de **CaCl₂** semblent avoir un bon potentiel pour être utilisés dans des systèmes de stockage de chaleur par rapport aux combinaisons des autres matériaux hôtes et autres sels.

Le laboratoire CETHIL - INSA Lyon (Centre d'Énergétique et de Thermique de Lyon de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon) a étudié un système ouvert de stockage de chaleur dont le matériau réactif a été constitué à base de **zéolite** imprégné à 15% en masse de **MgSO₄**. Le prototype a été dimensionné pour contenir 200g de matériau. La déshydratation était réalisée à une température comprise entre 80 et 150°C tandis que l'hydratation était faite à 25°C . Une densité énergétique de $166 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ est obtenue [80].

Le bromure de strontium ($\text{SrBr}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a été étudié de nombreuses fois dans la littérature, que ce soit à l'échelle du laboratoire ou du réacteur thermochimique (prototype), et ce pour diverses applications : refroidissement solaire, stockage de chaleur dans un processus fermé [79, 87, 88], ou encore pour du stockage d'énergie solaire dans un processus ouvert [89, 44, 90]. Les différentes études s'accordent pour considérer ce matériau comme prometteur pour le stockage de chaleur. Afin d'augmenter les transferts de masse et de chaleur, plusieurs études ont été réalisées avec du SrBr_2 sous forme d'un matériau composite. En général, il est recommandé d'utiliser des méthodes d'imprégnation chimique (comme le vide, l'immersion ou la filtration) pour concevoir un composite [91].

Dans le cadre du projet européen SOLAR-STORE, deux prototypes de stockage de chaleur en système fermé ont été développés. Le premier, mené par Lahmidi et al. [79] utilisant du **SrBr₂** et du **graphite naturel expansé**, se composait d'un échangeur à plaque avec des buses pulvérisant le sorbat au-dessus du matériau. Des puissances de chauffage et de refroidissement de l'ordre de 47 à $49 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-3}$ et 27 à $36 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-3}$ ont été mesurées respectivement. Le second projet, nommé SOLAR-STORE (Solux) mené par Mauran et al. [87] a permis de tester un autre prototype en système fermé pour le couple réactif $\text{SrBr}_2/\text{H}_2\text{O}$ imprégné dans du graphite naturel expansé. Le prototype avait un volume de 1 m^3 contenant 170 kg de matériau. Une densité énergétique du prototype de $60 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ a été obtenue.

Le **SrBr₂** a également été étudié par Michel et al [67] sous forme de matériau composite avec de la **vermiculite exfoliée** (matrice active) afin de résoudre le problème de transfert de masse dû aux potentiels phénomènes d'agglomération et gonflement des hydrates. Les résultats n'ont pas été satisfaisants et ont même montré des performances (en termes de densité énergétique et de cinétique de réaction) inférieures sous forme de composite qu'en configuration en lit de sel.

De même, Zhang et al. ont réalisé des études de caractérisation thermique sur des matériaux composites à base de **vermiculite expansée**. L'imprégnation a été réalisée à température ambiante, à partir de solutions aqueuses de $\text{SrBr}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de différentes concentrations (10, 20, 30 et 40%). Ainsi quatre composites ont été obtenus. Les résultats présentés en figure 1.12 montrent de meilleures densités énergétiques massiques et volumiques pour les matériaux composites. D'ailleurs les densités énergétiques augmentent avec le taux d'imprégnation de sel. Le composite avec le plus haut taux d'imprégnation présentait une densité énergétique massique de $0,46 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ et une densité énergétique volumique de $105,36 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$. Mis à part le fait que la

densité énergétique du composite est plus faible que celle du matériau pur, les auteurs ont noté un excellent potentiel pour ce matériau composite. En effet, $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ présente une densité volumique de stockage d'énergie de $213 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ à l'échelle du matériau et $133 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ à l'échelle du prototype [92].

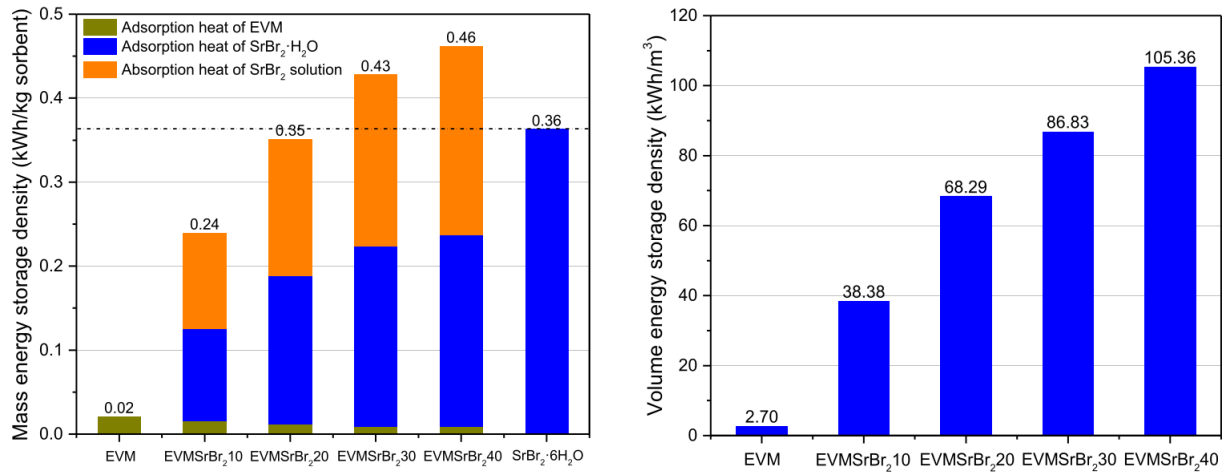


FIGURE 1.12 – Densité énergétique massique (gauche) et volumique (droite) [92]

Le SrBr_2 a également été étudié sous la forme de composite à base de gel de silice. Cette étude menée récemment par Courbon et al. a montré des résultats satisfaisants concernant la cyclabilité et la densité énergétique de stockage élevées. Des densités énergétiques de $230 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $203 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ ont été obtenues pour une pression de vapeur constante, égale à $12,5 \text{ mbar}$. La température du composite était comprise entre 30 °C et 80 °C . Tous ces résultats font de SrBr_2 un bon candidat pour une application de stockage [93].

La zéolite est également beaucoup utilisée en tant que matrice active pour la fabrication de matériaux composites. Hongois et al. (2011) ont développé un composite à base de **zéolite** et de MgSO_4 (à hauteur de 15% en masse). L'objectif de leur étude était de disperser le MgSO_4 pour obtenir une meilleure cinétique de réaction, au détriment de la densité énergétique. Une densité énergétique de $166 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ a été obtenue (soit 45% de la densité énergétique théorique du matériau). Des mesures de micro-calorimétrie ont été réalisées pour prouver que la densité d'énergie de ce composite restait au même niveau après trois cycles réactionnels. Les auteurs ont comparé leurs résultats à un stockage sensible à base d'eau avec une élévation de température de 50 °C , dont la densité d'énergie est égale à $55 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$. Un système à base de ZM15 conduirait ainsi à réduire par trois la taille du stockage. Résultats qui leur permettent de conclure positivement sur l'utilisation de composite à base de zéolite pour du stockage d'énergie thermique à long terme [80].

Aussi, dans le cadre du projet CWS-IT/ITW, un système de stockage d'énergie à sorption ouvert couplé à une production solaire a été conçu et étudié. Le matériau mis en œuvre était un composite de **zéolite** et de sel. Le taux d'imprégnation du composite était d'environ 9% en masse de MgSO_4 et 1% de LiCl . Un modèle numérique, développé pour simuler le comportement du réacteur a permis de conforter les résultats expérimentaux obtenus. Une élévation d'environ 20 °C et une densité énergétique de $0,67 \text{ GJ} \cdot \text{m}^{-3}$ ont été obtenues [94, 95, 96, 97].

Une autre étude a été réalisée sur un composite à base de zéolite imprégnée au centre de recherche Fraunhofer en Allemagne. Lass-Seyoum et al. [98] ont étudié la dynamique de désorption/désorption d'un prototype en système fermé. Des matériaux composites ont été

réalisés à base de **zéolites** imprégnées de sels (avec par exemple un pourcentage d'imprégnation de 30% en masse de CaCl_2). Un réacteur contenant 510 kg de composite a été désorbé à une température de 200 °C. Des densités énergétiques comprises entre 0,54–0,79 MJ.kg^{-1} ont été obtenues. Compte tenu de la température élevée de charge, les auteurs concluent que l'utilisation d'un autre composé serait préférable pour le stockage de chaleur.

Zhu et al. [16] ont étudié le **gel de silice** sous forme de composite de CaCl_2 pour des applications de stockage à basses températures. Deux expérimentations ont été menées afin de comparer le gel de silice seul et le matériau composite constitué de gel de silice et de CaCl_2 . Les résultats montrent une meilleure capacité du composite à sorber l'eau, par rapport au matériau pur. Ainsi, cette forte augmentation de la capacité de sorption d'eau offre un grand potentiel pour l'amélioration des systèmes thermochimiques.

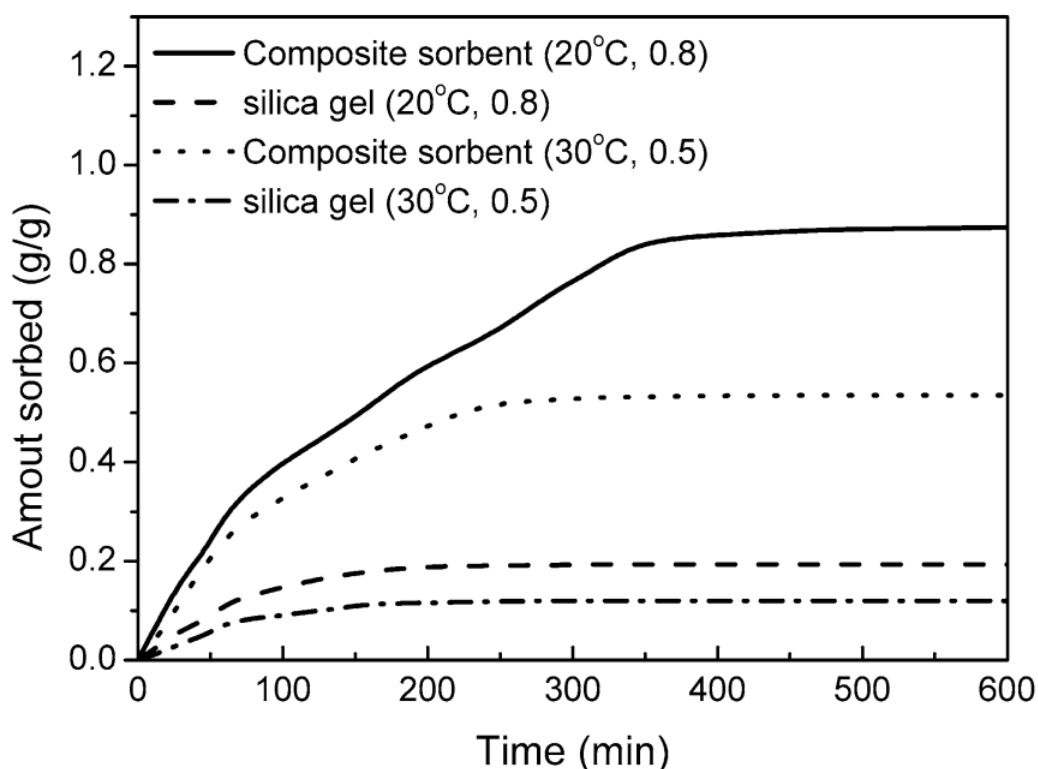


FIGURE 1.13 – Comparaison des quantités d'eau sorbées du gel de silice et du composite de {silice + CaCl_2 } - [16]

L'utilisation de matériaux hôtes inertes a également été étudié dans la littérature. Iammak et al. [99] ont développé un prototype de stockage de chaleur par voie chimique en système fermé. Le réacteur contenait au total 175 g de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et 75 g de **graphite**. La température de désorption était comprise entre 80 et 95 °C tandis que celle de sorption était de 65,1°C. Une densité énergétique de composite d'environ 8 MJ.kg^{-1} a été mesurée. L'utilisation de ce matériau composite a permis d'augmenter le coefficient global de transfert du système et d'améliorer ainsi le coefficient de performance (COP). Les auteurs ont conclu que la densité énergétique obtenue était suffisante en comparaison de la densité du matériau pur.

Un autre matériau composite à base de **cellulose** et de MgCl_2 a été testé en système ouvert par Zondag et al. [83]. Une étude technico-économique montrant des résultats prometteurs en termes d'économie et de fiabilité du système a motivé ce choix. La cellulose devrait permettre d'éviter les problèmes liés à la surhydratation telle que la formation d'une couche solide au

sommet du lit (dans la configuration en lit de sel), qui conduit à une augmentation de la perte de charge du lit et limitation des transferts. Ainsi, un prototype contenant 245g de $MgCl_2$ a été testé. Les résultats ont montré une augmentation de température de $20^\circ C$, ce qui est un résultat prometteur pour l'utilisation de ce matériau composite pour le stockage de chaleur.

Une étude menée par Scapino et al [18] visait à comparer trois hydrates de sel (le $MgCl_2$, le Na_2S et le $SrBr_2$) avec un matériau adsorbant (la zéolite 13X) et un matériau composite de $CaCl_2$. Et ce, pour des systèmes fermés et ouverts. Les différents cas ont été comparés en termes de densité énergétique et de prix final du système de stockage. Les résultats ont montré que les systèmes fermés sont en général plus chers et moins compacts que les systèmes ouverts. De même, l'utilisation de zéolite n'est pas compatible avec une installation peu coûteuse, comme le montre la figure 1.14. Ainsi, les systèmes ouverts basés sur un matériau composite, semblent être un bon compromis entre densité énergétique et coûts du stockage. Enfin, plus la quantité de sel imprégnée est élevée, plus la densité énergétique augmente, ce qui du point de vue du stockage de chaleur, est plus favorable.

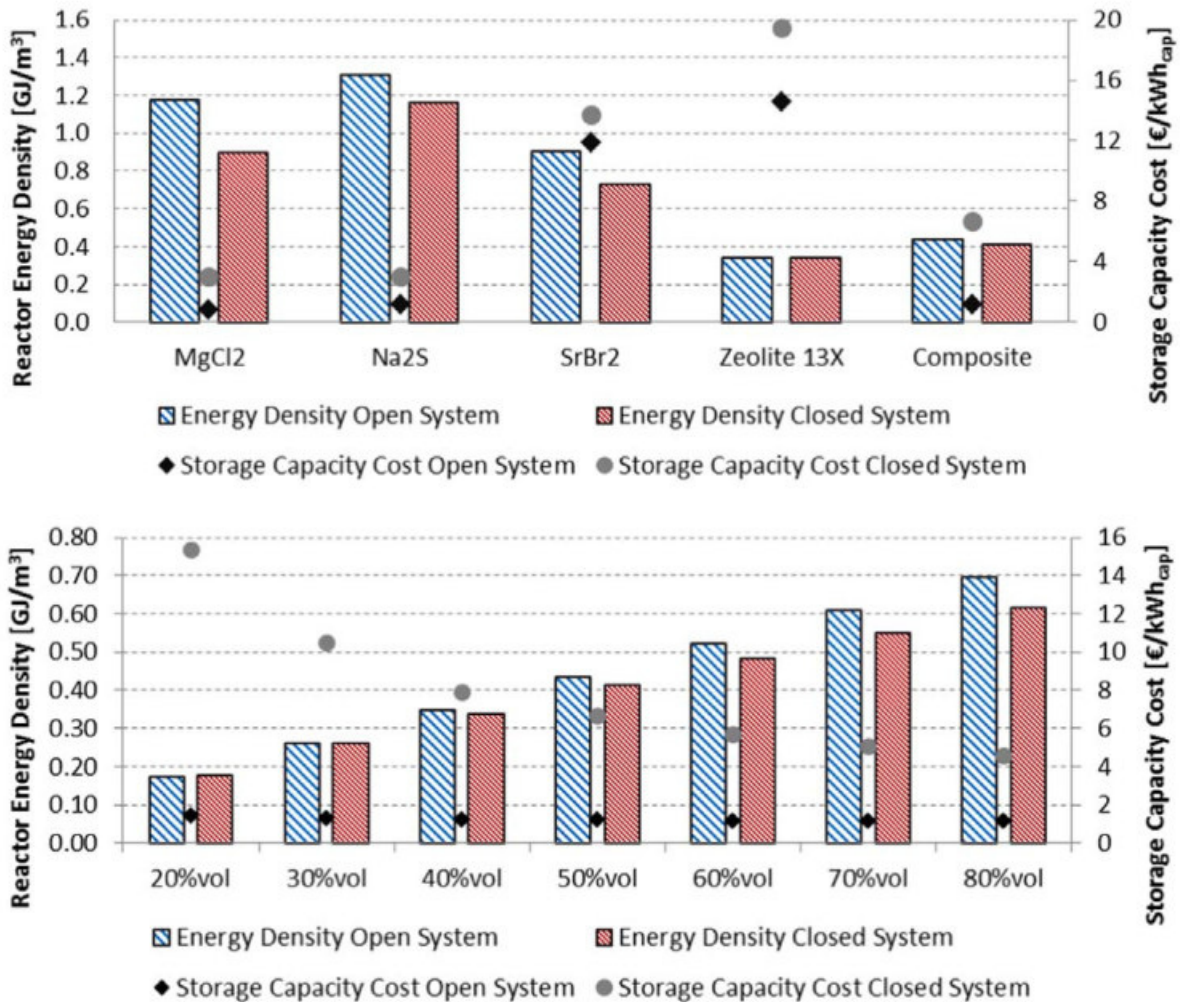


FIGURE 1.14 – Comparaison des quantités d'eau sorbée du gel de silice et du composite de {silice + $CaCl_2$ } - [16]

Des matériaux cimentaires, tels que de l'ettringite ont également été étudiés dans la littérature et ont montré des résultats prometteurs. Ndiaye et al., [100] ont préparé une pâte cimentaire aérée contenant 68% d'ettringite à partir d'un mélange de 95% de ciment sulfo-alumineux ou sulfo-aluminate (CSA), 4% de chaux et 1% de poudre d'aluminium. Une densité énergétique

de 117 kWh.m^{-3} a été obtenue. Récemment, B. Chen et al., ont développé et étudié un matériau cimentaire à haute teneur en ettringite, nommé C80P20. Composé de 80% en masse de ciment d'aluminate de calcium et de 20% de ciment ordinaire de Portland, ce matériau a permis d'obtenir une densité énergétique de 176 kWh.m^{-3} [101].

Les matériaux composites ne sont pas seulement constitués d'un matériau hôte et d'un hydrate de sel, parfois, deux sels sont mélangés pour augmenter les performances énergiques. C'est le cas de l'étude proposée par Posern et Kaps, (2009, 2010) par exemple. Des matériaux composites ont été réalisés à base d'un matériau hôte (granulés de verre) et de deux hydrates de sel mélangés : $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$ et $\text{MgSO}_4/\text{LiCl}$. Les résultats ont montré que le mélange permettait d'obtenir une humidité de déliquescence plus faible du sel (comme les chlorures) et donc permettrait d'augmenter la capacité énergétique du système à stocker l'énergie [102].

Malgré de plus faibles densités énergétiques avec les matériaux purs, l'utilisation de matériaux composites semble très prometteuse pour des applications de stockage de chaleur.

TABLE 1.4 – Récapitulatif des projets de stockage de chaleur à base de matériaux composites

Projet	Matériau	Quantité	Performances	Températures de fonctionnement	Réf
CETHIL EDF	Zéolite/ MgSO_4 15%	100 g 200 g	166 kWh.m^{-3}	Charge : 150°C Décharge : 30°C	[80]
Solar store IMP-CNRS	Graphite/ SrBr_2	-	48 kWh.m^{-3}	Charge : 80°C Décharge : 35°C	[79]
Solar Store	Vermiculite/ SrBr_2	170 kg	60 kWh	Charge : 80°C Décharge : 35°C	[87]
Université de Mons	Gel de silice/ SrBr_2	-	203 kWh.m^{-3}	Charge : 80°C Décharge : 30°C	[93]
CWS-IT	Zéolite/ MgSO_4	2 L	185 kWh.m^{-3}	Charge : 180°C Décharge : 23°C	[94]
Fraunhofer	Zéolite/ CaCl_2	510 kg	220 kWh.m^{-3}	Charge : 200°C Décharge : 30°C	[98]
MCES	Graphite/ Na_2	175 g	2 kWh.kg^{-1}	Charge : 95°C Décharge : 65°C	[99]
ECN	Cellulose/ MgCl_2	245 g	1 kWh.kg^{-1}	Charge : 130°C Décharge : 25°C	[83]
LMDC	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ $3\text{CaSO}_4\cdot 30\text{H}_2\text{O}$	-	61 kWh.m^{-3} 117 kWh.m^{-3}	Charge : 60°C Décharge : 20°C	[100]
CETHIL LHIC	Ettringite C80P20	-	176 kWh.m^{-3}	Charge : 95°C Décharge : 20°C	[101]

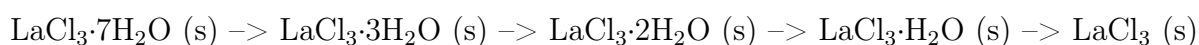
1.2 État de l'art du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Suite à l'étude de caractérisation réalisée par N'Tsoukpoe et al. visant à déterminer les hydrates de sel prometteurs pour le stockage de chaleur par voie thermochimique, le LaCl_3 a été identifié comme candidat potentiel, au même titre que le SrBr_2 et le MgSO_4 . Les études concernant ces deux derniers, beaucoup étudiés dans la littérature, ont été reportées dans la partie précédente. Contrairement aux deux autres candidats potentiels, le chlorure de lanthane n'a pas récemment fait l'objet d'étude approfondie et la littérature le concernant est limitée. La plupart des études concernaient ses propriétés thermodynamiques mais certains résultats ne sont pas cohérents. Dans ce contexte, l'étude de ce sel présente un intérêt majeur afin d'une part, d'enrichir les connaissances sur les sels et d'autre part, de valider ou non les études préliminaires de N'Tsoukpoe définissant le LaCl_3 comme sel prometteur pour des applications de stockage.

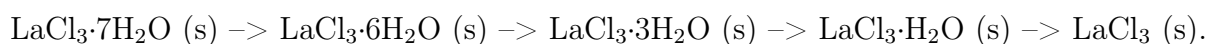
1.2.1 Caractérisation du nombre de réactions chimiques

Dans les années 1960 - 1970, plusieurs auteurs se sont intéressés aux processus de décomposition du LaCl_3 et ainsi au nombre de réactions possibles pour passer de sa forme hydratée à anhydre. Pour commencer, les auteurs étaient tous d'accord pour définir la forme hydratée du chlorure de lanthane par le solide : $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ avec sept molécules d'eau.

Pendant plusieurs décennies, le nombre exact de réactions n'était pas bien identifié. En 1957, les études de Wendlandt et al. identifient deux hydrates, c'est-à-dire deux pertes de masse. La première perte de masse a été obtenue à 85 °C pour une vitesse de déshydratation de $5\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ mais la pression partielle de vapeur d'eau n'est pas précisée. Les auteurs indiquent seulement qu'un faible débit d'air traverse le four lors de la caractérisation thermique. Une perte de masse totale de 34,6% a été obtenue. Ce qui est satisfaisant car proche de la valeur théorique (34,06%) [103]. Quelques années après, S.J Ashcroft et Mortimer (1968) et G. Ren et al. (2009) ont tous deux trouvé quatre étapes de déshydratation mais les hydrates obtenus n'étaient pas identiques pour l'un et l'autre. SJ Ashcroft et Mortimer [104] ont décrit le schéma de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ par les étapes suivantes :



Tandis que G. Ren et al. [105] ont décrit la même réaction de déshydratation par :



Finalement, un consensus a été trouvé et les études sont aujourd'hui convergentes vers un processus de décomposition en trois étapes, telles que : $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightarrow \text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightarrow \text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightarrow \text{LaCl}_3 (\text{s})$. [106, 107, 77]. La figure 1.15 présente les résultats obtenus lors de la déshydratation de l'hydrate, par Powell et al. [106].

Aussi, lors des études de pertes de masse par analyse thermogravimétrique, certains auteurs obtiennent des pertes de masse supérieures à la valeur théorique. Il semble qu'une autre réaction puisse se produire avec une molécule de chlore, pour certaines conditions opératoires. Un tel problème d'hydrolyse pourrait en effet expliquer la différence de perte de masse obtenue. Cette réaction chimique parasite aboutit à la formation d'oxychlorure de lanthane LaOCl et HCl . Ce phénomène a été mis en évidence dans certains articles comme celui de W.W Wendlandt et al.

(1957) ou J.E Powell et al. (1968) [103, 33]. Les études montrent, qu'en général, l'hydrolyse apparaît pour des températures de déshydratation élevées.

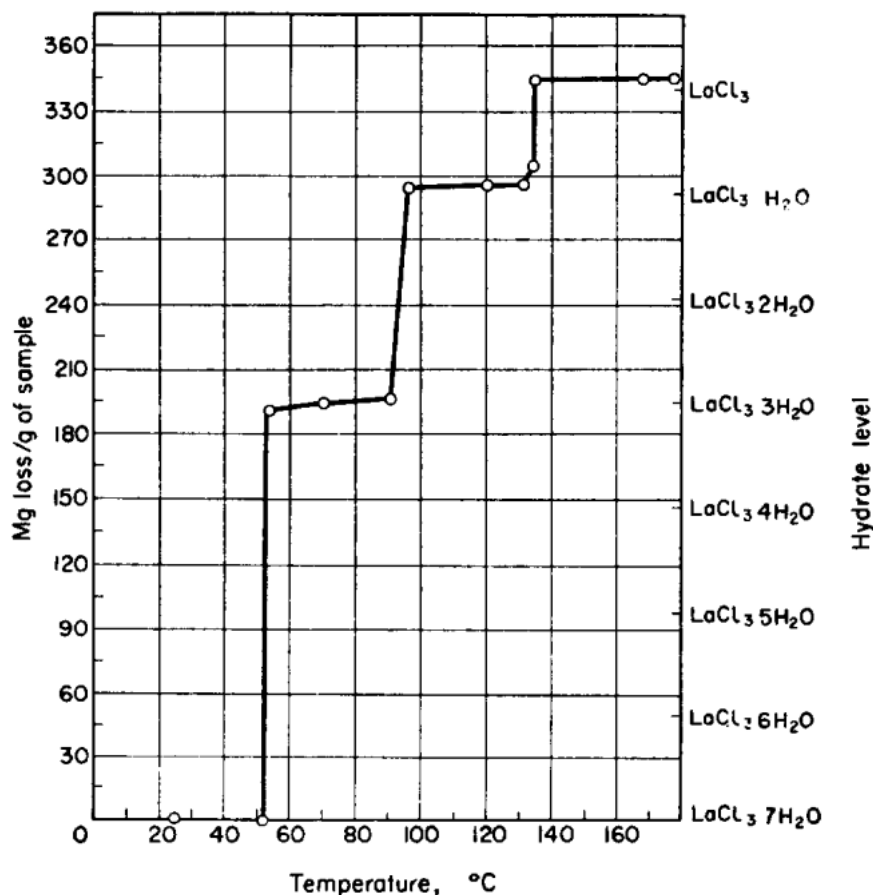
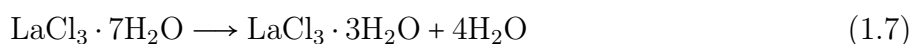


FIGURE 1.15 – Décomposition thermique de l'hydrate de LaCl₃ sous un flux d'air humide équivalent à une pression partielle de vapeur d'eau de 10 mbar [106]

Suite à la détermination du processus réactionnel du LaCl₃, des études de caractérisation ont été menées afin de déterminer les équilibres thermodynamiques (pour un couple de température et pression donné) du sel et de ses hydrates.

1.2.2 Diagramme thermodynamique du LaCl₃

LaCl₃ peut être décomposé de sa forme heptahydratée à sa forme anhydre par trois réactions chimiques consécutives et monovariantes. Ces trois réactions permettant la formation de composés stables sont présentés avec les équations (1.7), (1.8) et (1.9). Les pertes de masse théoriques de chacune des trois réactions de déshydratation sont respectivement 19,4%, 9,7% et 4,9% en masse par rapport au composé initial heptahydraté. Ce qui permet d'obtenir une perte de masse totale de 34% en masse, conformément aux résultats de la littérature [103, 106].



Une campagne expérimentale menée par Polyachenok et al. [108, 109] a permis d'étudier les réactions de décomposition du LaCl_3 lors du processus de déshydratation. Chaque hydrate a tout d'abord été formé séparément afin de n'étudier qu'une seule réaction à la fois. Ces hydrates ont été formés à partir de solutions saturées de LaCl_3 suivi d'un séchage isotherme. Étant donné que le $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fond à environ 90°C , le solide trihydraté a été obtenu avec un procédé de séchage isotherme contrôlé à la température de 80°C . Les auteurs précisent que cet hydrate intermédiaire ne montre aucune liquéfaction lors du séchage, ce qui est positif pour la formation de l'hydrate suivant.

De même, Sahoo et al. [110] ont réalisé une campagne expérimentale visant à caractériser le comportement thermodynamique du LaCl_3 par analyse thermogravimétrique. Pour ce faire, Sahoo et al. ont procédé par déshydratation isobare du matériau, du solide initial $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ au solide final LaCl_3 . Une étude menée à quatre vitesses de déshydratation (respectivement 0,5 ; 2 ; 5 et $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) montre une forte influence de la vitesse de déshydratation sur la cinétique de décomposition du sel. Il existe en effet un déphasage en température vers des valeurs de températures plus élevées lorsque la vitesse de chauffe augmente [110]. Suite à ces études de caractérisation, les enthalpies et entropies de réaction du LaCl_3 ont été déterminées. Ces valeurs trouvées expérimentalement ont ensuite été comparées à une étude numérique réalisée à partir d'un modèle mathématique [111, 112]. Le tableau 1.5 donne les valeurs d'enthalpie et entropie trouvées expérimentalement par Sahoo et al., et via les modèles mathématiques.

TABLE 1.5 – Valeurs d'enthalpie et d'entropie obtenues par Sahoo et al. de manière expérimentale d'abord, puis en s'appuyant sur un modèle mathématique [110, 111, 112]

Réactions	Sahoo		Modèle Maths	
	ΔH_r^0 [kJ.mol ⁻¹]	ΔS_r^0 [J.(mol ⁻¹ .k ⁻¹)]	ΔH_r^0 [kJ.mol ⁻¹]	ΔS_r^0 [J.(mol ⁻¹ .k ⁻¹)]
$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	246,8	581,8	229,8	569,4
$\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	141,4	290,8	120,4	284,7
$\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{LaCl}_3$	72,5	136,3	72,5	142,4

À l'aide des résultats d'enthalpies et d'entropies de réaction définies expérimentalement et numériquement par Sahoo et al. et Polyachenok et al. le diagramme thermodynamique du LaCl_3 a été obtenu. La figure 1.16 présente les trois équilibres obtenus pour chacune des trois études [110, 111, 112, 108, 109, 113].

Le premier équilibre du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ permettant de former le solide $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est représenté en bleu. Le deuxième équilibre est en orange et le dernier en vert. La figure 1.16 montre que les résultats de la littérature ne sont pas convergents. Il semble alors nécessaire de mener une campagne expérimentale plus approfondie sur cet hydrate de sel afin d'obtenir des résultats supplémentaires et vérifier les résultats de la littérature.

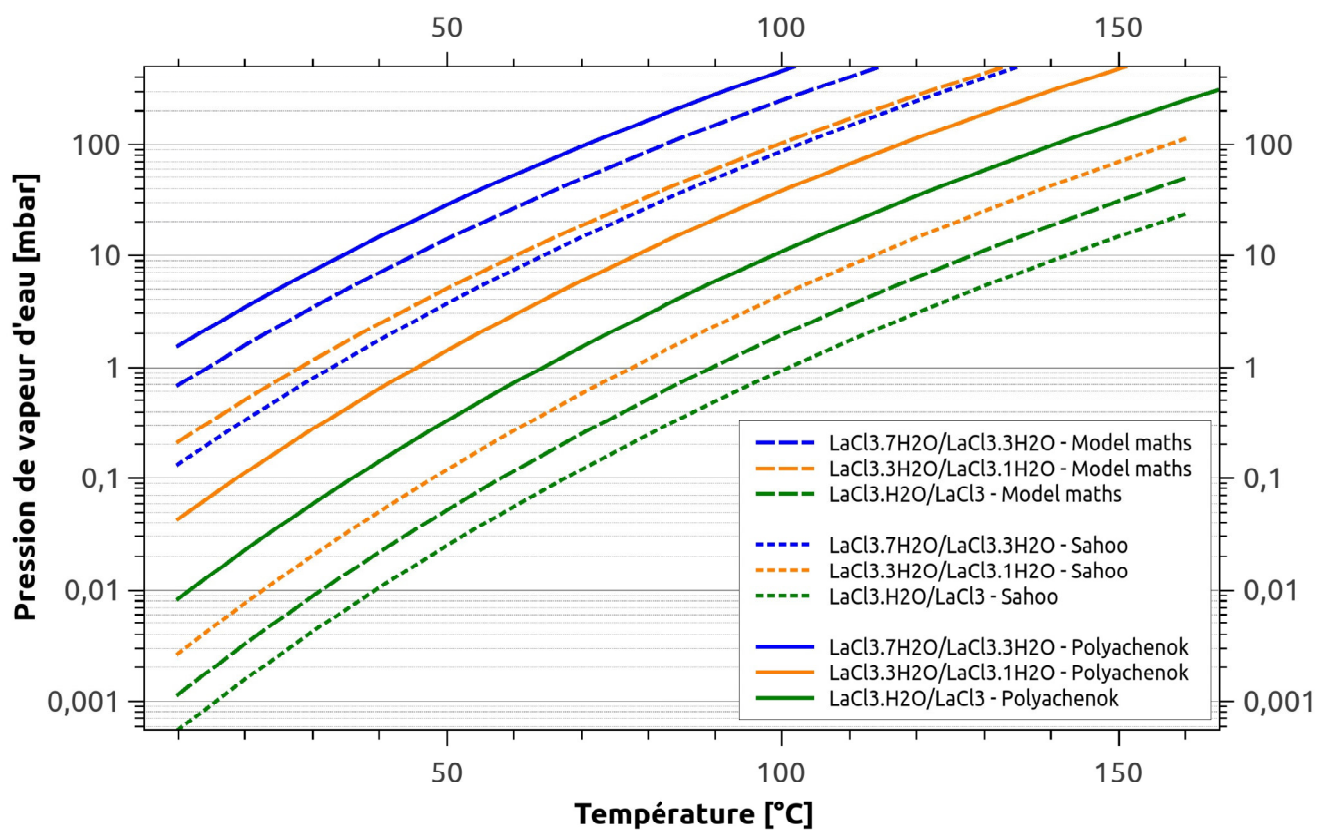


FIGURE 1.16 – Diagramme thermodynamique du LaCl₃ suivant les littératures [110, 111, 112, 108, 109, 113]

1.3 Conclusion de l'étude bibliographique : problématiques et verrous scientifiques

Dans ce chapitre consacré à l'étude bibliographique des Systèmes de Stockage de Chaleur (SSC), les différents modes de stockage ont été identifiés et comparés. Le choix du matériau utilisé a une importance primordiale dans la conception du système de stockage. Il doit être réalisé en adéquation avec l'application souhaitée. Malgré leur plus bas niveau de maturité technologique par rapport aux systèmes de stockage par chaleur sensible et latente, les systèmes à sorption solide se montrent très prometteurs pour le stockage de chaleur à court et long terme pour des applications dans le domaine du bâtiment. En effet, grâce à la haute densité énergétique des matériaux, les volumes de stockage sont considérablement réduits. De même, les pertes thermiques sont quasiment inexistantes pendant la phase de stockage avec ce type de système.

Néanmoins, les études expérimentales montrent des performances plus faibles que les études théoriques. La cause est liée au gonflement du matériau lors de l'hydratation et à la formation d'agglomérats qui limitent voire empêchent le transfert de masse et de chaleur. Ces problèmes réactionnels, très souvent identifiés lors d'études en lit de sel, sont le principal verrou pour l'application de stockage de chaleur. Afin de pallier ce problème, l'utilisation de matériaux composites est envisagée. Un matériau composite est constitué d'une matrice poreuse (active ou non) imprégnée de matériau réactif. Certes, l'utilisation d'un tel matériau diminue la densité énergétique du composite, mais les résultats de la littérature sont très prometteurs en termes d'énergie, de puissance et d'élévation de la température. Que les matériaux hôtes participent ou non aux transferts de masse et de chaleur, les résultats sont nettement améliorés par rapport aux configurations en lit de sel. Pour le projet DECARTH, le choix d'un matériau hôte non actif, en céramique, a été fait.

Parmi les matériaux pouvant être utilisés pour des réactions solide/gaz, trois ont été identifiés comme prometteurs : le MgSO_4 , le SrBr_2 et le LaCl_3 . Ils sont non toxiques, non-inflammables, inoffensifs pour l'environnement et surtout, ils présentent des densités énergétiques très élevées. Néanmoins, plusieurs études expérimentales menées sur le MgSO_4 s'accordent sur le fait que la réaction d'hydratation est très lente et ne permet pas d'hydrater entièrement le matériau. L'énergie restituée est ainsi plus faible que la théorie. Aussi, le MgSO_4 étant bivariant, son utilisation est complexe. Le SrBr_2 , très étudié aussi dans la littérature, montrent des résultats très prometteurs que ce soit en lit de sel ou en composites. Enfin, contrairement aux deux précédents, la littérature sur le LaCl_3 est limitée et les résultats ne sont pas convergents. C'est pourquoi des études complémentaires sont nécessaires afin de valider ou non ses performances pour le stockage de chaleur.

Ainsi, compte tenu des verrous et manques identifiés dans la littérature, le LaCl_3 fait l'objet d'une attention particulière dans cette thèse. Des études de caractérisation thermique approfondies, à l'échelle du matériau, sont tout d'abord réalisées par analyse thermogravimétrique. Les trois réactions consécutives de décomposition du LaCl_3 sont étudiées, d'un point de vue thermodynamique d'abord, pour définir le diagramme d'équilibre de ce sel, puis la cinétique de déshydratation est évaluée en fonction la température et pression partielle de vapeur d'eau. Enfin, un prototype à l'échelle du laboratoire est mis en place afin de tester les performances thermiques du matériau réactif pour différentes mises en œuvre : sous forme de lit de sel (matériau pur) et de matériaux composites.

Caractérisation du matériau à l'échelle des cristaux – Étude thermodynamique et cinétique du LaCl_3

La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information.

Albert Einstein

Le chlorure de lanthane (LaCl_3) et ses hydrates se sont montrés prometteurs pour le stockage de chaleur par thermochimie dans un contexte bâtiment. Néanmoins, ce sel n'ayant pas récemment fait l'objet de caractérisation approfondies, il semble important de l'étudier plus en détail afin de comprendre son fonctionnement intrinsèque avant d'évaluer ses performances thermiques et de les comparer aux deux autres candidats prometteurs pour le stockage de chaleur dans ce même contexte. L'objectif de ce chapitre est dans un premier temps de présenter les appareils et les méthodes de caractérisation utilisés dans cette thèse pour étudier le LaCl_3 . Les divers protocoles expérimentaux mis en place seront également donnés et expliqués. Les résultats expérimentaux seront ensuite présentés.

Le sel et ses hydrates ont été étudiés par Analyse thermogravimétrique (ATG-DSC). Deux études expérimentales ont été menées. La première vise à comprendre le fonctionnement thermodynamique de ce sel en étudiant notamment ses équilibres thermodynamiques. La littérature sur le LaCl_3 étant peu exhaustive, les méthodes de caractérisation et de fait, les résultats obtenus sont disparates et non-convergeants les uns avec les autres. Dans ce chapitre une méthode de caractérisation et de détermination des températures de déclenchement de chaque réaction chimique a été mise au point et détaillée. La deuxième étude réalisée concerne les cinétiques des deux premières réactions chimiques de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: la première permettant la formation de la structure trihydratée à partir de la structure cristalline heptahydratée et la seconde permettant la formation de la structure monohydratée. Plusieurs paramètres ont été étudiés afin d'évaluer leur influence sur la cinétique de réaction de ce sel.

Sommaire

2.1	Matériels et méthodes	73
2.1.1	Matériel utilisé et matériau étudié	73
2.1.2	Méthodes de caractérisation	75
2.2	Protocoles expérimentaux	78
2.2.1	Études thermodynamiques	78
2.2.1.1	Mode opératoire de l'étude de déshydratation	78
2.2.1.2	Mode opératoire de l'étude d'hydratation	80
2.2.2	Études cinétiques	81
2.2.2.1	Études préliminaires - Conditions d'analyses	81
2.2.2.2	Études préliminaires - Résultats expérimentaux	83
2.2.2.3	Étude de la première réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	85
2.2.2.4	Étude de la deuxième réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	87
2.3	Résultats de l'étude thermodynamique	89
2.3.1	Lecture des résultats expérimentaux des analyses thermogravimétriques du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	89
2.3.2	Analyse thermogravimétrique de la déshydratation	91
2.3.2.1	Influence de la vitesse de chauffe sur la qualité des résultats	91
2.3.2.2	Influence de la vitesse de déshydratation sur les températures de déclenchement des réactions chimiques	93
2.3.2.3	Température de déclenchement	95
2.3.2.4	Définition du diagramme d'équilibre du LaCl_3	97
2.3.3	Analyse thermogravimétrique de l'hydratation	98
2.4	Résultats de l'étude cinétique	101
2.4.1	Étude de la première réaction de décomposition du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	101
2.4.1.1	Influence de la température de déshydratation	101
2.4.1.2	Influence de la pression de vapeur d'eau	103
2.4.1.3	Étude de la force motrice	103
2.4.1.4	Cyclage et reproductibilité	105
2.4.1.5	Conclusion sur l'étude cinétique de la première réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	107
2.4.2	Étude de la deuxième réaction de décomposition du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	107
2.4.2.1	Influence de la température de déshydratation	107
2.4.2.2	Influence de la pression de vapeur d'eau	109
2.4.2.3	Étude de la force motrice	110
2.4.2.4	Conclusion sur l'étude cinétique de la deuxième réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	111
2.5	Conclusion	112

2.1 Matériels et méthodes

2.1.1 Matériel utilisé et matériau étudié

Analyseur SENSYS - WETSYS :

Dans le but de caractériser d'un point de vue thermodynamique et cinétique le chlorure de lanthane (LaCl_3) ainsi que ses différents hydrates, les méthodes d'analyse thermogravimétrique (ATG-DSC) ont été utilisées. Les différentes mesures ont été réalisées avec l'instrument SETARAM Sensys Évolution, France (TG-DSC), plus connu sous le nom de thermoanalyseur ou thermobalance. La caractérisation par ATG-DSC est une technique qui consiste d'une part, à mesurer la variation de masse d'un échantillon par rapport à une référence au cours du temps ou de la température (Analyse Thermogravimétrique), et d'autre part, à mesurer le flux thermique de ce même échantillon (DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage) pendant que la température de l'échantillon est programmée sous atmosphère contrôlée. Pour fonctionner, l'analyseur SETARAM Sensys Évolution est couplé au générateur d'humidité contrôlé SETARAM Wetsys. De l'eau circule en boucle fermée dans la tête de l'appareil afin de refroidir les circuits électroniques, tandis qu'un gaz porteur (ici de l'hélium) est utilisé pour refroidir le four, via un bain thermostaté. La Figure II -1 présente de manière schématique les interactions gazeuses entre ces deux appareils : le Sensys et le Wetsys. Les données acquises au cours de l'expérimentation sont enregistrées directement via à un ordinateur connecté au système.

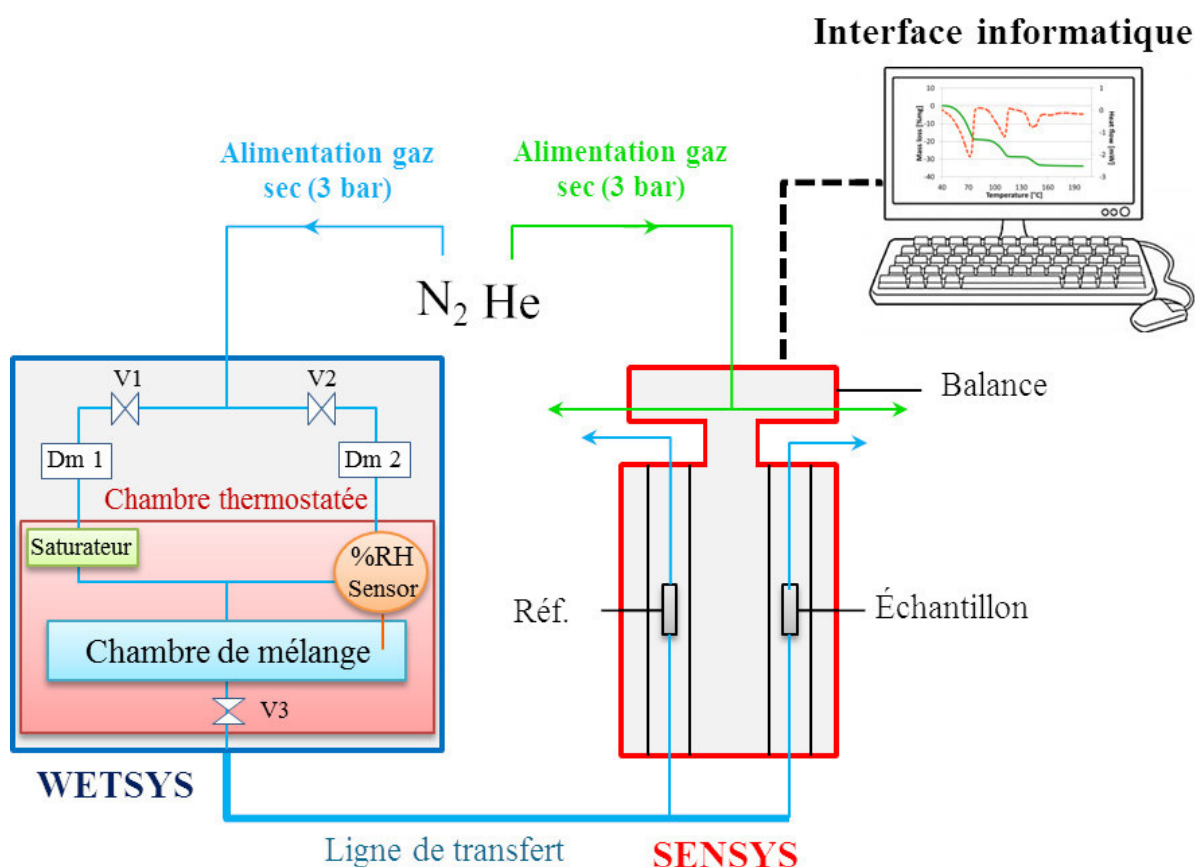


FIGURE 2.1 – Représentation schématique des interactions gazeuses entre le Wetsys et le Sensys et des connexions avec le système d'acquisition

Le four de la thermobalance est constitué d'un enroulement de 120 thermocouples permettant une mesure optimale de la température du four et de l'échantillon avec une précision calorimétrique de $\pm 0,1\%$ de la valeur mesurée. La Figure 2.2 présente cet enroulement au niveau des échantillons.

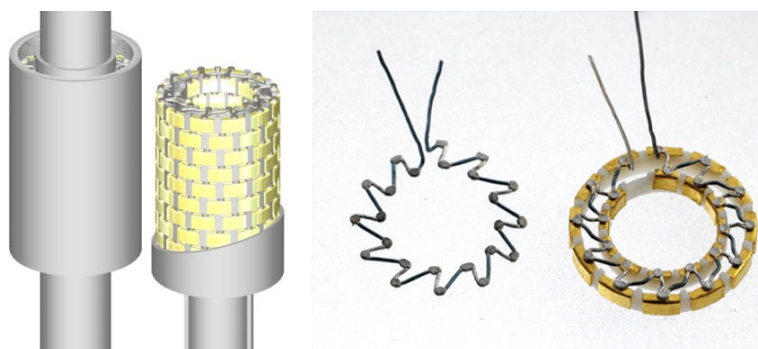


FIGURE 2.2 – Agencement des 120 thermocouples au niveau des nacelles dans la thermobalance du Sensys [114]

Dans la thermobalance, les nacelles (ou creusets) sont tenus en suspension par la balance située dans la tête de l'appareil. L'évolution de la masse est ainsi mesurée par variation de masse entre l'échantillon et sa référence à l'aide de la balance électronique. La précision sur la mesure de masse est de $\pm 0,01\%$ [114]. Les suspensions sont en aluminium tandis que les creusets peuvent être constitués de divers matériaux : aluminium, platine, silice ou encore quartz. Contrairement à d'autres (comme ceux en aluminium par exemple), les creusets en quartz sont constitués d'un matériau microporeux en leur fond. Le flux de gaz peut ainsi atteindre l'échantillon par le bas, en traversant la couche poreuse, ce qui permet une meilleure répartition du flux thermique et donc une hydratation et/ou une déshydratation plus homogène de l'échantillon.

L'appareil est configuré de telle sorte que l'azote humide du Wetsys entre dans le Sensys par le bas (via la ligne de transfert maintenue à 65°C afin d'éviter toute condensation). Dans la plupart des cas, le gaz entre alors dans les creusets en redescendant, comme montré schématiquement sur la Figure 2.3 (à droite). Avec leur fond poreux, les creusets en quartz permettent également au gaz de passer directement à travers le porte échantillon (en son fond). Pour cette raison, des creusets en quartz ont été préférés pour les études de caractérisation thermique qui vont suivre.

Le fonctionnement de l'appareil Wetsys est basé sur le principe du mélange de gaz sec et de gaz saturé en eau pour maintenir l'humidité relative d'un gaz à une température donnée. Le générateur couvre une gamme d'humidité de 0 à 100% en humidité relative. Contrairement au Sensys qui nécessite une interface via un ordinateur, le Wetsys possède son propre boîtier de pilotage, les conditions d'humidité sont donc paramétrées directement sur l'appareil. La mesure de la température et de l'humidité relative sont assurées par une sonde ROTRONIC. Ce qui permet une stabilité de la mesure à $\pm 0,3\%$ RH. Enfin, pour éviter tout risque de condensation entre le générateur de gaz humide Wetsys et l'analyseur thermique, la ligne de transfert est chauffée à une température de 65°C [114].

Analyseur Préparation des échantillons de sel hygroscopique - LaCl_3

Que ce soit pour l'étude de la thermodynamique ou des cinétiques de réaction du LaCl_3 , tous les échantillons ont été préparés avec des cristaux de chlorure de lanthane (III) hydratés à 99,9% (REO) de structure cristalline $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ d'Alfa Aesar. Pour chaque expérience, les cristaux

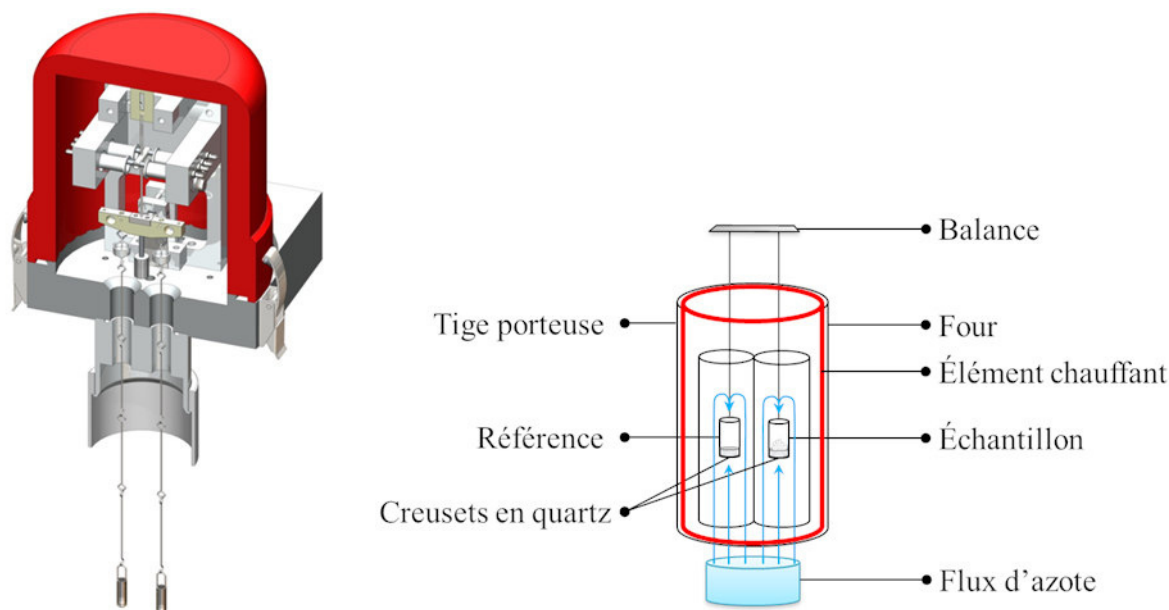


FIGURE 2.3 – Représentations en trois dimensions du four et de la tête de la thermobalance. Les nacelles en suspension sur la balance sont visibles (à droite). Schéma de principe permettant la visualisation des flux d'azote représenté par des flèches bleues (à gauche)

de sel ont été préalablement broyés, puis placés dans des creusets en quartz. Les échantillons ont été étudiés sous flux d'azote plus ou moins chargé en humidité (fonction des cas étudiés), constant à $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Que ce soit lors du processus de sorption ou de désorption, la variation de masse est directement associée à une variation du flux de chaleur (pics exothermiques ou respectivement endothermiques). Comme il a été décrit dans le chapitre précédent, le processus de déshydratation (ou désorption) du chlorure de lanthane permet de passer de la forme heptahydratée à anhydre suivant trois réactions chimiques consécutives. Chaque réaction chimique de déshydratation peut être caractérisée à la fois par une perte de masse et un pic endothermique, caractéristique du « stockage » de chaleur. À l'inverse, en hydratation (c'est-à-dire dans le cas de la sorption), un gain de masse pourra être identifié, accompagné de trois pics exothermiques consécutifs. Lors du processus d'hydratation, la chaleur préalablement stockée dans le sel est « déstockée ». Dans le cadre de nos études, les variations de masses et de flux de chaleur sont ainsi directement mesurées via Sensys.

2.1.2 Méthodes de caractérisation

Étude des équilibres thermodynamiques du LaCl_3

Afin de définir les états d'équilibres thermodynamiques du LaCl_3 et de ses trois hydrates, une campagne expérimentale a été menée par analyse thermogravimétrique au laboratoire CETHIL. L'étude thermodynamique consiste en la détermination des courbes d'équilibre, fonctions de la pression de vapeur d'eau et de la température marquant le passage d'une réaction chimique à l'autre, c'est-à-dire d'un état cristallin à l'autre. Comme il a été mentionné dans le chapitre précédent, le chlorure de lanthane a été peu étudié dans la littérature et toutes les études (qu'elles soient expérimentales ou via une modélisation) ne convergent pas en termes de nombre de réactions chimiques (paliers réactionnels) [104, 103, 115] mais également de températures de déclenchement de ces réactions. Toutefois, les études récentes [14, 106, 110, 107] s'accordent pour identifier trois réactions chimiques monovariantes permettant la formation de quatre hydrates

distincts de ce sel : le $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, le $\text{LaCl}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ et le LaCl_3 anhydre. Une étude expérimentale a été menée à pression constante, afin de déterminer les températures de déclenchement de chacune des réactions chimiques du LaCl_3 par augmentation progressive de la température et enfin, retracer le diagramme d'équilibre de ce sel. Les résultats devraient permettre de valider le caractère monovariant du sel.

La méthode choisie pour déterminer les températures de déclenchement de chaque réaction pour une pression donnée, conditionne de fait les équilibres thermodynamiques finaux. Différentes méthodes existent et ne sont pas toujours détaillées dans la littérature. Le plus souvent, la température de déclenchement est déterminée de manière graphique, en prenant l'intersection de la ligne de base initiale et de la tangente à la courbe thermogravimétrique (Tg) pendant la variation de masse [110] ou en considérant la dérivée du signal thermogravimétrique [114]. Ceci peut expliquer les différences identifiées dans la littérature. Pour cela, il est alors nécessaire de définir au préalable, une méthode de détermination claire, précise et surtout reproductible. Ainsi, dans cette thèse, les températures de début de réaction des différents hydrates du chlorure de lanthane ont été identifiées par étude combinée de l'évolution de la masse et du flux de chaleur au cours du temps. En d'autres termes, il a été considéré que la température de début de réaction correspond à la température à partir de laquelle les premiers milligrammes d'eau sont perdus en déshydratation et gagnés en hydratation (par lecture graphique de l'évolution de la masse). Dans la plupart des cas, le début de la perte (respectivement prise) de masse correspond au début du pic endothermique pour le cas de la déshydratation (respectivement exothermique en hydratation). La Figure 2.4 présente de manière graphique la méthode expliquée précédemment, utilisée pour la détermination des températures de déclenchement des réactions chimiques de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. La courbe en pointillés rouges est prise pour référence pour déterminer le début de la perte de masse. Avant le déclenchement de la réaction, elle est parfaitement alignée avec la courbe Tg. **La température recherchée se trouve ainsi à l'intersection entre le début de la perte de masse et le déclenchement du pic endothermique**, représentée ici par un trait vertical rouge.

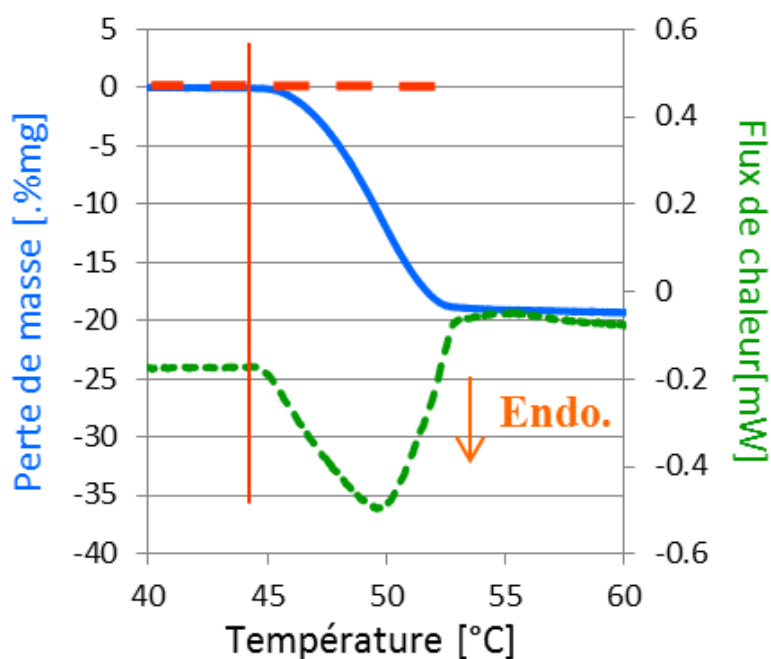


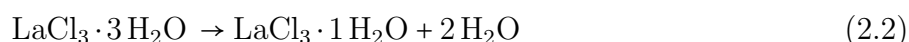
FIGURE 2.4 – Représentation graphique de la méthode de détermination du déclenchement de la température de déshydratation – Exemple de la première réaction de déshydratation du LaCl_3 heptahydraté

Étude des cinétiques de la réaction de la déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:

Les protocoles expérimentaux permettant l'étude des deux premières réactions de déshydratation du chlorure de lanthane sont donnés ci-après. La première réaction chimique permet de passer de la structure cristalline heptahydratée à trihydratée tandis que la seconde permet l'obtention du solide monohydraté. Les équations ci-après rappellent les équations de décomposition :



Et,



L'objectif est d'étudier l'influence de différents paramètres sur la cinétique de réaction du chlorure de lanthane hepta et trihydraté et en particulier de comparer l'influence de la température avec celle de la pression de vapeur. Comme il a été récemment mis en évidence par Gaeini et al. [116], la taille (c'est-à-dire la masse) de l'échantillon a un impact sur la vitesse de réaction. L'étude des paramètres intrinsèques nécessite de s'affranchir de la dépendance des résultats à la taille de l'échantillon. Ainsi, des échantillons de masse plus faibles semblent être plus favorables à l'étude cinétique. C'est pourquoi, avant de débiter les études en températures et pression de vapeur d'eau, deux campagnes expérimentales préliminaires ont été réalisées afin d'évaluer la masse et la géométrie optimales des échantillons à tester. La première vise ainsi à étudier l'influence de la masse initiale de l'échantillon sur la réaction de déshydratation tandis que la seconde a pour objectif d'étudier l'impact de la taille des cristaux en comparant des échantillons de sel en grains et d'autres réduits en poudre.

Les deux premières études préliminaires ont été réalisées à température et pression de vapeur identiques pour tous les échantillons. Seule la masse ou taille des grains variait selon le cas étudié. De même, les études concernant l'influence de la température et pression de vapeur d'eau ont été réalisées sur des échantillons de masse et géométrie identiques. Seules les températures de déshydratation et/ou pressions sont modifiées.

L'ensemble de cette étude cinétique a été menée avec des échantillons uniques pour chaque cas testé, sans processus de cyclage. Pour chaque étude, quatre ou cinq échantillons ont été testés pour différentes conditions. La reproductibilité de toutes les expérimentations a également été vérifiée.

2.2 Protocoles expérimentaux

2.2.1 Études thermodynamiques

2.2.1.1 Mode opératoire de l'étude de déshydratation

L'analyse a été réalisée en déshydratation afin d'étudier les réactions de décomposition de ce sel, de sa forme heptahydratée à sa forme anhydre. Chaque échantillon a été préparé avec 3 mg de poudre broyée de chlorure de lanthane hydraté. Pour cette étude, la pression de vapeur d'eau était fixée, tandis que la température variait de 20 °C à 200 °C. Ainsi plusieurs pressions de vapeur d'eau ont été testées afin d'obtenir une large gamme de données en pression d'eau et température. Quatre pressions ont été étudiées : 2, 5, 10 et 25 mbar.

Comme il a été mis en évidence par Sahoo et al. la vitesse de chauffe/refroidissement a un impact sur les résultats issus d'ATG-DSC [110]. C'est également un phénomène que l'on peut retrouver lors de l'analyse des matériaux à changement de phase par DSC. Un décalage des pics de fusion et de solidification (respectivement vers les hautes et basses températures) est observé dû notamment à l'importante enthalpie de changement de phase et aux résistances aux transferts de chaleur à l'intérieur de l'échantillon [117]. Ainsi, une analyse a été réalisée pour évaluer l'influence de la vitesse de chauffe sur les réactions de déshydratation. Pour cela, chaque pression a été étudiée selon plusieurs vitesses de chauffe. Tout d'abord, une première campagne expérimentale a été réalisée à la pression constante de 10 mbar pour cinq vitesses de chauffe différentes : 0,05, 0,2, 0,5, 1 et 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. Ensuite, une deuxième campagne expérimentale a été réalisée à 5 mbar pour quatre vitesses de chauffe (0,2, 0,5, 10 et 15 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$). Une troisième a été menée à 2 mbar pour seulement deux vitesses de chauffe (0,2 et 0,5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$). Enfin, un dernier échantillon de poudre d'hydrate de LaCl_3 a été étudié à 25 mbar avec une vitesse de chauffe de 0,5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. Il est à noter que pour ces différentes vitesses de chauffe, les protocoles expérimentaux restaient identiques, et ce pour chacune des pressions de vapeur d'eau étudiées.

Protocoles expérimentaux :

L'introduction de l'échantillon dans la thermobalance est réalisée à température et pression ambiante. Pour chaque échantillon, une première phase – notée **stabilisation** – est tout d'abord réalisée à pression et température constantes pendant deux heures afin d'éliminer les molécules d'eau potentiellement absorbées sur les couches superficielles du cristal lors du stockage (à température et pression ambiante). L'objectif est de s'assurer que chacun des échantillons d'hydrate de sel se trouve dans les mêmes conditions initiales et a ainsi, la même structure cristalline avant de démarrer le processus de déshydratation. Une fois la température de stabilisation atteinte et la masse de l'échantillon devenue stable, la deuxième phase peut débuter.

Cette phase – notée phase de **déshydratation** – consiste à augmenter la température du four (et donc de l'échantillon) jusqu'à une température suffisante pour déshydrater totalement le matériau. Conformément aux résultats issus de la littérature (cf. Chapitre 1), la température de 200 °C a été choisie pour déshydrater les échantillons. Pour chaque expérience, la vitesse d'augmentation de la température est constante lors de la phase de déshydratation, mais varie entre 0.05 et 15 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ selon le cas étudié.

Au cours de la déshydratation, l'échantillon libère des molécules d'eau, ce qui se traduit directement par une perte de masse ainsi qu'un pic endothermique sur l'ATG-DSC (correspondant au stockage de chaleur). Le passage d'un équilibre thermodynamique se traduit par une perte de masse plus ou moins importante, fonction du nombre de molécules d'eau engagées dans la réaction chimique.

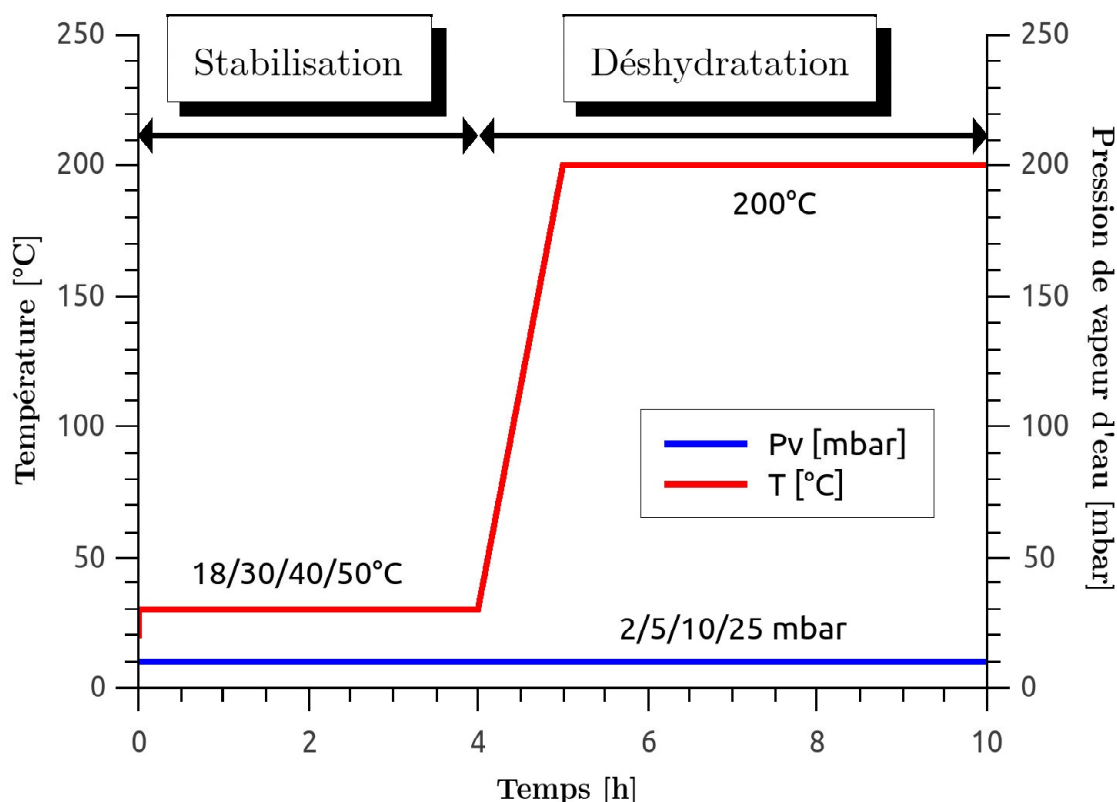


FIGURE 2.5 – Évolution des consignes de température et pression de vapeur d'eau pour l'étude thermodynamique d'échantillons de poudre de LaCl_3 hydratée en déshydratation à 2, 5, 10 et 25mbar

La Figure 2.5 présente de manière graphique le protocole expérimental de l'évolution de la température du four pour les quatre pressions de vapeur d'eau étudiées (2, 5, 10 et 25 mbar) pour l'étude thermodynamique en déshydratation des hydrates de LaCl_3 . Étant donné que l'état cristallin du sel dépend à la fois de la pression de vapeur d'eau et de sa température, les températures de stabilisation de chaque échantillon ont été ajustées en fonction des cas étudiés. Il est à noter que les températures de stabilisation n'ont pas été définies au hasard mais par l'expérience, à l'aide de l'ATG-DSC. De même, ces températures ne s'appuient pas sur les résultats de la littérature (cf. figure 1.16) car ils se montrent eux-mêmes contradictoires les uns avec les autres. Comme expliqué précédemment, il est important que chaque échantillon soit placé dans les conditions cristallines les plus favorables avant le début de la déshydratation du matériau. C'est-à-dire des conditions de température et pression proches de l'équilibre afin d'être sûr que l'échantillon n'ait ni commencé à se déshydrater, ni qu'il soit sur-hydraté. Il est important de s'assurer qu'il présente bien sept molécules d'eau et pas plus (comme cela pourrait se produire étant donné que la courbe de déliquescence de ce sel n'est pas connue). Ainsi, pour l'étude à 2 mbar, l'échantillon a été stabilisé à une température de 18°C, puis déshydraté à 200°C. De même, les températures de stabilisation des trois autres études étaient de 30°C, 40°C et 50°C pour respectivement 5, 10 et 25 mbar. Enfin, le tableau 2.1 présente une synthèse des essais réalisés pour chacune des quatre pressions de vapeur d'eau.

TABLE 2.1 – Paramètres des essais ATG-DSC en déshydratation

Pression [mbar]	Vitesse de balayage [K.min ⁻¹]	Température de stabilisation [°C]	Température de déshydratation [°C]
2 mbar	0,2 0,5	18	200
5 mbar	0,2 0,5 10 15	30	200
10 mbar	0,05 0,2 0,5 1 10	40	200
25 mbar	0,5	50	200

2.2.1.2 Mode opératoire de l'étude d'hydratation

Le processus d'hydratation d'un sel est un processus exothermique au cours duquel le sel capte un certain nombre de molécules d'eau suivant les différentes réactions chimiques. Lors d'une caractérisation par ATG-DSC, ce phénomène se traduit par une ou plusieurs prises de masse et pics de chaleur, caractéristiques du passage d'un équilibre à un autre. En théorie, les étapes d'hydratation d'un sel sont identiques à celles de la déshydratation.

Les études d'hydratation ont été réalisées dans des conditions similaires aux études de déshydratation. L'objectif est de caractériser la prise de masse des échantillons, puis de les comparer aux études de déshydratation afin de voir si les équilibres thermodynamiques (c'est-à-dire l'ordre des réactions chimiques et températures de déclenchement) sont identiques en hydratation et déshydratation.

Protocoles expérimentaux :

De même que pour les études en déshydratation, plusieurs échantillons de masse équivalente à environ 3 mg sont déshydratés puis hydratés afin de caractériser leur processus de prise de masse. Les expérimentations sont effectuées à pression de vapeur d'eau constante, seul le paramètre température variait. Afin de connaître de manière précise l'état cristallin du sel à chaque étape du process, une première phase de "stabilisation" est réalisée afin d'obtenir l'état heptahydraté du cristal. Puis, la phase de "déshydratation" a été réalisée en augmentant la température du four jusqu'à 200 °C. Une fois l'échantillon totalement déshydraté (obtention de la phase anhydre : LaCl_3), la température du four est diminuée de manière progressive avec des vitesses de refroidissement comprises entre 1 et 0,05 K.min⁻¹. La figure 2.6 présente de manière schématique le protocole opératoire mis en place.

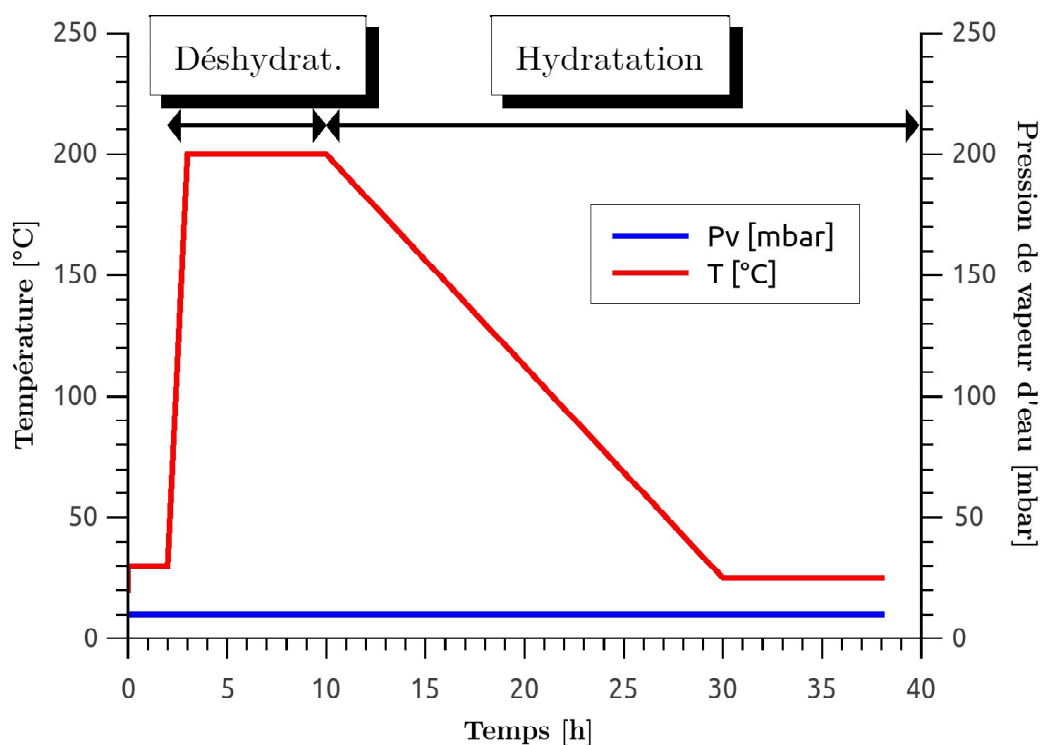


FIGURE 2.6 – Protocole expérimental pour l'étude d'hydratation du LaCl_3 à une pression de vapeur d'eau de 10 mbar

2.2.2 Études cinétiques

Pour rappel, les deux premières réactions de décomposition du chlorure de lanthane heptahydraté permettent l'obtention de la forme trihydraté et monohydraté (cf. équation 2.1 et équation 2.2).

Afin d'étudier la cinétique de réaction des deux premières réactions de déshydratation du chlorure de lanthane, deux paramètres ont été investigués : la température et la pression de vapeur d'eau.

Contrairement aux études thermodynamiques qui doivent être réalisées avec des vitesses de chauffe les plus faibles possible afin de pouvoir identifier avec précision les paliers réactionnels et ainsi les températures de déclenchement des réactions, les études cinétiques elles, ne concernent qu'une réaction à la fois et la vitesse de chauffe doit être rapide. Les échantillons doivent atteindre le plus rapidement possible les conditions d'études recherchées, c'est-à-dire la température de déshydratation définie, permettant le passage de l'équilibre thermodynamique, et ce, avant la déshydratation du matériau. Ainsi, toutes les études cinétiques ont été réalisées avec une vitesse de chauffe de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.2.2.1 Études préliminaires - Conditions d'analyses

La réalisation d'études cinétiques nécessite de connaître le diagramme d'équilibre du matériau étudié afin de déterminer avec précision les conditions opératoires des expériences. Les équilibres thermodynamiques associés aux réactions du LaCl_3 sont monovariants : une seule variable d'état est nécessaire afin de décrire l'équilibre du système. Il existe alors plusieurs

couples de pression / température pour un même hydrate de chlorure de lanthane. Ainsi, les conditions opératoires ont été choisies conformément aux résultats obtenus suite à l'étude thermodynamique menée au laboratoire CETHIL (cf. section 2.4).

Tout d'abord, avant de commencer les différentes études sur l'influence de la température et la pression de vapeur d'eau sur la cinétique de déshydratation du LaCl_3 , il est important d'évaluer les caractéristiques de mise en œuvre ainsi que la masse optimale de sel hygroscopiques à introduire dans la thermobalance. Des études concernant la taille de l'échantillon ont été réalisées. Pour ce faire, deux types d'échantillons de LaCl_3 sont étudiés : un échantillon de sel en grain et un échantillon de poudre broyée de LaCl_3 . L'objectif est d'évaluer l'impact de la géométrie des échantillons sur la cinétique de réaction lors du processus de déshydratation. De plus, une étude concernant l'influence de la masse initiale de l'échantillon est menée. Pour ce faire, cinq échantillons dont la masse varie de quelques milligrammes à une dizaine de milligrammes sont préparés et déshydratés.

Ces deux études préliminaires sont réalisées uniquement sur la première réaction chimique, permettant de constituer la forme trihydraté du chlorure de lanthane à partir de sa forme initiale heptahydratée. En théorie, la perte de quatre molécules d'eau, correspondant à 19.4% de masse devrait être observée expérimentalement.

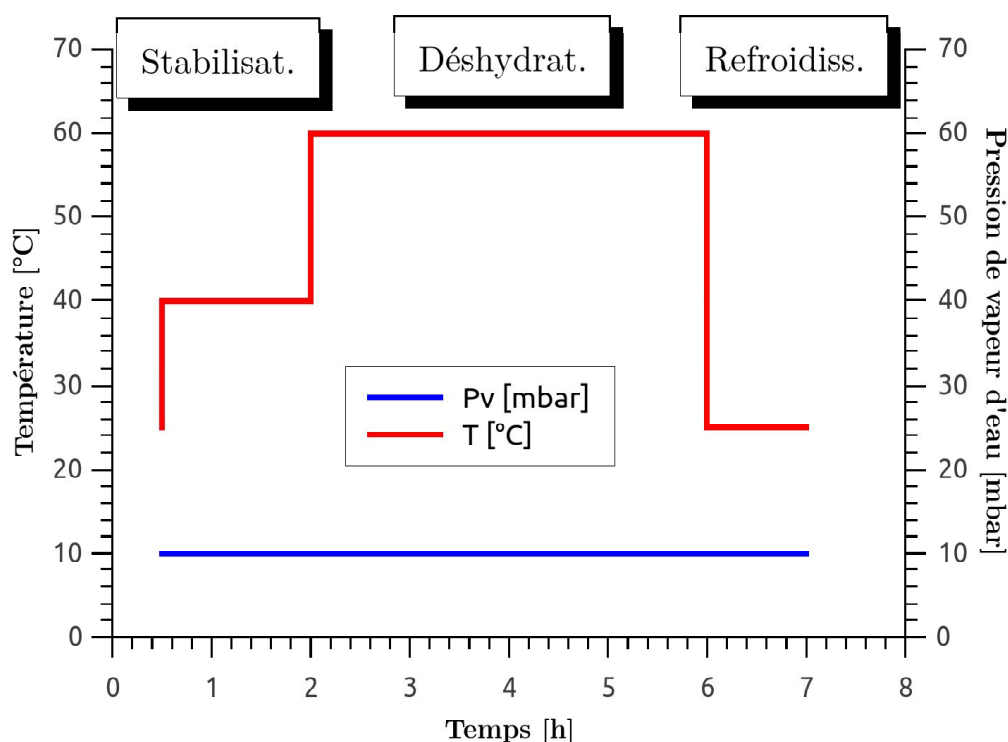


FIGURE 2.7 – Protocole expérimental des études de la géométrie et de la masse initiale des échantillons - déshydratation réalisée respectivement à 70 °C pour la géométrie et 60 °C pour la masse, avec une pression partielle de vapeur d'eau de 10 mbar

Le même protocole expérimental, en trois étapes (stabilisation / déshydratation / refroidissement) a été utilisé pour ces deux premières études, seules les conditions initiales variaient en fonction du cas étudié (géométrie ou masse de l'échantillon). De même que pour l'étude de la thermodynamique, ces deux campagnes expérimentales ont été menées à pression de vapeur

d'eau constante et égale à 10 mbar. Les phases de stabilisation ont été réalisées à 40 °C tandis que les échantillons ont été déshydratés dans des conditions isothermes-isobares, à une température de 60 °C pour l'étude de la masse et 70 °C pour l'étude de la géométrie, augmentée avec une vitesse de 10 K.min⁻¹. Un refroidissement à 25 °C a été également programmé afin de diminuer la température du four pour les expériences suivantes. La Figure 2.7 donne une représentation graphique du protocole expérimental suivi pour ces deux campagnes.

2.2.2.2 Études préliminaires - Résultats expérimentaux

Influence de la géométrie du sel : poudre broyée ou en grains

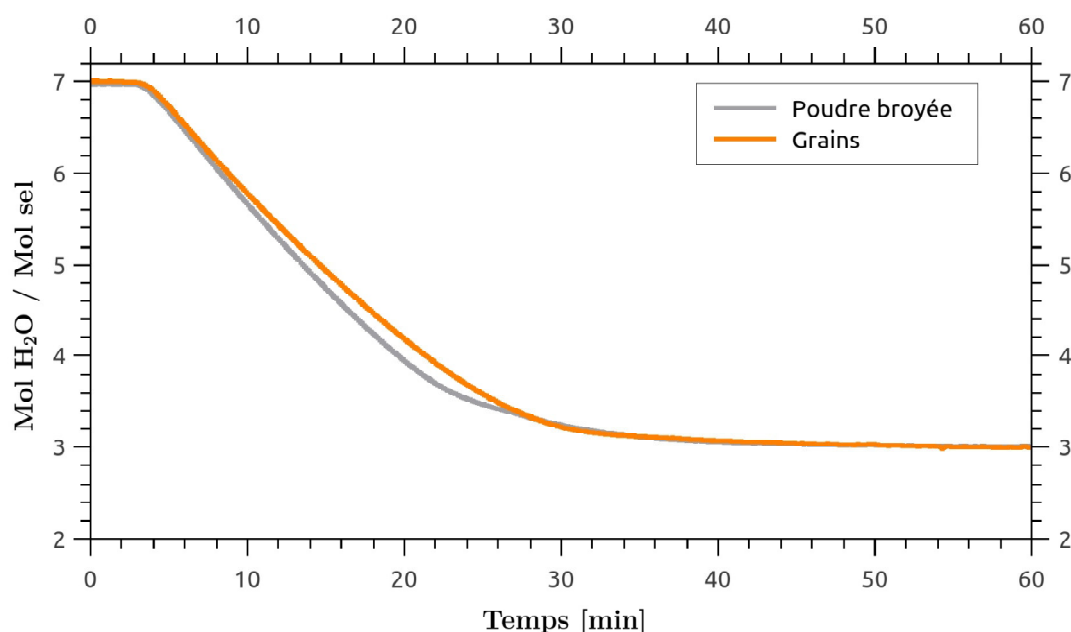


FIGURE 2.8 – Évolution du nombre de molécules d'eau en fonction du temps au cours de la déshydratation de deux échantillons de LaCl_3 heptahydraté : l'un en grain et l'autre sous forme de poudre broyée. Étude réalisée à 70 °C, 10 mbar

Les résultats expérimentaux concernant la géométrie initiale du sel, présentés en figure 2.8, montrent que la perte de masse finale (exprimée ici en molécules d'eau perdues au cours de la réaction chimique) est identique pour les deux échantillons. Malgré des géométries initiales différentes, il y a convergence des résultats. On note la perte de quatre molécules d'eau, équivalent à 19,4% de la masse initial, ce qui concorde avec les études théoriques.

L'échantillon de poudre broyée atteint un peu plus rapidement son état final. La cinétique de réaction de l'échantillon de poudre broyée est ainsi légèrement plus importante que celle du sel en grain. En effet, broyer le sel permet d'augmenter la surface spécifique globale de l'échantillon et ainsi d'atteindre les paramètres intrinsèques de la réaction chimique en diminuant les effets de diffusion dans les grains. Celui-ci réagira ainsi plus rapidement qu'un amas de sel (type grain). Malgré cet écart assez faible entre les deux échantillons, il est préférable de broyer la poudre pour les prochaines expérimentations. Ceci permet également de simplifier la pesée de l'échantillon initial.

Influence de la masse initiale de l'échantillon

Les courbes de perte de masse (exprimées en perte de molécules d'eau) sont présentées sur la figure 2.9. De même que précédemment, les cinq échantillons de masses différentes convergent vers la même valeur, correspondant à la perte de quatre molécules d'eau.

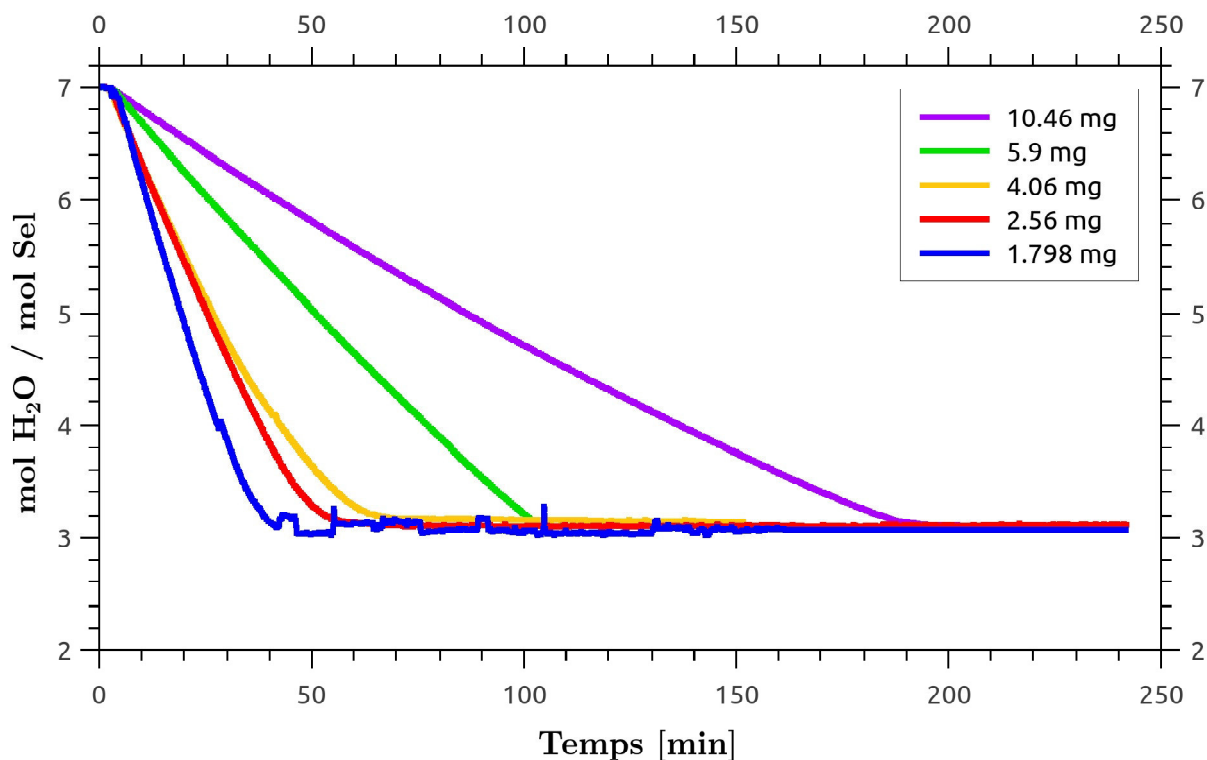


FIGURE 2.9 – Évolution du nombre de molécules d'eau en fonction du temps au cours de la déshydratation : Influence de la masse initiale de l'échantillon sur la cinétique de la première réaction de déshydratation du LaCl_3 heptahydraté. Étude menée à 60 °C, 10 mbar

Ces résultats montrent l'influence importante de la masse initiale de l'échantillon sur la cinétique de réaction du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. La déshydratation est deux à trois fois plus lente pour les expériences dont la masse initiale est élevée (5,9 et 10,49 mg) en comparaison aux trois premières expériences dont les masses sont deux à cinq fois plus faibles. À peine plus d'une heure est nécessaire pour déshydrater les échantillons de 2,56 et 4,06 mg afin qu'ils atteignent la forme cristalline trihydratée, alors que l'expérience à 10,49 mg nécessite plus de trois heures de déshydratation. La cinétique de réaction de l'expérience à 1,798 mg est la plus rapide, néanmoins les résultats montrent que la courbe de perte de masse n'est pas stable et présente du bruit. Malgré une cinétique certes plus rapide, il n'est de fait, pas recommandé d'utiliser des échantillons de masses trop faibles (inférieure à 2 mg).

L'étude des vitesses de déshydratation (obtenues par dérivée de la variation de masse par rapport à la masse initiale), valide que la vitesse de réaction est directement liée à la masse de l'échantillon, comme le présente le graphique 2.10. En effet, l'échantillon dont la masse est la plus importante (10,46 mg) a besoin de quatre fois plus de temps de déshydratation pour atteindre la forme trihydratée que l'échantillon de masse la plus faible (1,798 mg). Ceci pourrait potentiellement s'expliquer par la diminution de la surface spécifique globale des cristaux de sel avec l'augmentation de leur nombre, car les échantillons de masses différentes ont été positionnés dans le même creuset, dont le volume était fixe. Les cristaux de sels des échantillons de plus

faibles masses étaient donc plus "aérés" et distants les uns des autres, ce qui augmente, de fait, la surface totale d'échange avec le flux d'azote. A l'inverse, l'ensemble des cristaux constituant les plus gros échantillons, était contenu dans ce même volume et donc la surface spécifique globale diminuait. Aussi, une autre hypothèse concernant l'accès aux surfaces réactives peut être formulée. En effet, l'augmentation de la taille de l'échantillon diminue l'espace entre les grains et ainsi, augmente la résistance aux transferts de masse et de chaleur. Il est alors plus difficile pour le gaz humide d'atteindre la surface réactive. Enfin, les cinétiques de réactions des échantillons de 2,56 et 4,06 mg sont très proches, ce qui signifie que dans cette gamme, la masse n'a pas d'influence significative. Compte tenu de ces résultats, **les expérimentations suivantes seront réalisées à partir de poudre broyée et avec une masse comprise entre 2,5 et 3,5 mg.**

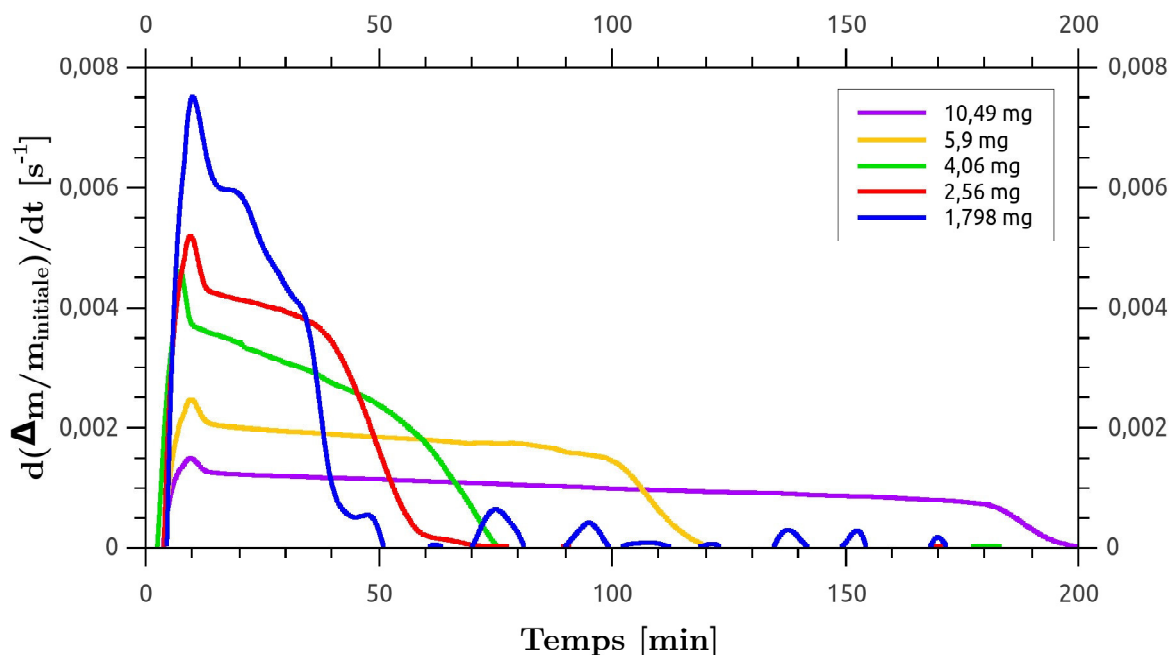


FIGURE 2.10 – Évolution de la vitesse de déshydratation en [mg/min] en fonction des différents échantillons - Dérivée première de la masse par rapport au temps

2.2.2.3 Étude de la première réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Des études concernant l'influence de la température et pression de vapeur d'eau ont été menées sur les deux premières réactions de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Les protocoles expérimentaux sont détaillés ci-après. Pour rappel, la première réaction de déshydratation du chlorure de lanthane permet le passage de forme cristalline heptahydratée à la forme trihydratée (cf. équation (2.1)).

Influence de la température de déshydratation de l'échantillon

L'influence de la température de déshydratation sur la cinétique de réaction a été évaluée en comparant quatre échantillons d'environ 3 mg de poudre de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [2]. Ces échantillons ont chacun été déshydratés à pression de vapeur d'eau constante et égale à 10 mbar, jusqu'aux températures respectives de 55, 60, 65 et 70 °C, avec une vitesse de chauffe de 10 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$. De même que précédemment, une phase de stabilisation a d'abord été réalisée à 40 °C pour tous les échantillons, afin de s'assurer qu'ils étaient tous dans le même état cristallin avant de démarrer les phases de déshydratation. Le protocole expérimental est illustré sur la Figure 2.11.

Chaque expérimentation a été réalisée deux fois et à l'identique afin de valider la reproductibilité des essais et résultats obtenus.

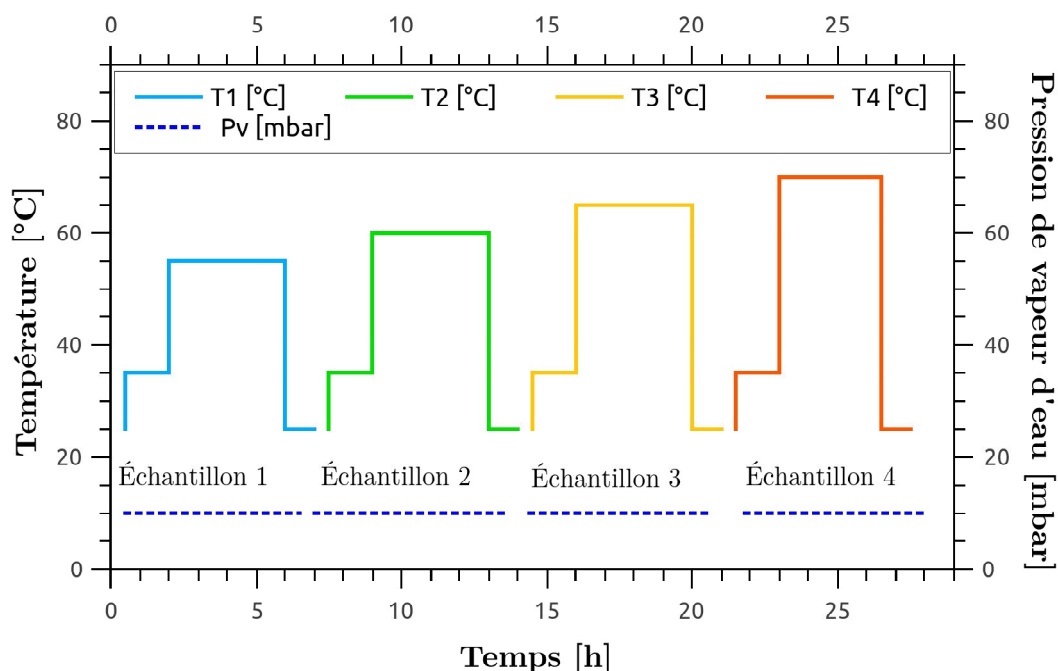


FIGURE 2.11 – Protocoles expérimentaux pour l'étude de l'influence de la température de déshydratation sur la cinétique de la première réaction de déshydratation du LaCl_3 . Essais réalisés avec quatre échantillons équivalents pour des consignes de températures différentes à pression de vapeur égale à 10 mbar

Influence de la pression de vapeur d'eau

Afin d'étudier l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la cinétique de réaction, quatre échantillons de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ont été déshydratés sous différentes pressions de vapeur d'eau (respectivement à 5, 10, 15 et 20 mbar) et à température constante, fixée à 60 °C. Pour cette campagne expérimentale, une attention particulière a été apportée sur les phases de stabilisation car plus l'écart à l'équilibre est élevé (haute pression de vapeur et/ou faible température), plus le risque de déliquescence est important. En effet, les études sur ce sel étant peu exhaustives, la courbe de déliquescence (passage en solution aqueuse) du sel n'est pas connue. Il est donc conseillé de stabiliser le matériau dans une zone proche de l'équilibre étudié. De même, comme expliqué précédemment, l'équilibre de la réaction est monovariant. Il est donc important d'atteindre de manière très progressive les conditions de stabilisation choisies afin de ne pas risquer de commencer la déshydratation du matériau avant même la fin de la phase. Pour ces raisons, les phases de stabilisations des études à 15 et 20 mbar ont été effectuées par paliers de température et pression de vapeur d'eau afin d'obtenir les conditions recherchées. Ainsi, pour l'étude à 15 mbar, la température a été augmentée par paliers de 20 à 45 °C, parallèlement à la pression de vapeur augmentée de 10 à 15 mbar. De même, pour l'étude à 20 mbar, des paliers de températures ont été réalisés entre 20 à 50 °C, tandis que deux paliers de pression de vapeur d'eau ont été effectués afin d'obtenir une pression finale de 20 mbar sans risque de condensation/déliquescence ou de déclenchement prématuré de la réaction chimique. Pour les études où la pression de vapeur d'eau est faible (5 et 10 mbar), les stabilisations ont été effectuées à 30 et 40 °C respectivement. La Figure 2.12 présente les protocoles expérimentaux de ces quatre expériences.

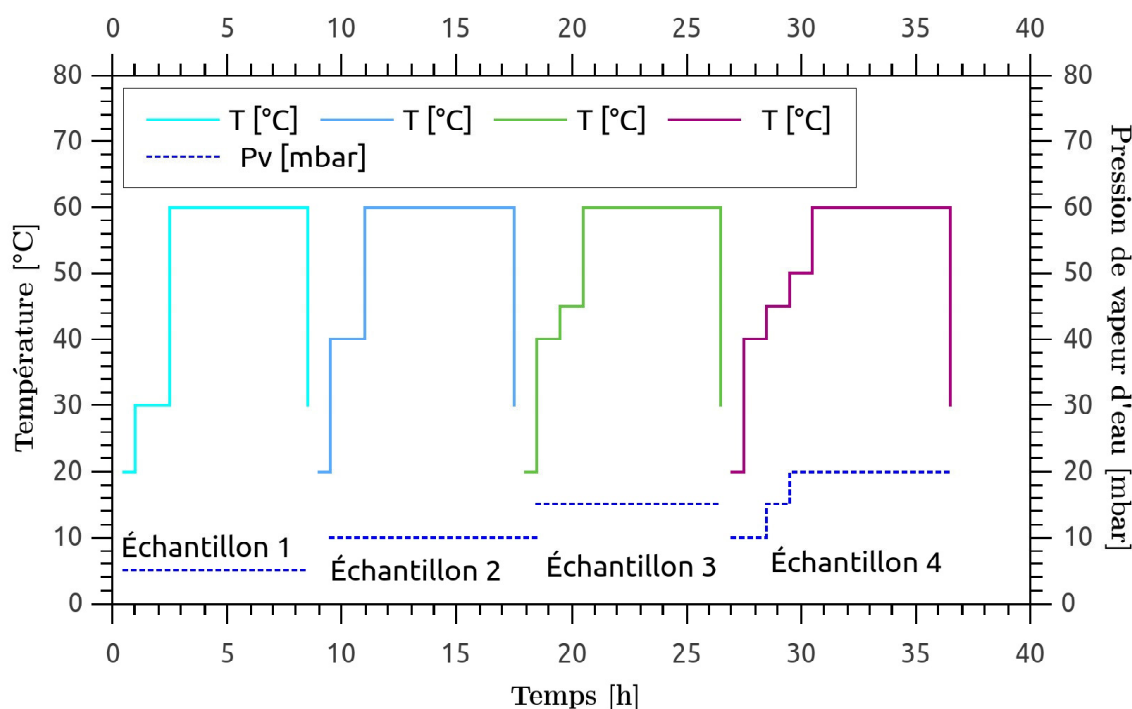


FIGURE 2.12 – Protocoles expérimentaux de l'étude de l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la cinétique de la première réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Essais réalisés avec quatre échantillons équivalents pour des consignes de pression de vapeur d'eau différentes et une température de déshydratation égale à 60°C .

Étude de cyclabilité

Si ce sel s'avère prometteur d'un point de vue thermique (stockage et déstockage de la chaleur) pour une utilisation dans le domaine du bâtiment, il est important qu'il puisse également réaliser un certain nombre de cycles d'hydratation et déshydratation sans perdre en performance.

Afin d'évaluer la cyclabilité de ce sel, sa capacité à réagir (cinétique de réaction) ainsi que la reproductibilité des résultats, une étude sur plusieurs cycles consécutifs a été réalisée. Un même échantillon initial a ainsi été hydraté et déshydraté sept fois consécutives sans ouverture de la machine, ni modification des paramètres initiaux. Le protocole expérimental des étapes de stabilisation et déshydratation est identique à celui utilisé pour l'étude de la masse et de la mise en œuvre optimales (cf. figure 2.7). Chaque étape de stabilisation a ainsi été réalisée à 40°C pendant deux heures, puis le matériau a été déshydraté à 60°C avec une vitesse de chauffe de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, sous une pression de 10 mbar pendant trois heures. Contrairement au protocole précédent, une troisième étape - notée **hydratation** - a été ajoutée afin de réhydrater le matériau. Au cours de cette étape, la pression de vapeur est restée constante à 10 mbar, tandis que la température diminuait progressivement avec une vitesse de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à 25°C pendant trois heures, et ce, pour chacun des sept cycles.

2.2.2.4 Étude de la deuxième réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Pour l'étude la deuxième réaction de déshydratation du LaCl_3 permettant de former la structure monohydratée du matériau à partir de l'état trihydraté, l'idée générale des protocoles

expérimentaux est identique à la première étude. Pour cette étude, les conditions des différentes phases de stabilisation devaient être choisies scrupuleusement afin de former l'hydrate stable trihydraté du matériau. (cf. équation 2.2). Les différents points initiaux (points de stabilisation) et finaux (points de déshydratation) ont alors été choisis conformément aux résultats obtenus lors de l'étude thermodynamique (cf. figure 2.22). De même que précédemment, l'influence de la température de déshydratation ainsi que celle de la pression de vapeur d'eau ont été investiguées. Aussi, des échantillons d'environ 3 mg de poudre broyée de LaCl_3 ont été réalisés, conformément aux résultats obtenus précédemment.

Influence de la température

Pour l'étude de l'influence de la température de déshydratation de la seconde réaction chimique, quatre échantillons ont été étudiés à une pression de vapeur d'eau de 10 mbar. Les phases de stabilisations ont été effectuées à 75 °C et les différentes déshydratations ont été réalisées aux températures respectives de 95, 100, 105 et 110 °C. La Figure 2.13 présente les protocoles de l'étude de l'influence de la température de déshydratation sur la deuxième réaction de décomposition du LaCl_3 .

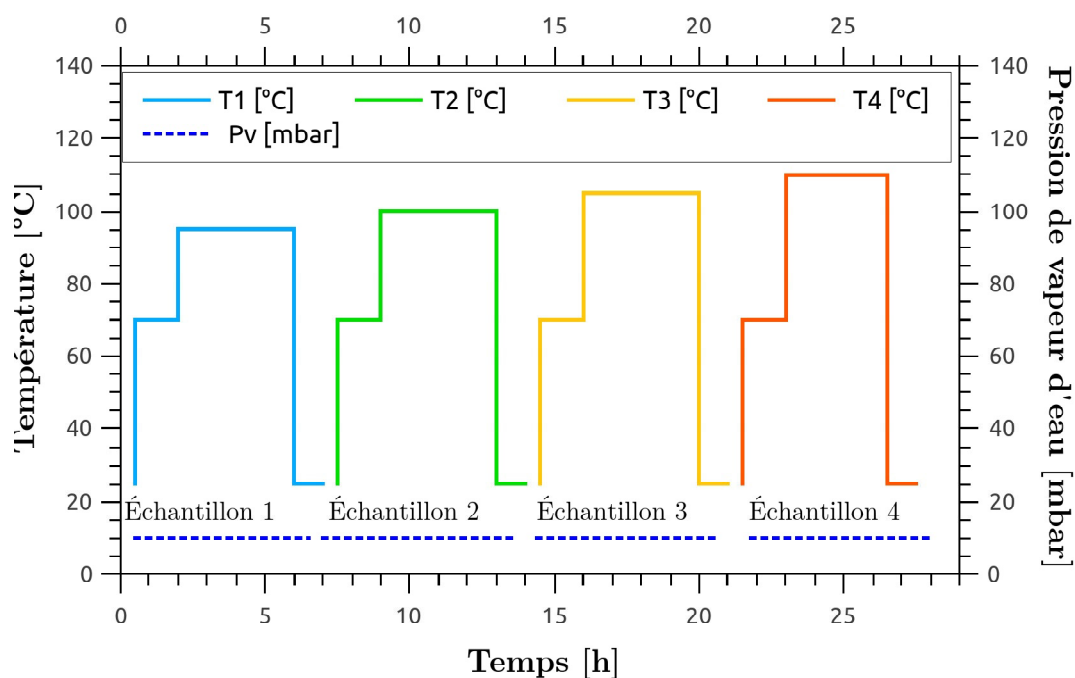


FIGURE 2.13 – Protocoles expérimentaux pour l'étude de l'influence de la température de déshydratation sur la cinétique de la deuxième réaction de déshydratation du LaCl_3

Influence de la pression de vapeur d'eau

L'étude de l'influence de la pression de vapeur d'eau a été réalisée dans des conditions similaires à l'étude de la première réaction chimique. Ainsi, les quatre mêmes pressions de vapeur étudiées pour la première réaction ont été reproduites, à savoir : 5, 10, 15 et 20 mbar. Pour les deux premières expériences, à 5 et 10 mbar, les étapes de stabilisations ont été réalisées à 63 et 75 °C respectivement. Comme mentionné précédemment, afin d'éviter la possible déliquescence ou le déclenchement inopportuniste de la réaction chimique, des paliers de températures et pressions ont été effectués afin d'obtenir le matériau dans les conditions souhaitées. Pour l'étude à 15 mbar, la température a été augmentée jusqu'à 75 °C avant d'être stabilisée à 81 °C, tandis que parallèlement, la pression de vapeur d'eau a été augmentée de 10 à 15 mbar. De même, pour

l'étude à 20 mbar, la stabilisation a été effectuée à 87 °C en passant par les paliers : 75 et 81 °C. La pression de vapeur d'eau elle, a été augmentée progressivement de 10 à 20 mbar par palier de 5 mbar. La Figure 2.14 présente les quatre protocoles expérimentaux mis en place pour cette étude.

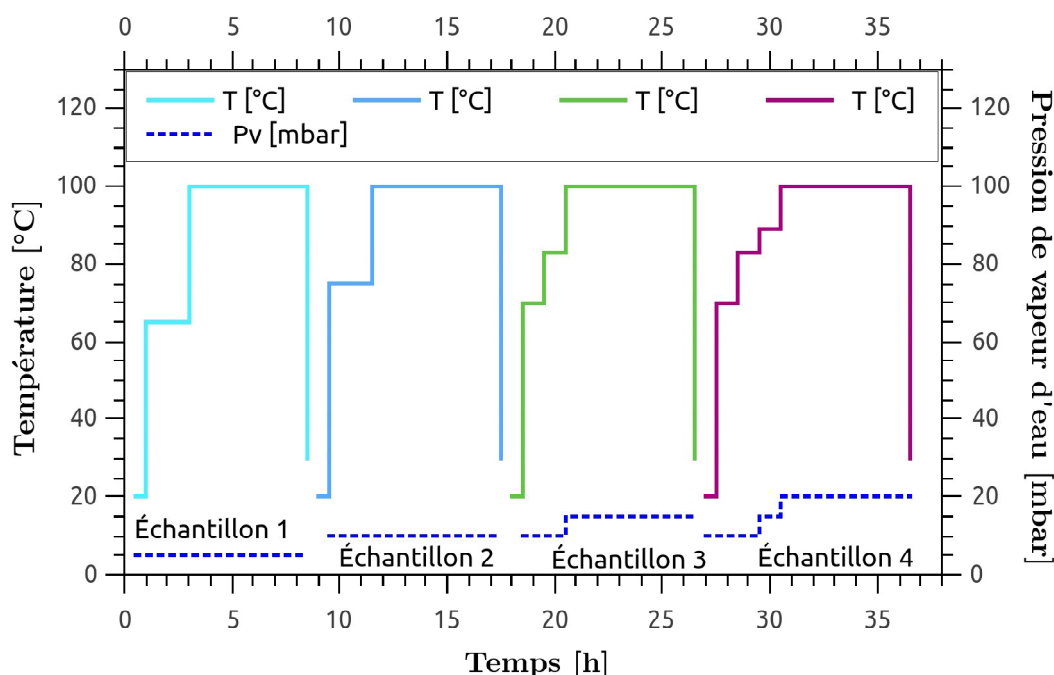


FIGURE 2.14 – Protocoles expérimentaux pour l'étude de l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la cinétique de la deuxième réaction de déshydratation du LaCl_3

2.3 Résultats de l'étude thermodynamique

Pour rappel, l'objet de cette partie est d'étudier les réactions de décomposition du LaCl_3 afin de déduire ses équilibres réactionnels et tracer le diagramme thermodynamique de ce sel. Des études à différentes températures et pressions de vapeur d'eau ont été réalisées, et ce pour différentes vitesses de déshydratation.

2.3.1 Lecture des résultats expérimentaux des analyses thermogravimétriques du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Pour chaque étude, la pression de vapeur d'eau est fixée, seule la température du four et donc celle de l'échantillon est augmentée. Comme expliqué précédemment, le LaCl_3 se décompose en trois réactions chimiques, ce qui se caractérise par trois variations de masses consécutives et trois pics de chaleur. Pour le cas de la déshydratation (décomposition), la variation de masse est négative : trois pertes de masse suivies chacune de plateaux de stabilisation (plus ou moins important suivant la vitesse de déshydratation) peuvent être observés sur l'ATG-DSC. De même, pour le flux de chaleur, qui se traduit par un pic endothermique, caractéristique du « stockage » de la chaleur. A l'inverse, en hydratation (synthèse), la variation de masse est positive et les pics de chaleur sont exothermiques : le matériau libère de la chaleur au contact du gaz humide. La Figure 2.15 présente les résultats obtenus par déshydratation du solide $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 10 mbar avec une vitesse de chauffe de $0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Conformément à ce qui a

été observé dans la littérature, trois pertes de masse et trois pics de chaleur sont bien visibles expérimentalement. La première perte de masse correspond à la perte de quatre molécules d'eau soit 19.4% de masse initiale, tandis que la seconde compte pour 9.7% de masse, correspondant à 2 molécules d'eau. Enfin, la dernière réaction permet la perte de la dernière molécule d'eau, équivalente à 4.9% par rapport à la masse initiale du solide heptahydraté, soit une perte totale de 34% pour passer du chlorure de lanthane heptahydraté au chlorure de lanthane anhydre. Ces résultats confirment ainsi bien les quatre états stables du LaCl_3 discutés dans la littérature.

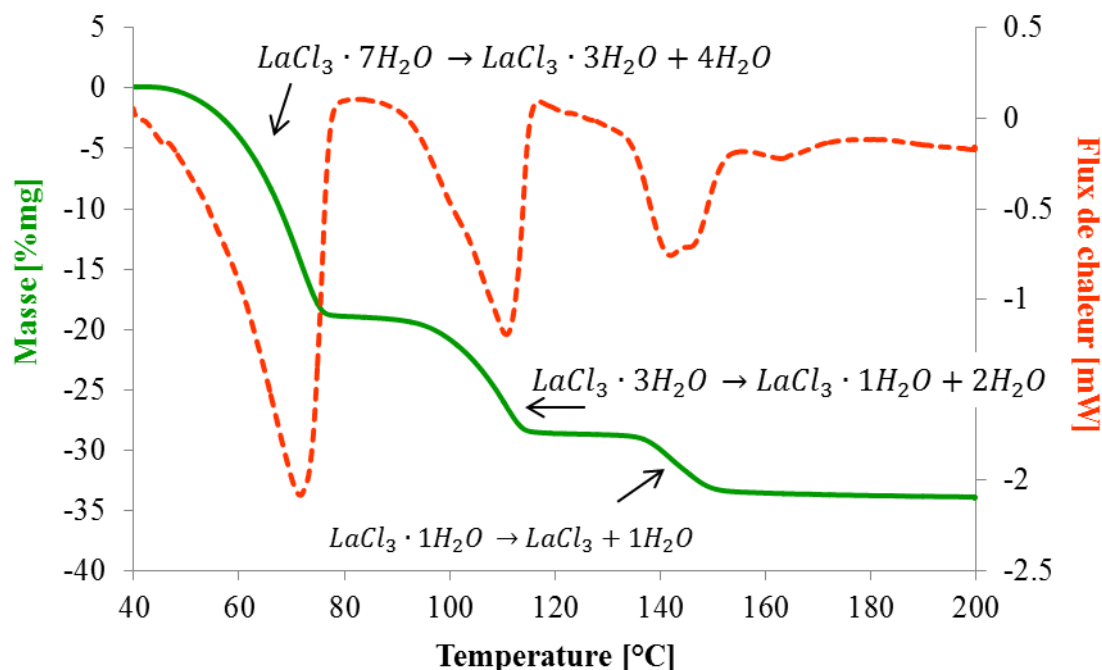


FIGURE 2.15 – Étude en déshydratation de 3mg de poudre de LaCl_3 heptahydraté à 10mbar avec une vitesse de chauffe de $0,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (signal TG en vert et DSC en rouge)

Pour quantifier la chaleur stockée lors du processus de déshydratation du sel, la variation d'enthalpie est obtenue par intégration du flux de chaleur, et ce pour chaque pic endothermique (c'est-à-dire chacune des trois réactions). L'enthalpie de réaction peut être exprimée en Joule par mole de solide initial (respectivement $\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ou par mole de vapeur d'eau. L'entropie de réaction quant à elle, a été obtenue à l'aide de l'équation de Gibbs (cf. 1.1.3.5 equation 1.6). Les valeurs d'enthalpies et d'entropies sont présentées dans le Tableau 2.2.

TABLE 2.2 – Propriétés intrinsèques du Chlorure de Lanthane et ses hydrates

Réaction chimique	Perte de masse théorique [%mg]	Enthalpie [$\text{J}\cdot\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$]	Entropie [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$]
Réaction 1	19,4	57 000	142,6
Réaction 2	9,7	62 000	137,5
Réaction 3	4,8	73 000	149,8

2.3.2 Analyse thermogravimétrique de la déshydratation

2.3.2.1 Influence de la vitesse de chauffe sur la qualité des résultats

Plusieurs campagnes expérimentales ont été réalisées à l'aide de l'ATG-DSC, pour étudier le processus de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la vitesse de chauffage et pour plusieurs pressions partielles de vapeur d'eau (cf. 2.2.1.1). Tout d'abord, une première campagne de mesure a été réalisée pour une pression de vapeur d'eau constante et égale à 10 mbar. Cinq échantillons de chlorure de lanthane ont été déshydratés à des vitesses allant de 0,05 à 10 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$. La Figure 2.16 présente l'évolution du nombre de moles d'eau contenues dans le sel en fonction du temps pour les différentes expériences. On observe que le temps nécessaire pour obtenir la forme anhydre du matériau augmente lorsque la vitesse de déshydratation diminue. Ce phénomène est d'autant plus marqué pour des vitesses très faibles (0,05 ou 0,2 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ par exemple), alors que l'écart est beaucoup plus faible entre 0,5 et 1 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$. Concernant l'évolution de la perte de masse, les quatre premiers échantillons - dont la vitesse de déshydratation variait de 10 à 0,2 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ - ont atteint la perte de masse théorique de 34% (soit la perte des 7 molécules d'eau). Ce qui garantit leur état cristallin anhydre en fin d'expérience. Les conclusions ne sont pas identiques pour l'expérience menée à 0,05 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ car la perte de masse finale n'est pas stable et dépasse la valeur théorique. Cela peut s'expliquer par la création de HCl en raison de la très faible vitesse de chauffe. Habituellement, la formation de HCl est observée pour des températures élevées [115], mais peut également être visible avec de faibles vitesses de déshydratation [110].

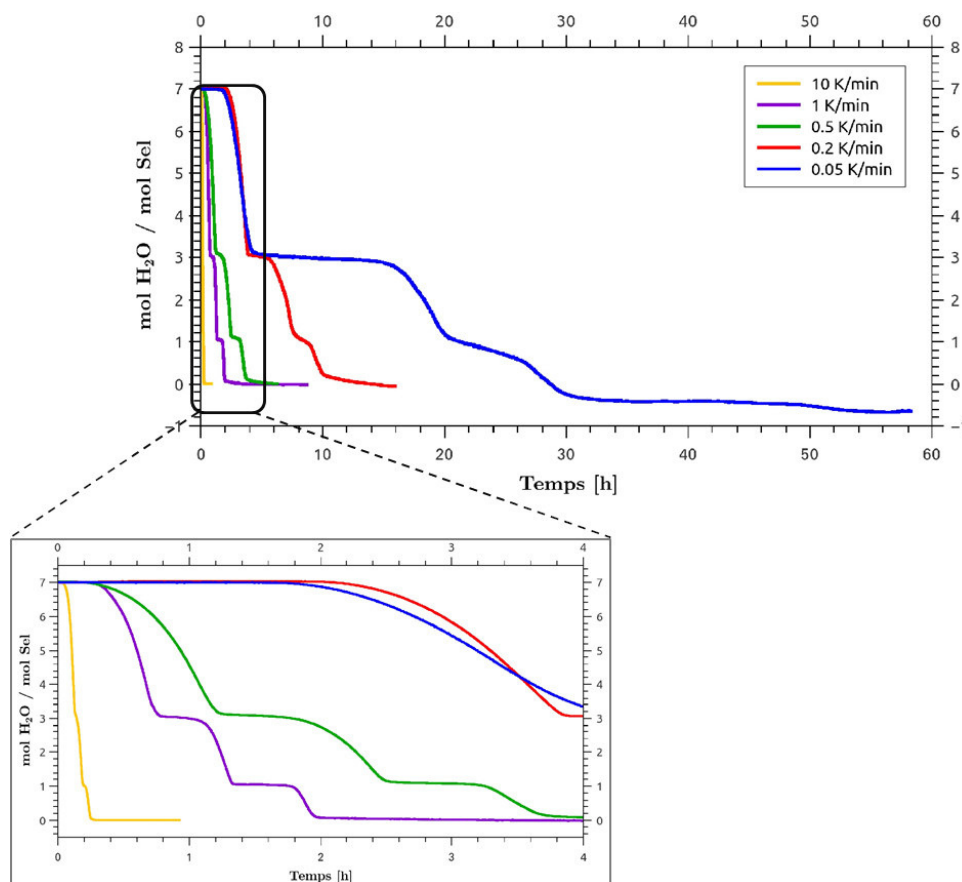


FIGURE 2.16 – Étude en déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à une pression de vapeur d'eau de 10 mbar et une température de déshydratation de 200 °C pour différentes vitesses de chauffe (0,05 ; 0,2 ; 0,5 ; 1 et 10 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$)

Deux autres campagnes expérimentales similaires à la première ont également été réalisées à 2 et 5 mbar. Quatre vitesses de chauffe ont été investiguées pour l'étude à 5 mbar (0,2 ; 0,5 ; 10 et 15 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$) et seulement deux pour celle à 2 mbar (0,2 et 0,5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$). Les résultats sont présentés sur les figures 2.17 et 2.18. De même que précédemment, on observe que plus la vitesse augmente, moins les paliers réactionnels sont visibles. Les trois réactions semblent se dérouler quasiment en même temps. Ce phénomène est d'autant plus visible sur l'expérimentation menée à 15 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.

D'après ces résultats, la vitesse de chauffe de 0,5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ semble être un bon compromis entre le temps de réaction (durée nécessaire pour déshydrater entièrement le matériau) et la clarté des résultats (les paliers de températures sont visibles et stables entre deux réactions chimiques).

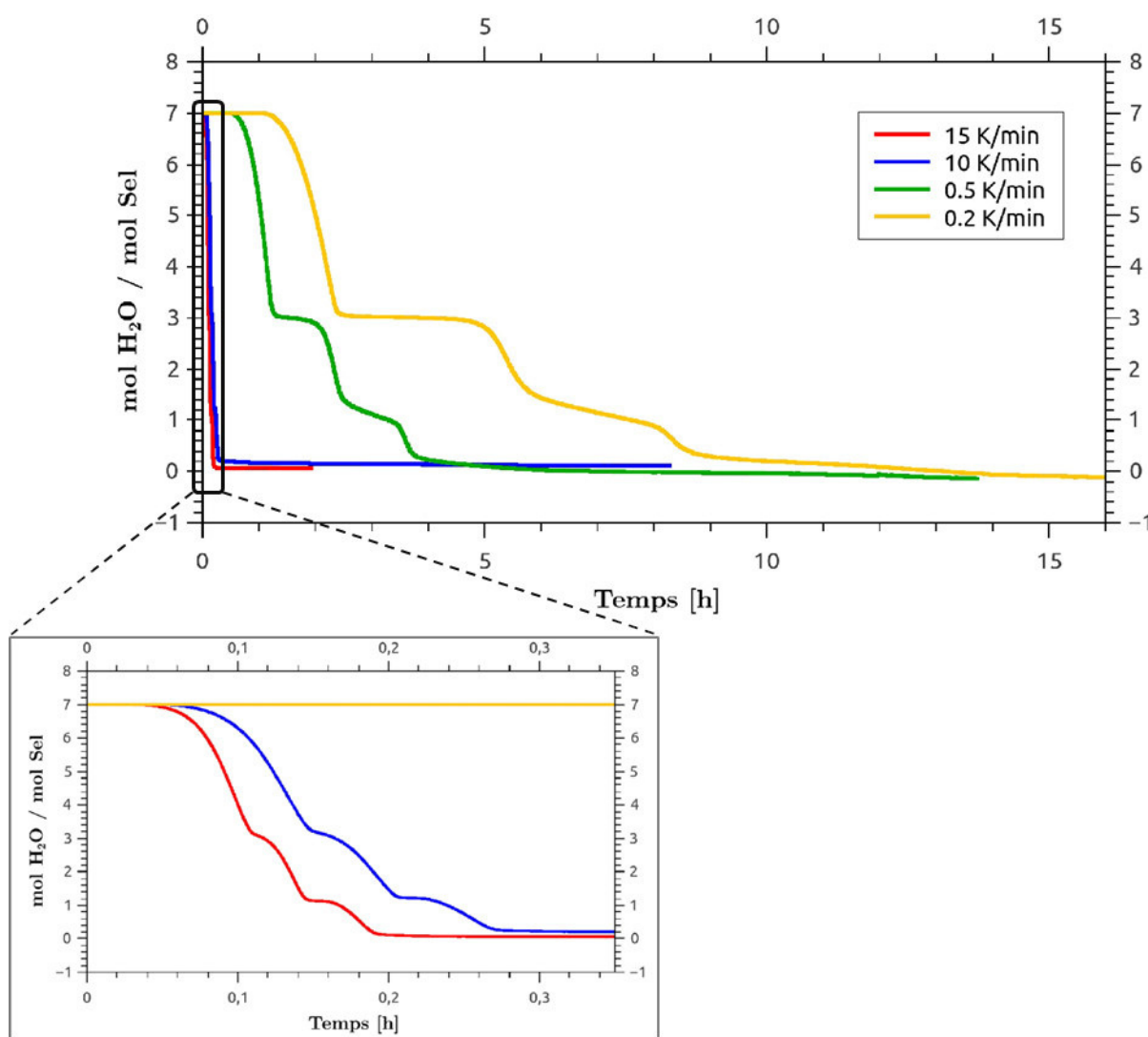


FIGURE 2.17 – Étude en déshydratation du $\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à une pression de vapeur d'eau de 5 mbar et une température de déshydratation de 200 °C pour différentes vitesses de chauffe (0,2 ; 0,5 ; et 10 et 15 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)

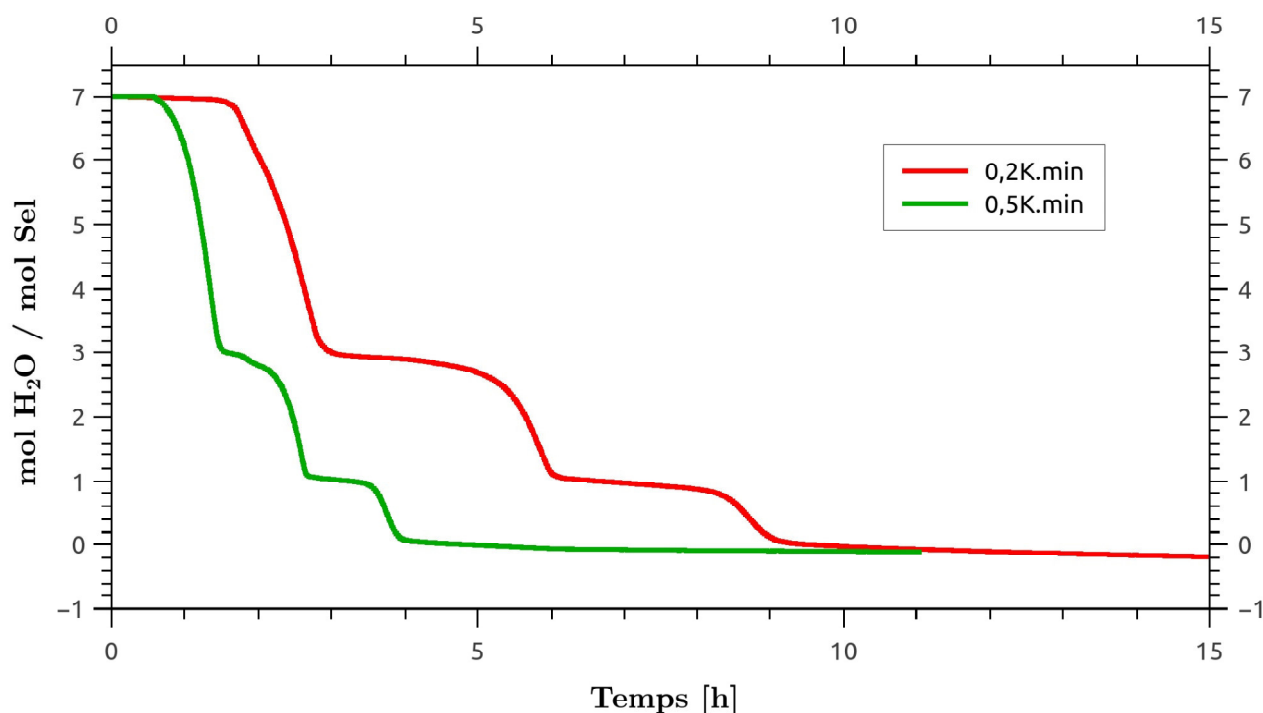


FIGURE 2.18 – Étude en déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à une pression de vapeur d'eau de 2 mbar et une température de déshydratation de 200 °C pour des vitesses de chauffe de 0,2 et 0,5 K.min⁻¹

2.3.2.2 Influence de la vitesse de déshydratation sur les températures de déclenchement des réactions chimiques

Les résultats issus de ces trois campagnes expérimentales ont également fait l'objet d'une étude en température. La figure 2.19 présente une compilation des trois campagnes expérimentales à 10, 5 et 2 mbar. Au regard de ces résultats, il peut être noté que la vitesse de chauffe a également un fort impact sur les températures respectives de déclenchement de chaque réaction. On observe, un déplacement de la courbe vers des températures plus élevées pour les expériences menées à des vitesses de chauffe plus importantes. Il existe en effet un gap non négligeable entre les résultats obtenus à 0,2 et 10 K.min⁻¹ par exemple. Plus l'augmentation de la température du four est rapide, plus le déphasage avec celle de l'échantillon est important. Ce constat explique d'ailleurs très certainement les divergences de résultats obtenus dans la littérature. La méthode présentée en section 2.1.2 est nécessaire mais pas suffisante pour déterminer avec précision les températures de déclenchement. C'est pourquoi une étude plus approfondie a été réalisée afin de pouvoir déterminer avec plus de précision ces températures de déclenchement. Cette étude est présentée ci-après.

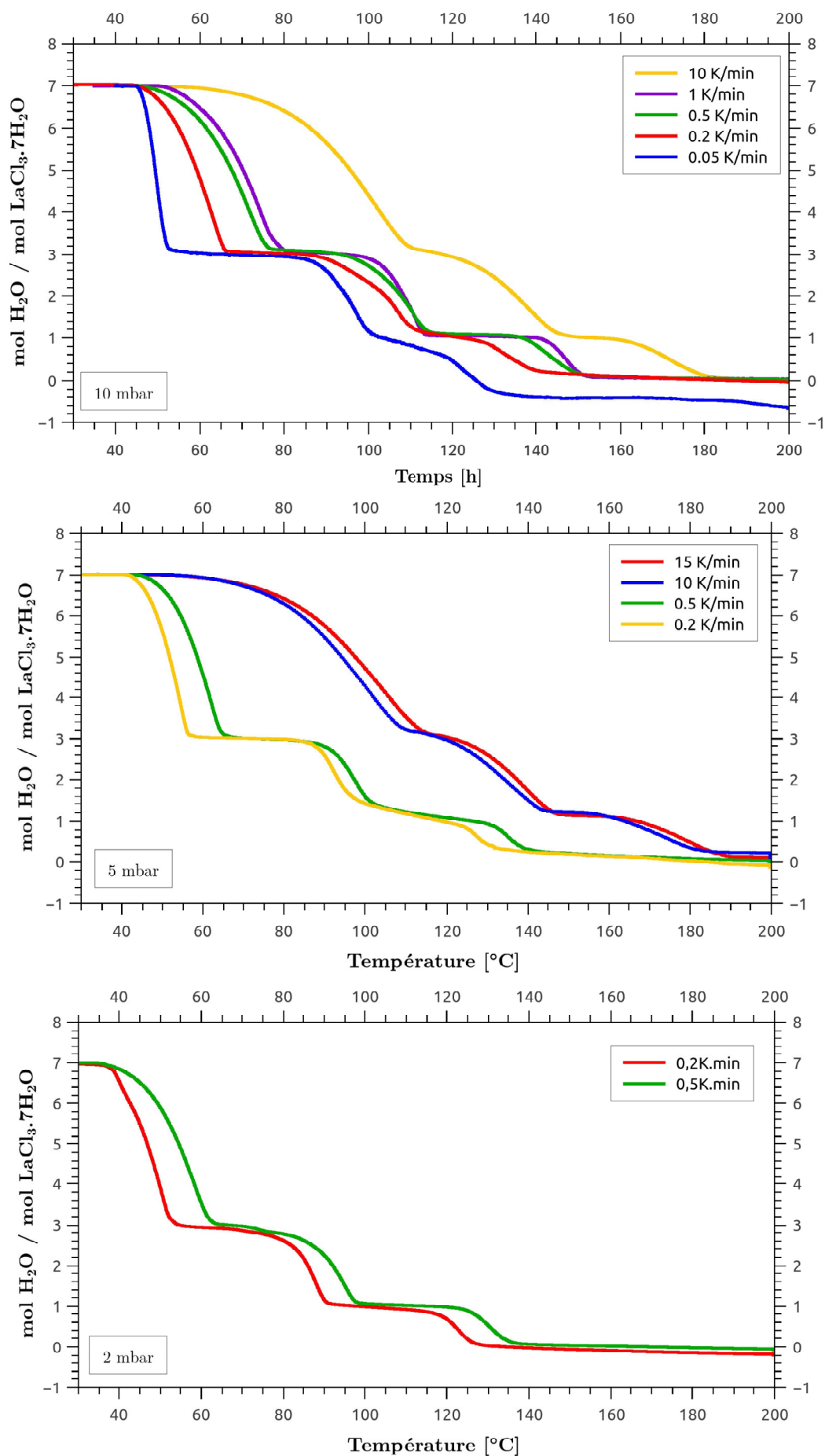


FIGURE 2.19 – Évolution de la perte de molécules d'eau lors du processus de déshydratation en fonction de la vitesse de chauffe pour 10, 5 et 2mbar

2.3.2.3 Température de déclenchement

Conformément aux résultats obtenus précédemment, plus la vitesse de déshydratation est élevée, plus la température de déclenchement est loin de la température d'équilibre. Afin d'évaluer l'impact de la vitesse de chauffe sur la précision de lecture des températures de déclenchement respectives des trois réactions chimiques, les divers résultats ont été compilés et comparés. Pour chaque expérimentation, les trois températures de déclenchement ont été relevées suivant la méthode expliquée précédemment (cf. 2.1.2).

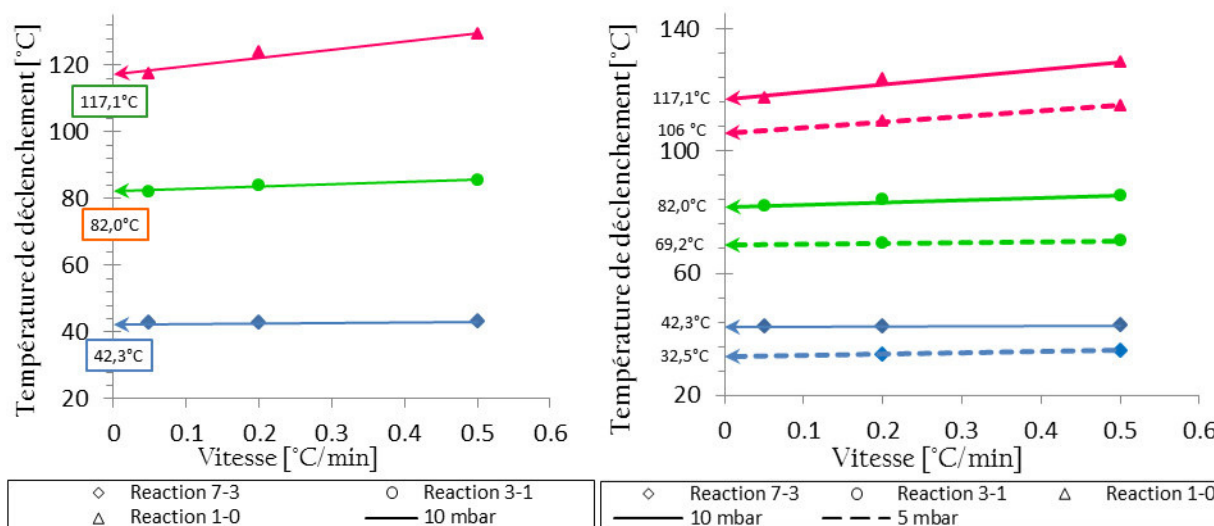


FIGURE 2.20 – Étude des températures de déclenchement pour chacune des trois réactions de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pour différentes vitesses de chauffe

L'étude des températures de déclenchement a tout d'abord été réalisée avec la campagne expérimentale menée à 10 mbar. Dans un souci de précision des valeurs lues, seules les expérimentations menées aux plus faibles vitesses de chauffe ont été retenues (à savoir : 0,05 ; 0,2 ; et 0,5 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$). Les premiers résultats obtenus, présentés sur la figure 2.20 (gauche), montrent que la dérive des températures de déclenchement est linéaire avec les vitesses de chauffe. Ce qui signifie que **la température "réelle" de déclenchement (température d'équilibre) d'une réaction peut être évaluée à l'intersection entre cette droite et l'axe des ordonnées**. Ce qui correspond ainsi à évaluer la température de déclenchement potentiellement obtenue pour une vitesse de "0" $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$. Ces températures "réelles" de déclenchement sont représentées par une flèche sur le graphique. De plus, il est important de noter que la pente des trois droites, correspondant respectivement aux trois réactions chimiques, ne sont pas identiques. La vitesse de chauffe semble avoir un plus faible impact sur le déclenchement des deux premières réactions, en comparaison avec la troisième. La pente des températures de déclenchement des deux premières réactions chimiques est relativement faible, tandis qu'elle est plus importante pour celles de la dernière réaction. En effet, si on regarde plus précisément les valeurs, on constate que pour la troisième réaction, un écart de plus de 10 °C peut être relevé entre la température obtenue avec la vitesse la plus faible et celle obtenue avec la vitesse la plus élevée (respectivement 0,05 et 0,5 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$). Ceci peut s'expliquer par le fonctionnement même de l'appareil de caractérisation utilisé (ATG-DSC) : la température mesurée n'est pas directement celle de l'échantillon (cristaux de sel) mais celle du creuset (porte-échantillon). C'est un phénomène bien connu de l'étude des matériaux à changement de phase par DSC. La

température du creuset diffère de celle de l'échantillon du fait des résistances aux transferts thermiques (c-à-d conductifs) et de fortes enthalpies de changement d'état mises en jeu. [117]. Plus l'augmentation de la température du four (et donc du creuset) est rapide, plus l'écart de température avec les cristaux de sel est importante. La dérive des températures est ainsi bien plus importante avec des vitesses de chauffe plus élevées. Des résultats similaires ont été obtenus lors de l'étude à 5mbar (cf. 2.20 (droite)). Pour cette étude, deux vitesses ont été testées : 0,2 et 0,5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. Les résultats ont été concluants et proches de ceux obtenus à 10 mbar. Les coefficients directeurs de chacune des trois droites obtenues par régression linéaire semblent quasi identiques à ceux obtenus lors de la campagne expérimentale précédente. De même, les valeurs de températures d'équilibre de déclenchement obtenues à 2 mbar pour ces mêmes vitesses de chauffe ont été ajoutées. Aux vues de ces résultats et à l'aide des coefficients directeurs des droites obtenues, les températures "réelles" de déclenchement ont été extrapolées pour la dernière expérimentation à 25 mbar qui ne présente qu'un seul point expérimental à 0,5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.

TABLE 2.3 – Températures de déclenchement pour les trois réactions de déshydratation du chlorure de lanthane en fonction des différentes vitesses de chauffe

Réaction	Pression [mbar]	0,5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	0,2 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	0,05 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	"0" $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$
Réaction 1	2	20,1	19,4	-	18,9
	5	34,7	33,4	-	32,5
	10	43	42,4	42.4	42,3
	25	57	-	-	55,4
Réaction 2	2	62	59	-	57
	5	70,7	69,8	-	69,2
	10	85,5	84,1	82	82
	25	98	-	-	94,3
Réaction 3	2	98	96	-	94,7
	5	115	109,6	-	106
	10	129	123,7	117.3	117,1
	25	141	-	-	130,3

La figure 2.21 présente le graphique final regroupant ces quatre campagnes expérimentales. Les températures de déclenchement de la première réaction chimique (passage de la forme hepta à trihydratée du LaCl_3) sont représentées en bleu, tandis que celles de la deuxième sont en vert. Enfin, les résultats expérimentaux de la troisième et dernière réaction (obtention de la phase anhydre du solide) sont présentés en rose. Les valeurs précises de ces températures de déclenchement sont détaillées dans le tableau 2.3.

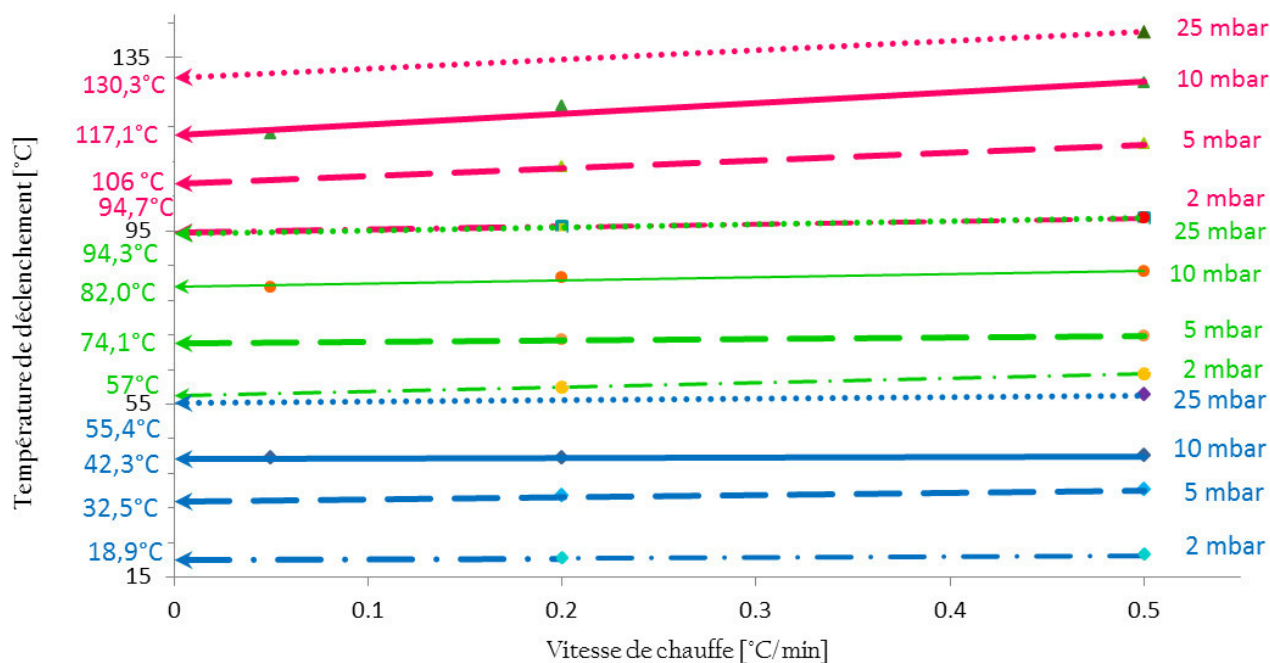


FIGURE 2.21 – Étude en déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à une pression de vapeur d'eau de 2 mbar et une température de déshydratation de 200 °C pour des vitesses de chauffe de 0,2 et 0,5 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$

2.3.2.4 Définition du diagramme d'équilibre du LaCl_3

Suite aux différentes campagnes expérimentales, les températures définies précédemment comme températures "réelles" de déclenchement (température d'équilibre) de chacune des trois réactions chimiques successives ont été reportées sur le diagramme de Clapeyron. Elles ont ensuite été associées aux valeurs d'enthalpie identifiées et à l'équation de Gibbs (cf. 1.1.3.5 équation 1.6) afin de déterminer les valeurs d'entropies de réaction. La méthode des moindres carrés a été utilisée pour cette minimisation. Les équilibres thermodynamiques du $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont tracés dans la figure 2.22. Les résultats de la première et dernière réaction : ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et ($\text{LaCl}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ / LaCl_3) semblent être en accord avec le modèle mathématique établi à partir des études de W. Judge et al. [112] et R.J. Roy et al. [111]. Tandis que les résultats permettant le passage de la forme trihydratée à monohydratée correspondent à ceux obtenus expérimentalement par Polyachenok [118].

Les études suivantes sur le LaCl_3 seront ainsi réalisées en considérant ces trois équilibres thermodynamiques obtenus par caractérisation thermique.

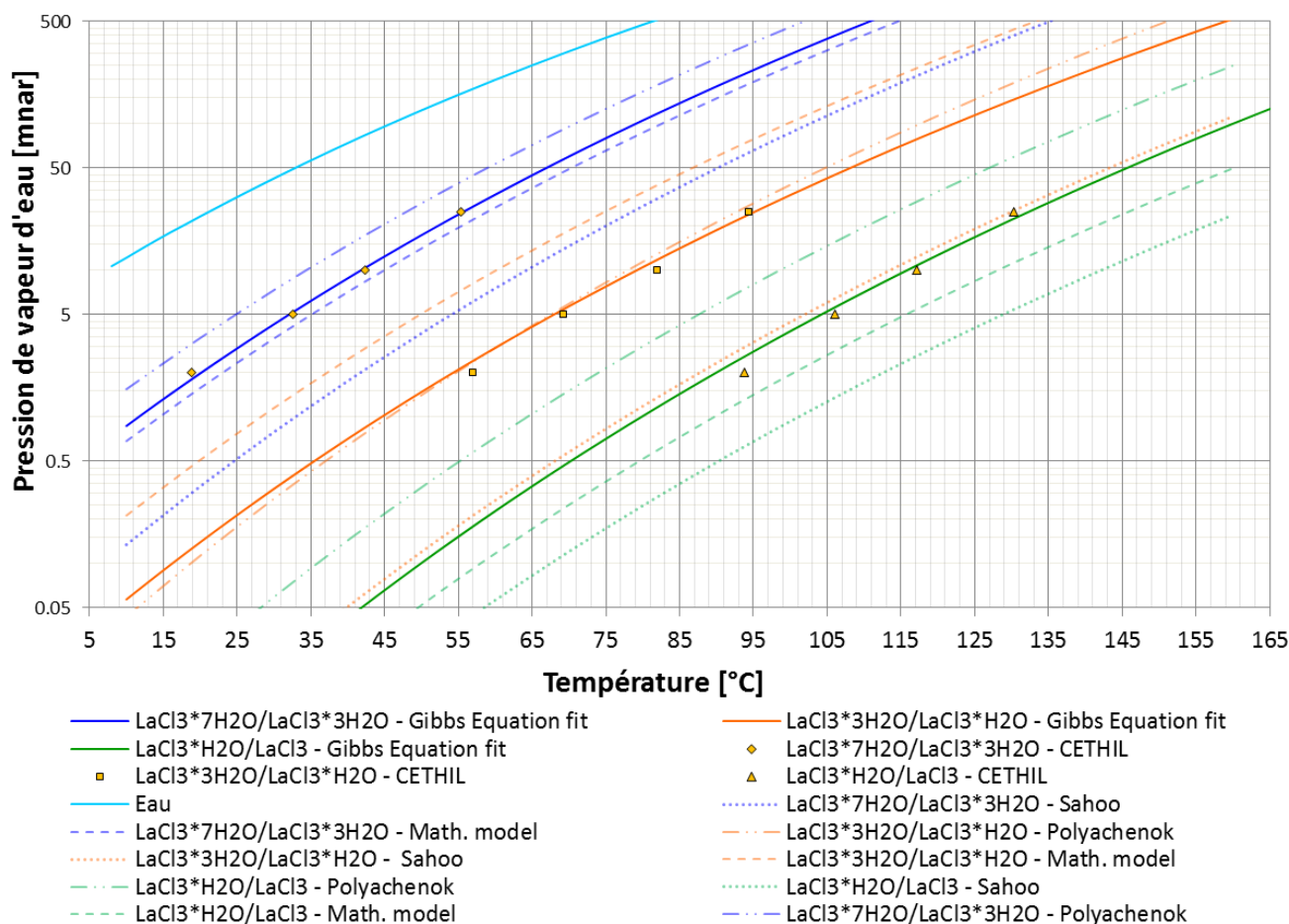


FIGURE 2.22 – Diagramme thermodynamique du chlorure de lanthane et ses hydrates. Représentation des trois équilibres thermodynamiques

2.3.3 Analyse thermogravimétrique de l'hydratation

Afin de compléter la caractérisation thermique du chlorure de lanthane, des études d'hydratation de ce sel ont été réalisées. Malheureusement, ces études n'ont pas pu être achevées à cause de problèmes techniques liés à la machine de caractérisation (ATG-DSC). Après obtention de la forme anhydre du solide, le solide LaCl_3 a été hydraté sous une pression de vapeur d'eau de 10 mbar par diminution progressive de la température (de 200 à 36 °C) avec une vitesse d'hydratation de $0,05 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Cette température a été choisie en comparaison des études menées en déshydratation et en tenant compte d'une hystérésis potentielle. Ce phénomène, étudié dans les travaux de Tambach et al (2004), est purement thermodynamique et concluerait à la formation d'une barrière d'énergie libre dans laquelle la transition entre deux hydrates serait interrompue [119, 120]. Ainsi, la réaction d'hydratation se déroule avec un décalage vers de plus faibles températures. En effet, à 10 mbar, la première réaction de déshydratation a lieu aux alentours de 44 °C. De plus, la courbe de déliquescence du sel n'étant pas connue, il était important de ne pas sur-hydrater le matériau.

Les résultats, présentés sur la figure 2.23 montrent une prise de masse par étape qui traduit directement une réaction chimique, c'est-à-dire le passage d'un état cristallin à un autre. Deux prises de masse sont observées : l'une permettant la formation du solide $\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et l'autre, la formation du $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Il est à noter que la réaction de déshydratation est très rapide, en comparaison de l'étude en hydratation. C'est pourquoi, l'axe des abscisses représente à la

fois le temps de déshydratation en minutes ainsi que celui de l'hydratation, en heure. Aussi, en comparaison des études de déshydratation menées précédemment, on observe une divergence dans les réactions successives. Les mêmes réactions ne sont pas observées en hydratation et déshydratation. En d'autres termes, le chlorure de lanthane ne s'hydrate pas de la même manière qu'il se déshydrate. Lors des études de déshydratation, le chlorure de lanthane passe de sa forme heptahydratée à anhydre en formant deux hydrates intermédiaires (un solide trihydraté puis un monohydraté), alors que lors du processus d'hydratation, la forme monohydratée n'est pas visible. Le chlorure de lanthane adsorbe d'abord deux molécules d'eau pour former une structure cristalline dihydratée, puis une molécule pour revenir à sa forme connue en déshydratation : trihydratée. L'ordre de ces deux réactions est ainsi inversé entre l'hydratation et la déshydratation. De plus, la courbe thermogravimétrique (bleue) montre que la prise de masse n'a pas été totale, la réaction permettant la formation du solide $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ n'a pas eu lieu. Une température de déshydratation de 36°C n'est pas suffisante pour hydrater complètement le matériau.

Une seconde expérimentation a été réalisée avec le même protocole opératoire (à l'aide d'une rampe de température) pour une température de déshydratation de 25°C avec une vitesse de $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Conformément aux études théoriques, la forme heptahydratée du chlorure de lanthane est bien obtenue expérimentalement à partir de la forme anhydre. Ces résultats sont présentés sur la figure 2.24. Ce qui semble prometteur d'un point de vue cyclage du matériau puisque - du moins sur un cycle - le sel est capable d'adsorber autant de molécules d'eau qu'il en avait désorbé. De même, trois prises de masse (c'est-à-dire trois réactions) chimiques peuvent être observées. La dernière réaction est ainsi identique à celle obtenue en déshydratation, avec une prise de quatre molécules d'eau permettant la formation de la structure heptahydratée. La deuxième réaction est moins visible que lors de la précédente étude car la vitesse de déshydratation est plus importante dans ce dernier cas. L'étude du flux de chaleur (exothermique dans ce cas, représenté en jaune sur la figure 2.24) montre trois pics successifs qui permettent de valider la prise de masse en trois étapes de ce sel. Ce phénomène de réactions chimiques renversables, non symétriques entre l'hydratation et la déshydratation n'est pas un cas à part. Des résultats similaires ont également été observés dans la littérature, sur du chlorure de calcium [121].

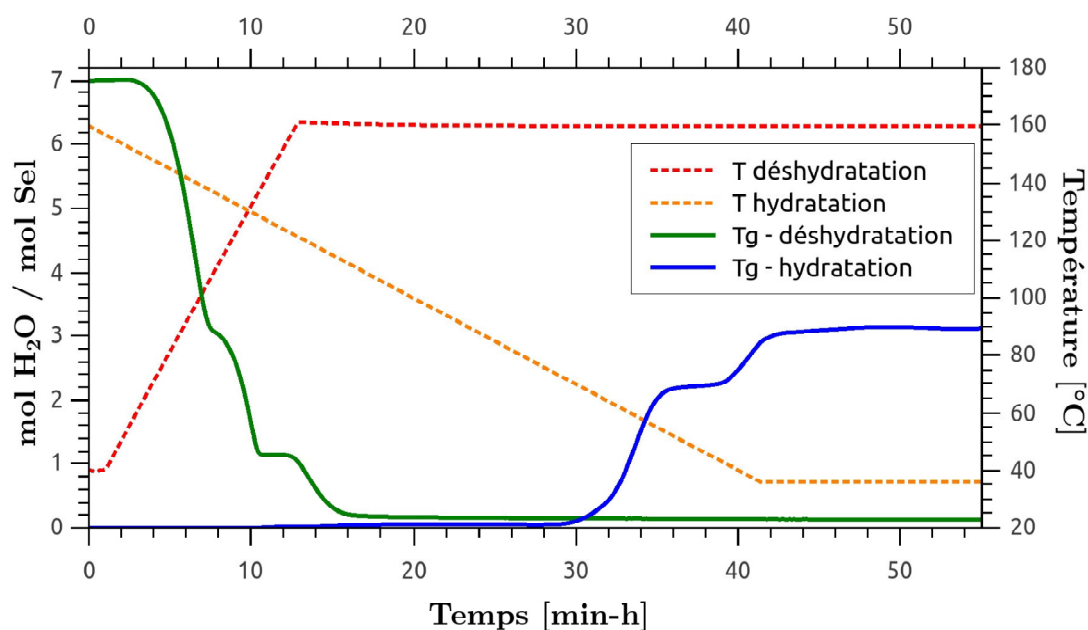


FIGURE 2.23 – Résultats expérimentaux de l'étude d'hydratation du LaCl_3 menée à 10 mbar pour une vitesse de refroidissement progressive et égale à $0,05 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

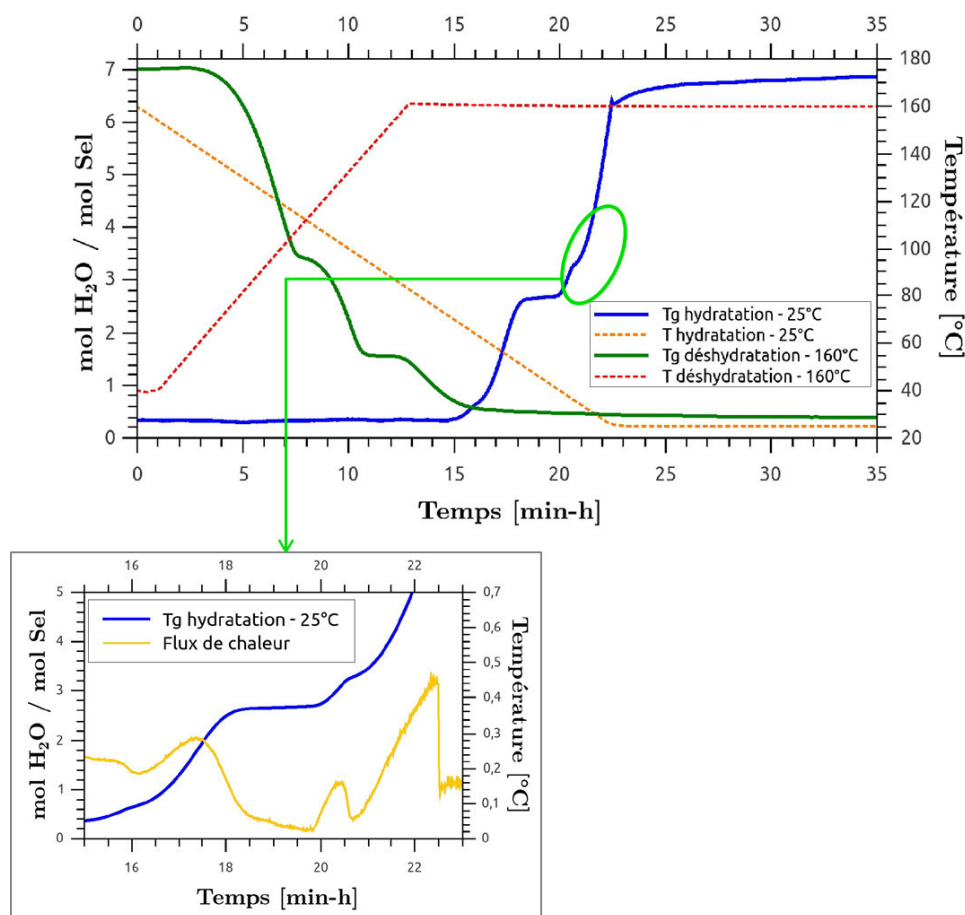


FIGURE 2.24 – Résultats expérimentaux de l'étude d'hydratation du LaCl_3 menée à 10 mbar pour une vitesse de refroidissement progressive et égale à $0,1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

Les résultats des études des températures de déclenchement obtenus en hydratation et déshydratation sont résumés dans les tableaux 2.4 et 2.5. On constate que pour la réaction d'hydratation et de déshydratation : $\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{LaCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, les températures de déclenchement diffèrent. Une hystérise de plus de 7°C existe ainsi entre les équilibres d'hydratation et de déshydratation. Pour les deux dernières réactions, il est difficile de conclure compte tenu des résultats des tests de caractérisation qui semblent montrer des réactions chimiques différentes. Des études supplémentaires seraient alors nécessaires.

TABLE 2.4 – Températures de déclenchement pour les trois réactions de déshydratation du LaCl_3

	$\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{LaCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{LaCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{LaCl}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{LaCl}_3\cdot \text{H}_2\text{O} / \text{LaCl}_3$
Déshydratation	42,3	82	117,1

TABLE 2.5 – Températures de déclenchement pour les trois réactions d'hydratation du LaCl_3

	$\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O} / \text{LaCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{LaCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{LaCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{LaCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{LaCl}_3$
Hydratation	35	50	72,5

2.4 Résultats de l'étude cinétique

Suite aux résultats préliminaires obtenus sur l'influence de la géométrie et de la masse initiale de matériau choisi, toutes les expériences qui suivent ont été réalisées avec des échantillons de 3 mg de sel préalablement broyé. La déshydratation a été réalisée à une vitesse de chauffe de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. La figure 2.25 montre que cette vitesse est suffisante pour une étude cinétique car les conditions isothermes-isobares sont atteintes avant le déclenchement de la réaction chimique.

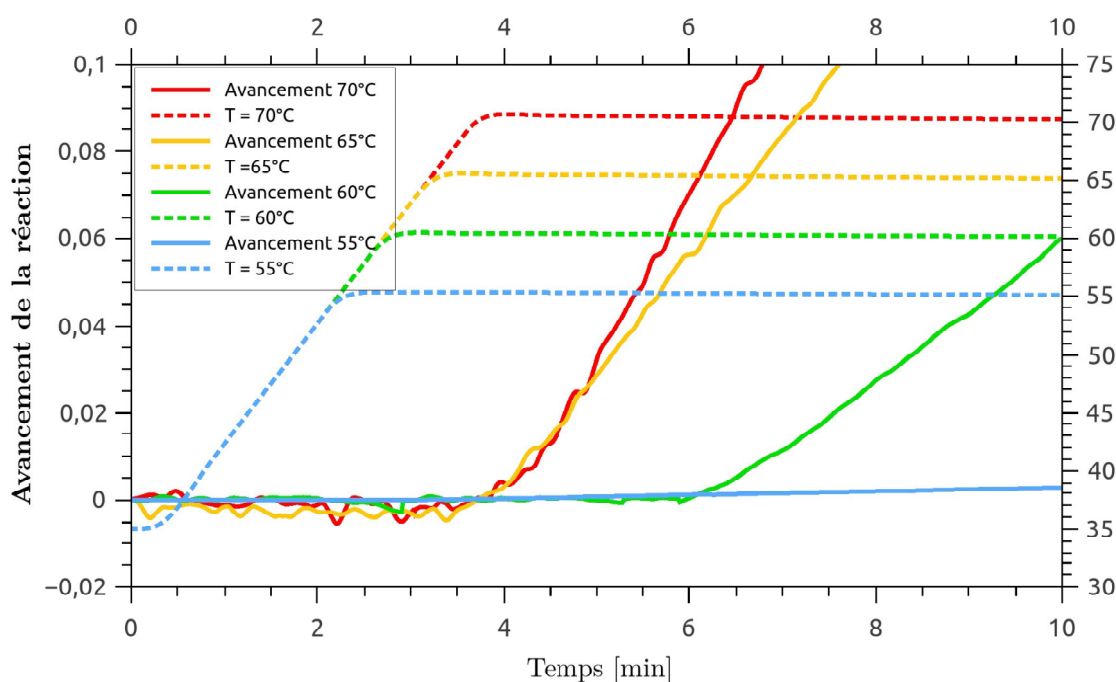


FIGURE 2.25 – Avancement de la réaction suivant la température

2.4.1 Étude de la première réaction de décomposition du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

2.4.1.1 Influence de la température de déshydratation

Les expériences menées à 10 mbar pour différentes températures de déshydratation permettent d'évaluer de manière qualitative l'influence de la température sur la cinétique de décomposition du matériau. Les résultats, présentés sur la figure 2.26 mettent en évidence l'influence importante de la température sur la cinétique de réaction. Les résultats des échantillons déshydratés aux températures les plus élevées (60, 65 et 70°C) sont relativement proches et l'écart entre les trois cinétiques de réaction est presque constant alors qu'il est bien plus important avec l'expérience menée à 55°C . À partir de 65°C , la cinétique de réaction est très rapide. Environ 30, 50 et 70 minutes sont nécessaires pour déshydrater les échantillons aux températures respectives de 70, 65 et 60°C Tandis qu'à 55°C , la cinétique de réaction est très lente, plus de six heures sont nécessaires pour atteindre la structure cristalline souhaitée. Enfin, les états finaux des quatre expériences sont identiques et convergents. Tous les échantillons ont atteint la forme trihydratée du chlorure de lanthane. Ainsi, mise à part sur la cinétique de réaction, la température n'a pas d'influence sur la structure cristalline formée après le processus de déshydratation à pression de vapeur constante.

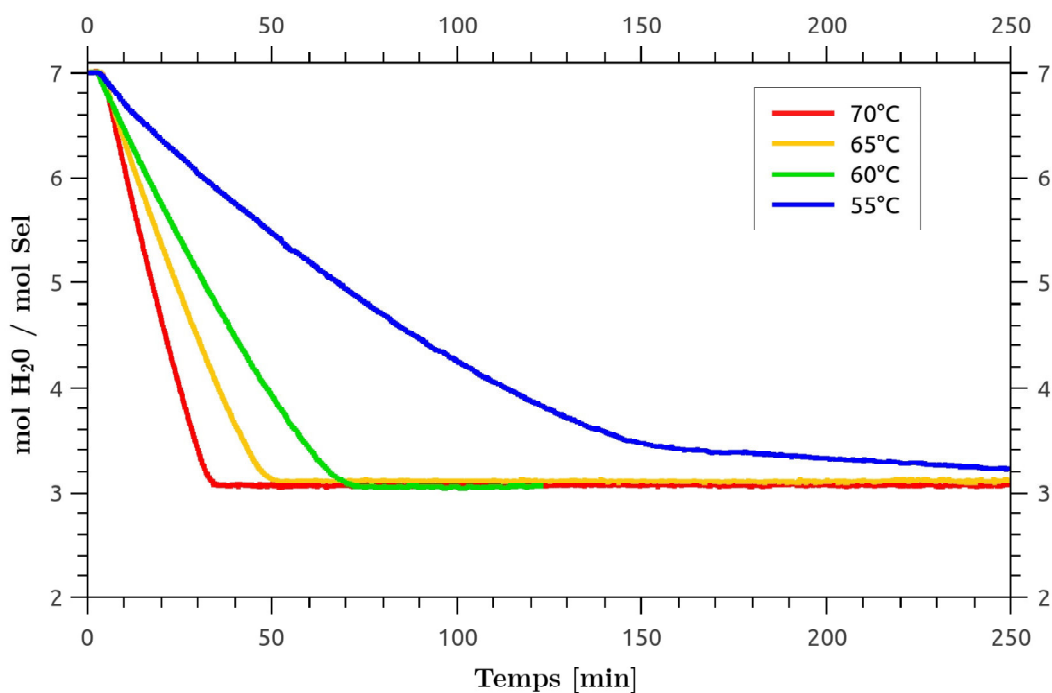


FIGURE 2.26 – Étude de l'influence de la température sur la cinétique de la première réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à une pression de vapeur d'eau de 10 mbar et des températures variant de 55 à 70 °C à $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

Les dérivées premières des pertes de masse exprimées en $[\text{mg}/\text{min}]$ ont été calculées afin d'évaluer l'impact de l'augmentation de la température sur la vitesse de déshydratation du matériau. L'allure des courbes est monotone décroissante. La vitesse de réaction augmente avec la température. Elle est très faible pour l'expérience menée à 55 °C, puis augmente de manière constante pour les températures plus élevées.

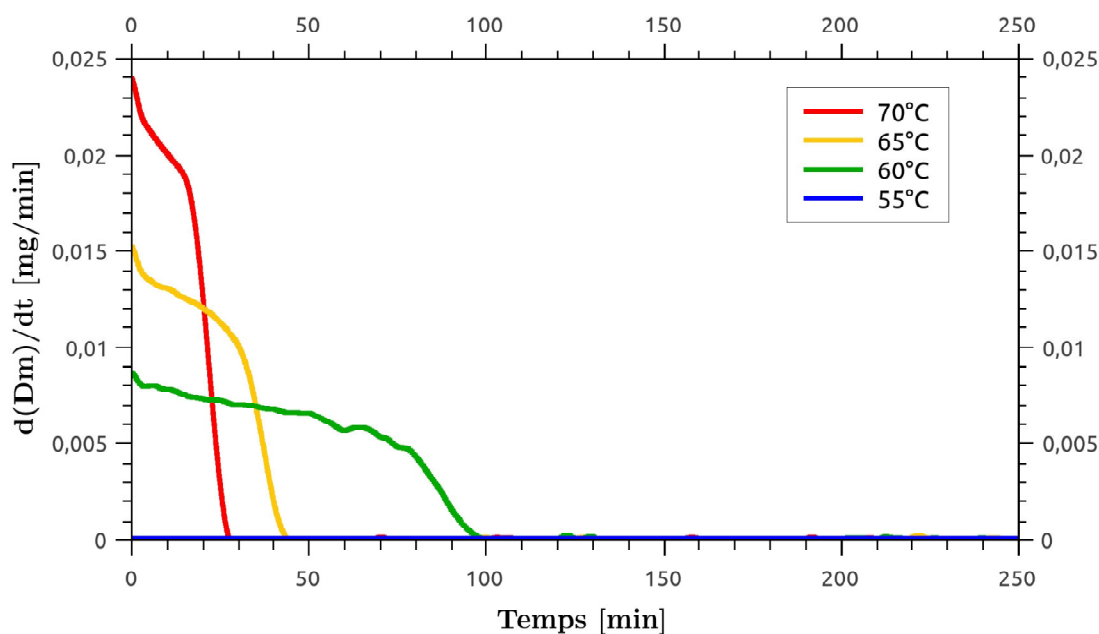


FIGURE 2.27 – Évolution de la vitesse en $[\text{mg}/\text{min}]$ en fonction des différentes températures de déshydratation - Dérivées premières des températures - sur la cinétique de la première réaction de décomposition du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

2.4.1.2 Influence de la pression de vapeur d'eau

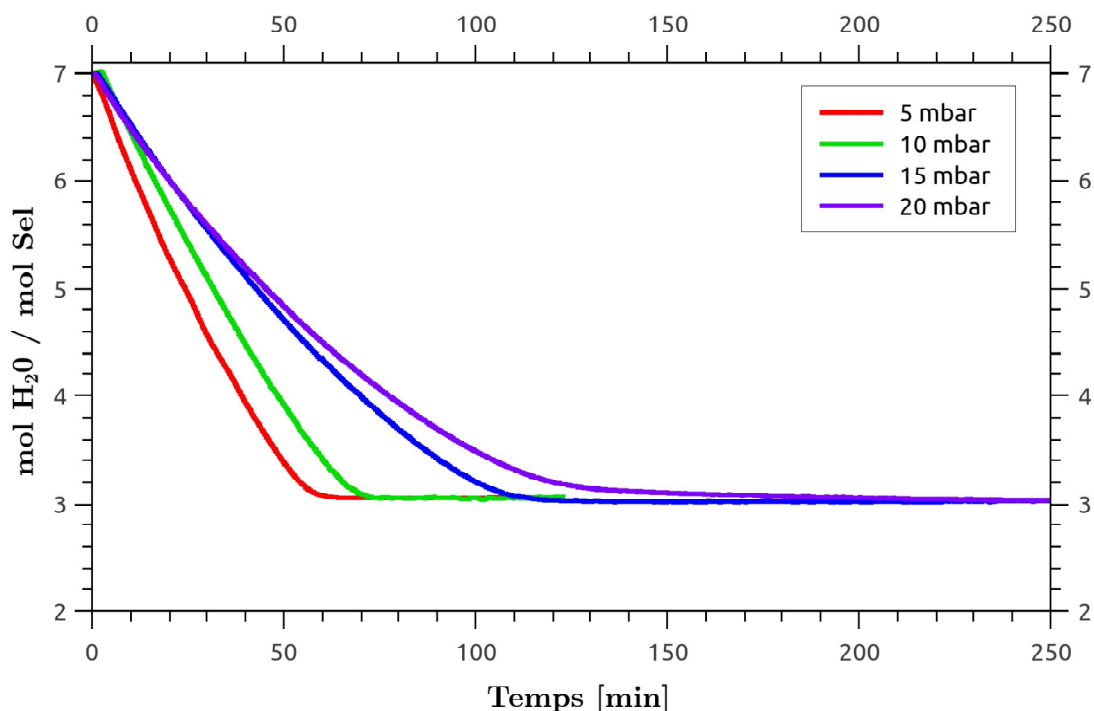


FIGURE 2.28 – Étude de l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la cinétique de la première réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à une température de $60\text{ }^\circ\text{C}$, pour différentes pressions de vapeur d'eau variant de 5 à 20 mbar

Les courbes de perte de masse, exprimées en molécules d'eau perdues par molécule de sel initial pour l'étude de la pression de vapeur d'eau sont présentées en figure 2.28. Pour rappel, ces quatre échantillons ont été déshydratés à $60\text{ }^\circ\text{C}$, seule la pression de vapeur d'eau a été modifiée d'un échantillon à l'autre.

De même, que pour l'étude en température, les quatre échantillons atteignent le même état final, seule la cinétique de réaction diffère. En effet, les échantillons déshydratés dans des conditions plus faibles en pression de vapeur d'eau forment plus rapidement le solide trihydraté recherché. Ainsi, les cinétiques de réaction des échantillons déshydratés à 5 et 10 mbar sont plus rapides que celles des échantillons déshydratés à 15 et 20 mbar. En termes de temps de réaction, il faut compter environ une heure pour une déshydratation à 5 ou 10 mbar, contre plus de deux heures avec des niveaux de pression de vapeur d'eau plus élevés (ici 15 et 20 mbar). Ces résultats s'expliquent par le fait que les écarts à l'équilibre sont différents pour chacun des échantillons. En effet, plus l'écart à l'équilibre est important, plus la réaction de déshydratation sera rapide. Ainsi, les cinétiques des échantillons déshydratés aux températures les plus élevées et pression de vapeur d'eau les plus faibles, sont plus rapides.

2.4.1.3 Étude de la force motrice

Afin d'évaluer lequel des deux paramètres (température ou pression de vapeur d'eau), est le plus influent sur la cinétique de réaction, une étude sur la force motrice a été réalisée. La force motrice peut se définir comme un gradient de potentiel chimique (ou écart à l'équilibre).

Sa valeur tient compte de l'écart à l'équilibre, qu'il soit dû à une variation de la température ou de la pression de vapeur d'eau. Ainsi, la force motrice augmente avec l'écart à l'équilibre. Il existe alors une relation entre la force motrice et la vitesse de réaction qui peut être définie comme ci-après, et où K est un coefficient de proportionnalité :

$$\text{Vitesse de réaction} = -K \cdot F_m \tag{2.3}$$

Pour notre étude, la force motrice de chaque expérience a été calculée en fonction des paramètres T et P_v des conditions expérimentales et des constantes ΔH_r^0 et ΔS_r^0 déterminées suite à l'étude thermodynamique. La force motrice s'exprime par la relation 2.4 [122] :

$$\text{Force motrice} = \ln\left(\frac{P_v}{P_{eq}}\right) = \ln\left(\frac{P_v}{P^0 \cdot \left(\frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}\right)}\right) \tag{2.4}$$

Le temps de réaction nécessaire pour atteindre 90% de la valeur de la perte de masse totale réelle est comparée aux différentes forces motrices calculées pour chaque expérience. La figure 2.29 présente les résultats obtenus. En bleu sont représentés les points concernant l'influence de la pression de vapeur d'eau, tandis que ceux présentant l'influence de la température sont en rouge. La température a une influence plus importante sur la cinétique de réaction pour cette première réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. En déshydratation, modifier la pression de vapeur d'eau des conditions opératoires a un impact moindre sur le temps de réaction nécessaire pour obtenir le solide déshydraté à 90% que la température.

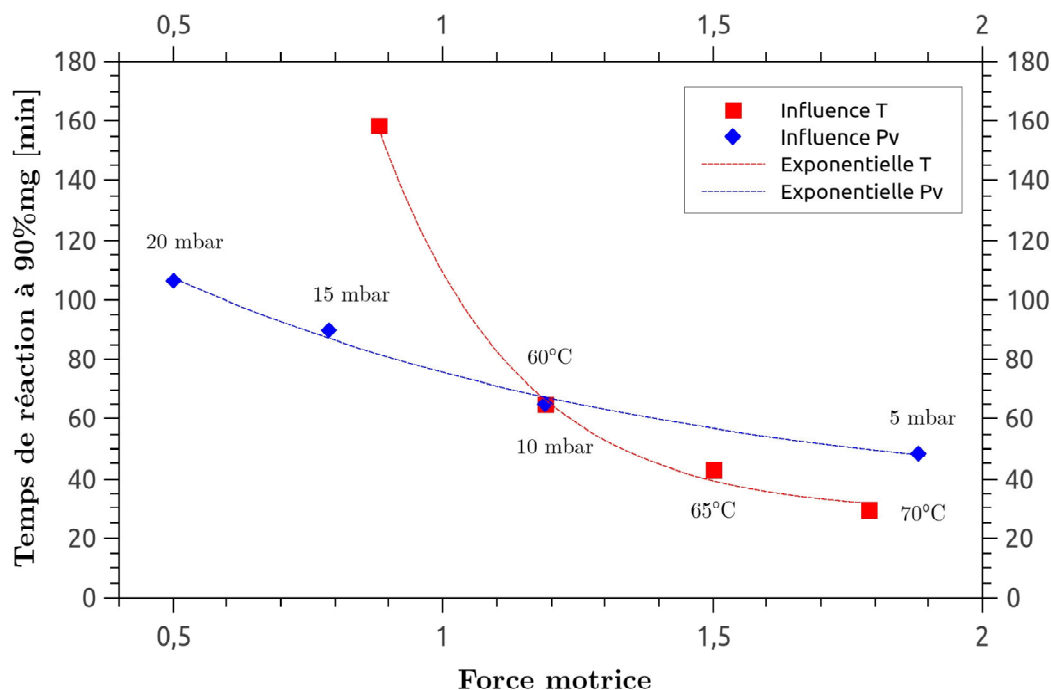
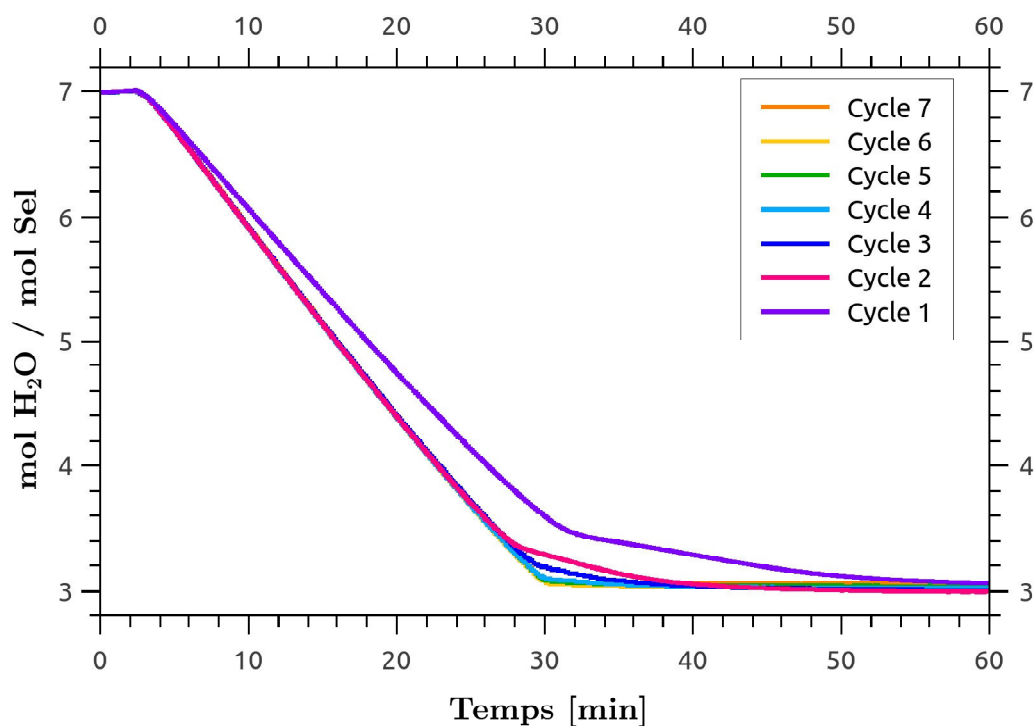


FIGURE 2.29 – Comparaison de la force motrice des réactions de déshydratation, pour les études en température et pression de vapeur d'eau, en fonction du temps de réaction nécessaire pour obtenir 90% de perte de la masse

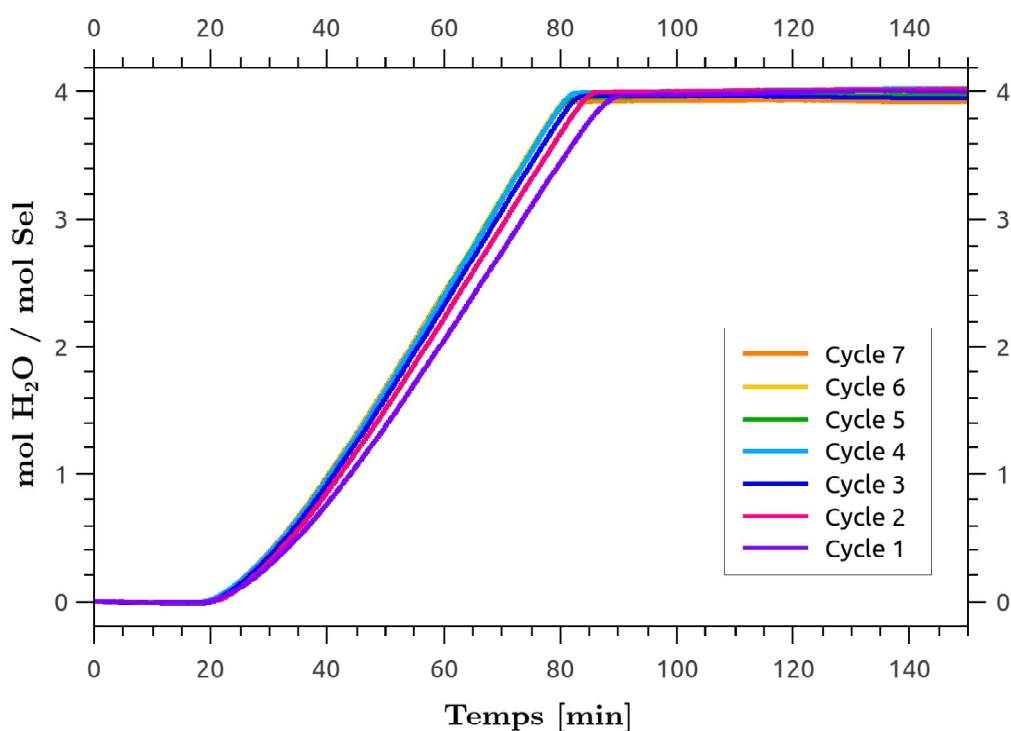
2.4.1.4 Cyclage et reproductibilité

Les courbes de déshydratation et hydratation obtenues lors des sept cycles consécutifs de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sont présentées en figure 2.30. Pour cette première réaction de déshydratation, les résultats semblent prometteurs. La cinétique de réaction de la première déshydratation est légèrement plus faible que les cycles suivants. C'est un effet bien connu des réaction solide/gaz [89]. Il peut s'expliquer par la modification de la structure du milieu réactif lors du/des premier(s) cycle(s) de déshydratation/hydratation, à cause de l'importante augmentation de volume du sel entre l'état déshydraté et hydraté. Cela conduit à une modification des paramètres de transferts de masse et de chaleur au sein du réactif et donc à une modification des cinétiques de réaction.

La première réaction est en effet plus lente que les suivantes. Ceci s'explique par la modification physique de la structure apparente du sel (surface spécifique). Lors du premier cycle de déshydratation, des fissures et craquement se forment sur le sel, qui augmente de fait sa surface spécifique. Ainsi, lors de la seconde déshydratation, la surface apparente du sel sera plus importante, les transferts de masse et de chaleur augmenteront également et la réaction sera alors plus rapide. À la suite du premier cycle, la cinétique de réaction continue d'augmenter légèrement entre le deuxième et troisième cycle, puis à partir du quatrième, les courbes sont confondues les unes avec les autres : le nombre croissant de cycle n'a plus d'influence sur la cinétique de réaction du sel. De même pour le processus d'hydratation, la cinétique des deux premiers cycles est légèrement plus faible, tandis que les courbes des cycles suivants sont confondues. La combinaison des résultats d'hydratation et déshydratation montre la très bonne cyclabilité du chlorure de lanthane. Même après sept cycles consécutifs, le sel ne semble pas perdre en performance. Le même nombre de molécules d'eau désorbé est ré-adsorbé lors de la phase d'hydratation, et ce pour ces sept cycles consécutifs.



(a) Déshydratation



(b) Hydratation

FIGURE 2.30 – Étude de la première réaction de décomposition du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sur sept cycles consécutifs à une pression de vapeur d'eau de 10 mbar et une température de déshydratation de 60°C pour des vitesses de chauffe de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Étude en déshydratation (a), hydratation (b)

2.4.1.5 Conclusion sur l'étude cinétique de la première réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Les études cinétiques de la première réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ montrent des résultats similaires en termes de perte de masse et états finaux. Que ce soit lors des études en température ou pression de vapeur d'eau, tous les échantillons ont atteint l'état trihydraté. Les différentes consignes de température et pression de vapeur d'eau n'ont donc pas d'influence sur l'équilibre final de la réaction, ces paramètres affectent seulement la cinétique de réaction. Les états cristallins du sel sont donc identiques entre deux équilibres thermodynamiques, pour un couple de température et pression donné. **Ce qui confirme l'état monovariant de ce sel, pour au moins sa première réaction de déshydratation.**

Aussi, les résultats de cyclabilité sur la première réaction de décomposition du chlorure de lanthane montrent une bonne cyclabilité du matériau. Les performances du sel ne semblent pas se dégrader au cours des cycles, ce qui est très prometteur pour une application de stockage d'énergie pour le bâtiment.

2.4.2 Étude de la deuxième réaction de décomposition du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Compte tenu des résultats très positifs en termes de performances et cyclabilité du chlorure de lanthane au cours de sa première réaction de décomposition, la deuxième réaction a fait l'objet d'une étude similaire. La deuxième réaction de décomposition du LaCl_3 permet d'obtenir le cristal monohydraté à partir de la forme initiale trihydratée (cf. équation 2.2). De même que pour la première réaction, les influences de la température et pression de vapeur d'eau sur la cinétique de réaction ont été étudiées. Cette étude permettra également de constater ou non le caractère monovariant du sel sur sa deuxième réaction chimique.

2.4.2.1 Influence de la température de déshydratation

Tout comme la première réaction, quatre échantillons de poudre de LaCl_3 ont tout d'abord été déshydratés avec des écarts de température respectifs de 5 °C. Les courbes de déshydratation obtenues sont présentées sur la figure 2.31. Pour cette seconde réaction chimique, la température a également une forte influence sur la cinétique de réaction. À 100 °C, la cinétique est très rapide : à peine 15 minutes suffisent pour atteindre la forme monohydratée du sel. Les cinétiques des températures suivantes (à savoir 105 et 100 °C) sont relativement proches. Tandis que la cinétique de l'échantillon déshydraté à 95 °C est bien plus lente : plus de 2h30 sont nécessaires pour déshydrater le matériau. Compte tenu de l'écart important entre les résultats obtenus à 95 et 100 °C, un essai supplémentaire a été réalisé pour une température de déshydratation de 98 °C. Le résultat de ce dernier est, d'un point de vue cinétique, plus proche de l'expérience menée à 100 °C qu'à 95 °C, ce qui montre d'autant plus la forte influence de la température. Aussi, même avec des conditions de déshydratation différentes, tous les échantillons arrivent au même état final après avoir perdu deux molécules d'eau. Pour cette deuxième réaction, il existe également différents couples de température et pression formant la même structure cristalline.

Ces résultats sont également visibles sur l'étude de la vitesse de déshydratation présentée sur la figure 2.32. L'allure des courbes est monotone décroissante et les vitesses de déshydratation varient de manière non-linéaire avec les températures de déshydratation. La vitesse de déshydratation de l'échantillon déshydraté à 110 °C est bien supérieure aux autres : sa vitesse

est deux fois plus élevée que celle de l'échantillon déshydraté à 105°C et trois à quatre fois supérieure aux suivantes. De même, malgré le faible écart de température entre les deux derniers échantillons, la vitesse de déshydratation de l'échantillon déshydraté à 98°C est quasiment deux fois plus importante que celui déshydraté à 55°C .

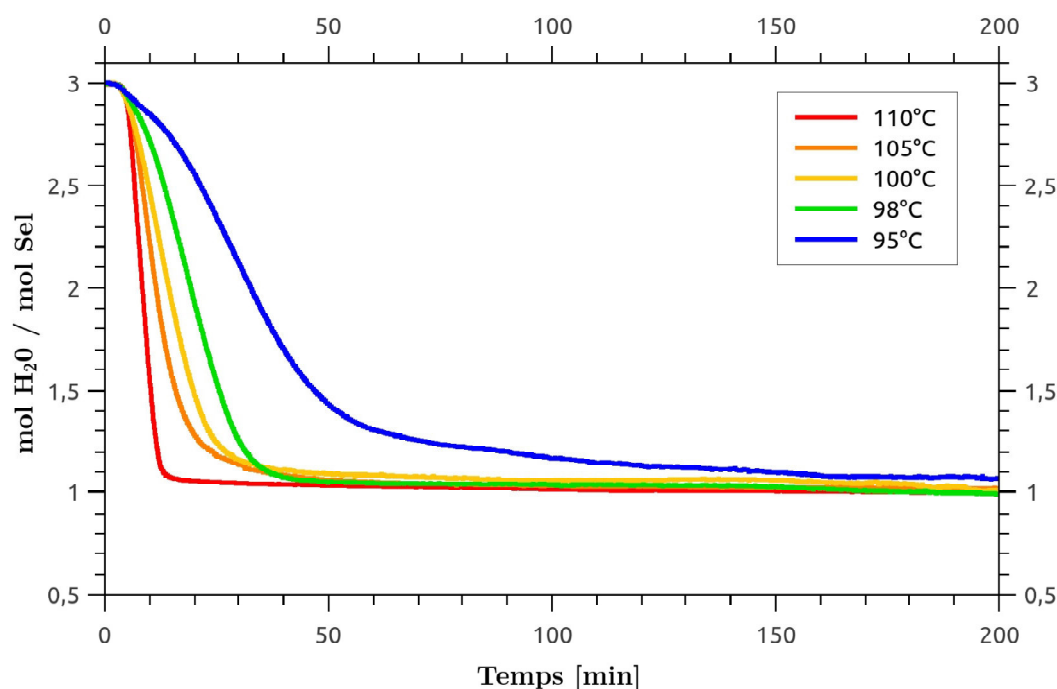


FIGURE 2.31 – Étude de l'influence de la température de déshydratation sur la cinétique de la deuxième réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pour des conditions isothermes-isobares (10 mbar)

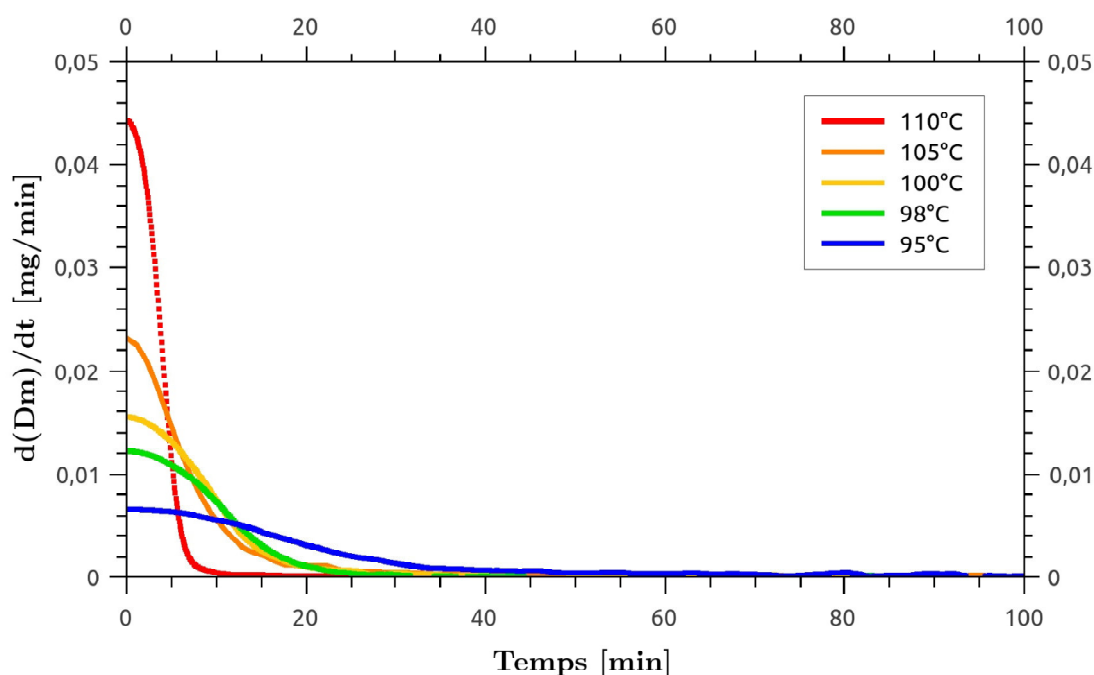


FIGURE 2.32 – Évolution des vitesses de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pour obtenir la structure cristalline monohydratée du sel

2.4.2.2 Influence de la pression de vapeur d'eau

De même que précédemment, quatre pressions de vapeur d'eau ont été étudiées. Les courbes de perte de masse, exprimées en molécules d'eau perdues et présentées sur la figure 2.33 montrent une convergence des résultats. Le caractère monovariant du sel peut de nouveau être confirmé. Les deux essais menés à 5 et 10 mbar présentent des cinétiques de réaction relativement proches, tandis que celle-ci augmente ensuite de manière plus rapide avec l'augmentation de la pression de vapeur d'eau. Les temps de réaction sont d'une trentaine de minutes pour les deux premiers essais, contre 50 et plus de 200 minutes pour les suivants.

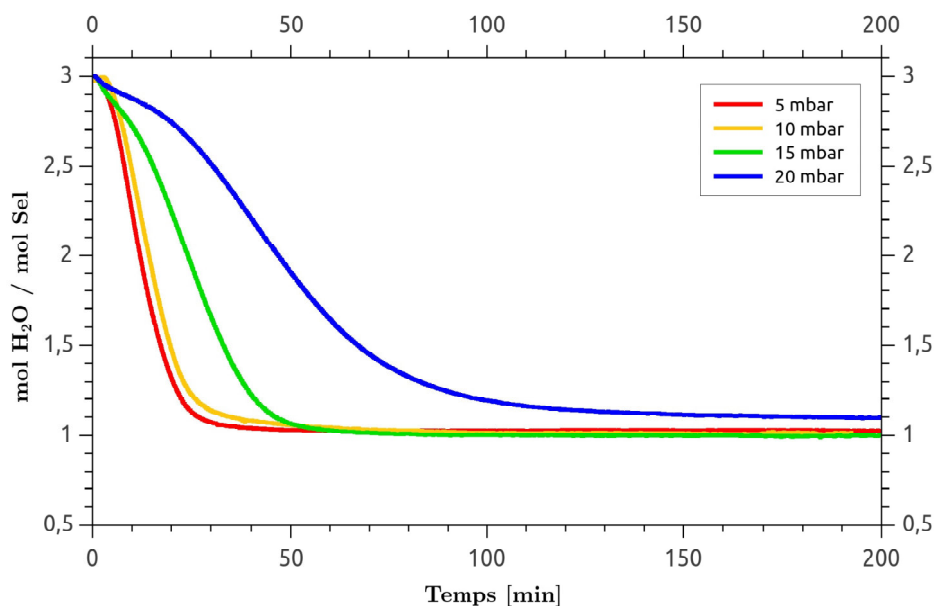


FIGURE 2.33 – Influence de la pression de vapeur d'eau sur la cinétique de la deuxième réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Essais menés sous des conditions isothermes-isobares, pour une température de déshydratation fixée à 100°C et une pression de vapeur d'eau de 5, 10, 15 ou 20 mbar respectivement, suivant le cas étudié

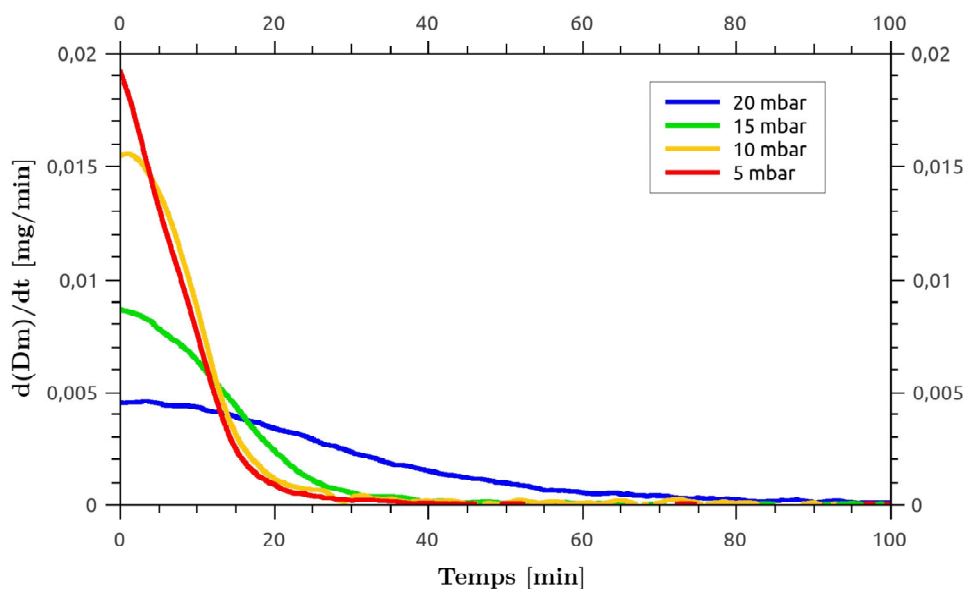


FIGURE 2.34 – Évolution de la vitesse de déshydratation pour quatre échantillons de poudre de $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, étudiés à des pressions de vapeur d'eau de 5, 10, 15 ou 20 mbar

L'étude des vitesses présentée sur la figure 2.34 confirme ces résultats. La vitesse de déshydratation de l'échantillon testé sous une pression de vapeur d'eau de 20 mbar est quasiment nulle tandis que celles des deux premiers échantillons sont plus de trois fois plus élevées.

2.4.2.3 Étude de la force motrice

Similairement à l'étude de la première réaction chimique, la force motrice de chaque échantillon a été calculée conformément à l'équation 2.4 en fonction des conditions de pression et température fixées initialement. Le graphique 2.35 donne les différents points obtenus pour les études en pression de vapeur d'eau (en bleu) et température (en rouge) du temps de réaction nécessaire pour obtenir 90% de déshydratation du solide $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la force motrice calculée.

De même que précédemment, la température a un impact plus important sur la déshydratation du matériau. Pour une même force motrice, c'est-à-dire un même écart à l'équilibre, la durée de déshydratation de deux échantillons étudiés dans des conditions initiales de température et de pression de vapeur d'eau différentes, ne sera pas identique. Ainsi, pour déshydrater un échantillon de chlorure de lanthane, il est plus efficace d'augmenter sa température que de diminuer sa pression de vapeur d'eau.

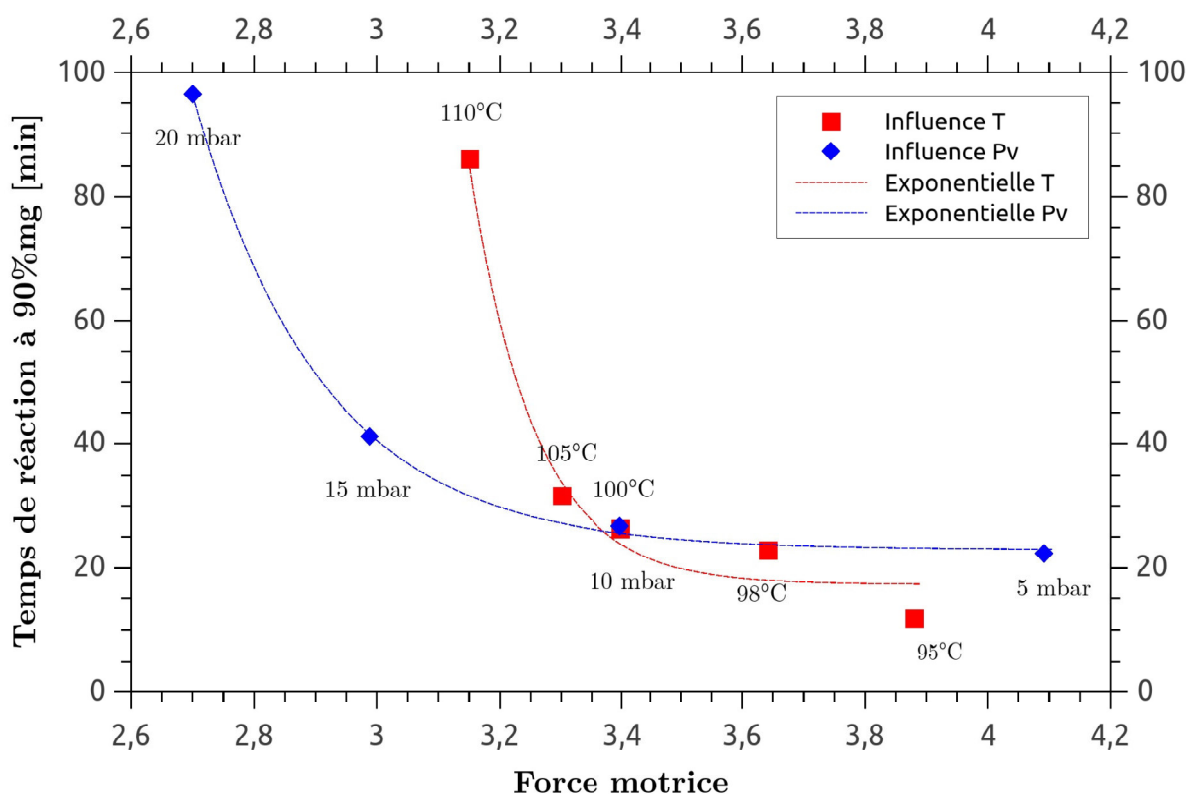


FIGURE 2.35 – Étude du temps nécessaire pour obtenir 90% de déshydratation du solide $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la force motrice calculée. Comparaison de l'influence de la température et de la pression de vapeur d'eau

2.4.2.4 Conclusion sur l'étude cinétique de la deuxième réaction de déshydratation du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

L'étude en déshydratation de la deuxième réaction du $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a montré des résultats similaires à ceux obtenus lors de la première étude cinétique. Les études de l'influence de la température et pression de vapeur d'eau ont montré des résultats convergents pour tous les échantillons avec le même nombre de molécules d'eau désorbées pour chaque échantillon. Ces résultats sont également en accord avec les études thermodynamiques traduisant la perte de deux molécules d'eau lors du passage du deuxième équilibre. Grâce à ces divers résultats, le caractère monovariant du chlorure de lanthane peut être confirmé et validé.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, deux études de caractérisation thermique par analyse thermogravimétrique (ATG-DSC) ont été détaillées et réalisées. La première a visé à comprendre le comportement thermodynamique du matériau en **redéfinissant notamment ses états d'équilibres**. Deux campagnes expérimentales ont été menées, l'une ayant permis de caractériser le processus de déshydratation et l'autre celui de l'hydratation. Pour ce faire, plusieurs essais ont été menés à différentes températures et pressions de vapeur d'eau. Une méthode de détermination graphique des températures de déclenchement, combinant la courbe thermogravimétrique de perte de masse et celle du flux de chaleur a été mise au point. L'étude concernant la vitesse de balayage a permis de qualifier l'impact non négligeable de la vitesse de déshydratation sur la température de déclenchement de chaque réaction chimique. Ainsi, la notion de température d'équilibre prise pour une vitesse de déshydratation de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ a été détaillée. Enfin, les équilibres thermodynamiques ont été tracés en fonction des températures de déclenchement obtenues, ainsi que des enthalpies et entropies trouvées.

Néanmoins, les résultats obtenus en hydratation et déshydratation ne sont pas convergents. Tout d'abord, **les premiers résultats obtenus en hydratation tendent à montrer que les étapes d'hydratation et déshydratation ne sont pas identiques** pour le LaCl_3 . Dans les deux cas, trois réactions chimiques (paliers réactionnels) sont visibles, mais les états cristallins qui semblent être formés, au cours de chacune des réactions, ne sont pas les mêmes. La déshydratation permet le passage de l'état heptahydraté ($\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) à l'état anhydre (LaCl_3) via la formation du solide trihydraté, puis monohydraté. Tandis, qu'en hydratation, ce dernier n'est pas visible. L'hydratation du matériau permet la formation d'un solide dihydraté d'abord, puis trihydraté avant d'obtenir l'état heptahydraté initial. Les états d'équilibres ne sont ainsi pas identiques pour ces deux dernières réactions. De plus, il existe une hystérésis entre les équilibres d'hydratation et de déshydratation. Pour la réaction commune aux deux processus (celle permettant le passage de la forme heptahydratée à trihydratée et inversement), les températures de déclenchement ne sont pas identiques. Les courbes d'équilibres finales obtenues présentent ainsi un décalage en température. Ces résultats thermodynamiques, et en particulier les enthalpies de réactions seront utilisés pour les calculs de puissance de réaction dans les chapitre 4 et 5.

La deuxième étude de caractérisation thermique du chlorure de lanthane a permis l'étude des cinétiques de réactions des deux premières réactions de déshydratation du matériau. Des protocoles expérimentaux ont été identifiés afin d'évaluer l'influence de divers paramètres. Tout d'abord, une étude concernant la masse initiale et géométrie optimale de mise en œuvre du sel a été réalisée sur la première réaction chimique. Les résultats ont montrés que des échantillons de masse comprise entre 2,5 et 3,5 mg de poudre broyée de $\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ étaient à préférer. Ces paramètres initiaux permettent un compromis idéal entre clarté des résultats et temps de réaction. Ensuite, des études de l'influence de la température et pression de vapeur d'eau ont été réalisées sur les deux premières réactions chimiques. Les résultats obtenus se sont montrés prometteurs d'un point de vu cyclage du sel et les différentes pertes de masse étaient en accord avec les résultats obtenus dans la littérature. Le caractère monovariant et tri-réactionnel de ce sel est ainsi mis en évidence, de même qu'une influence plus significative de la température par rapport à la pression de vapeur d'eau sur la cinétique de déshydratation du LaCl_3 . La cinétique de la dernière réaction n'a pas été étudiée par manque de temps.

Caractérisation du matériau à l'échelle macroscopique – Fabrication des composites et description du banc expérimental

Si l'univers était rempli de sel, il serait universel.

Gaëtan Faucher

Après la réalisation d'études de caractérisation thermique du LaCl_3 à l'échelle des cristaux, il est important d'étudier ce matériau réactif à plus grande échelle afin d'évaluer ses performances d'un point de vue macroscopique. L'objectif est également de pouvoir valider ou non les résultats préliminaires obtenus dans la littérature [110] et ainsi conclure sur sa place de matériau prometteur pour le stockage de chaleur dans un contexte bâtiment, en comparaison des autres matériaux réactifs identifiés .

Un réacteur thermochimique a ainsi été conçu et fabriqué au laboratoire CETHIL afin d'étudier les transferts de masse et de chaleur au sein de ce matériau réactif dans des conditions similaires aux applications bâtiment, et ce pour diverses mises en œuvres : lit de sel ou matériaux composites (matrices poreuses imprégnées de sel réactif).

L'objectif de ce chapitre est de présenter le dimensionnement et montage de ce prototype de stockage de chaleur. Les premiers essais de fabrication des matériaux composites ont permis de mettre au point le protocole expérimental le plus approprié afin d'imprégner un maximum de sel dans ces matériaux hôtes. De plus, afin de dimensionner le banc expérimental final, différentes études préliminaires ont été réalisées pour évaluer entre autres les gammes de débit nécessaires au bon déroulement des réactions chimiques. Des informations concernant les composants du banc (tels que les capteurs et différents systèmes de contrôle) sont détaillés ci-après.

Sommaire

3.1	Étude des matériaux hôtes	115
3.1.1	Matrices poreuses en céramique issues du laboratoire MATEIS	115
3.1.1.1	Intérêts du matériau choisi : la céramique	115
3.1.1.2	Design de la matrice	115
3.1.1.3	Études au microscope optique	119
3.1.2	Mousse d'alumine commerciale	120
3.1.3	Mousse polyuréthane commerciale	120
3.2	Élaboration des matériaux composites : {matériau hôte + sel réactif}	121
3.2.1	Matériaux composites à base de céramique	121
3.2.1.1	Influence de la porosité initiale de la matrice céramique :	122
3.2.1.2	Influence du temps d'imprégnation :	123
3.2.1.3	Influence du nombre d'imprégnations successives :	124
3.2.1.4	Influence de la nature de l'hydrate de sel :	125
3.2.1.5	Conclusions sur les paramètres influant le taux d'imprégnation des matrices céramiques :	126
3.2.1.6	Étude de l'imprégnation au microscope optique	127
3.2.2	Matériaux composites à base de mousse d'alumine	127
3.2.3	Matériaux composites à base de mousse polyuréthane	128
3.2.3.1	Tests d'imprégnation	128
3.2.3.2	Étude de l'imprégnation au microscope optique	130
3.3	Description du banc expérimental	132
3.3.1	Systèmes de chauffage : cordons chauffants	135
3.3.2	Système d'humidification	135
3.3.3	Le réacteur thermochimique : conception et design	136
3.4	Capteurs, contrôle et acquisition	137
3.4.1	Contrôle et mesure de la température et hygrométrie du gaz	137
3.4.2	Pression différentielle et évaluation de la perte de charge aux bornes de l'échantillon	139
3.4.3	Incertitudes de mesures	140
3.4.4	Contrôle et Acquisition / Diagramme de l'instrumentation / schéma du labview©	140
3.5	Conclusion	142

3.1 Étude des matériaux hôtes

Dans le but d'augmenter les transferts de masse et de chaleur au sein des matériaux réactifs, l'utilisation de matrices non-actives (c'est-à-dire qui ne participent pas aux transferts de masse et de chaleur) a été investiguée. Ces matrices ont pour fonction de séparer physiquement les cristaux de sel les uns des autres et éviter ainsi le phénomène d'agglomération. Ce phénomène principalement visible lors de l'hydratation d'un lit de sel réactif est le résultat de réactions parasites engendrées entre les cristaux de sel et les molécules d'eau. En effet, la formation d'hydrates sur les couches superficielles des cristaux limite voire empêche toute hydratation, et donc tout transfert de chaleur. Des matériaux composites ont alors été fabriqués à partir de matrices poreuses imprégnées de sel réactif et leurs performances seront étudiées suivant différents critères, dans le chapitre suivant. Dans cette thèse, trois matériaux hôtes ont été étudiés. D'une part, une matrice poreuse en céramique (zircone) pensée, élaborée et conçue au laboratoire de recherche MATEIS, et d'autre part, deux mousses directement issues du commerce : une mousse polyuréthane et une mousse d'alumine (céramique). Ces matériaux étant peu ou pas étudiés dans la littérature, il semblait intéressant de le faire.

3.1.1 Matrices poreuses en céramique issues du laboratoire MATEIS

3.1.1.1 Intérêts du matériau choisi : la céramique

La céramique a été choisie comme premier matériau hôte pour ses propriétés thermiques. C'est également un matériau dit « neutre » ou « non-actif » aux réactions chimiques. Deux céramiques ont été investiguées par le laboratoire MATEIS : la zircone et l'alumine [123]. La zircone s'est rapidement montrée plus prometteuse de par son taux de porosité (sans ajout de porogènes) légèrement supérieur : 16% pour la zircone contre 13% pour l'alumine, et ce pour une taille de canaux identiques de $0,1 \mu\text{m}$; mais surtout de par son influence sur la recristallisation des sels lors du processus de déshydratation. La recristallisation est de type « grains de sel isolés » pour la zircone, tandis qu'elle est plutôt du type « couche de sel accrochée » pour l'alumine. L'évacuation de l'eau semble alors être différente sur ces deux composés et la zircone apparaît de fait plus propice à une recristallisation des sels sans agglomération. Compte tenu de ces résultats, la céramique de zircone a finalement été choisie comme matériau hôte. La fabrication de ces matrices céramiques a fait l'objet d'une thèse dans le cadre du projet ANR DECARTH.

3.1.1.2 Design de la matrice

Les matrices céramiques utilisées dans cette étude ont été fabriquées par impression 3D au laboratoire MATEIS. Plus précisément, elles ont été imprimées par robocasting : une technique qui consiste en la micro-extrusion d'une pâte dans les trois directions de l'espace. Tout d'abord, la pâte céramique a été formulée à l'aide d'un hydrogel pour garantir une bonne imprimabilité. Sa formulation complète sera détaillée par la suite. Une fois fabriquée, elle a été imprimée avec un design d'échafaudage. Chaque filament de pâte est déposé selon un diamètre de $400 \mu\text{m}$. Afin de garantir une certaine reproductibilité de fabrication des échantillons, les conditions de température et d'humidité ont été fixées à 25°C et 98% d'humidité relative lors du processus d'impression. Une fois imprimés, les échantillons sont séchés à 60°C sous une humidité relative de 30%. Une étape de déliantage est ensuite réalisée en augmentant la température jusqu'à

600 °C afin d'éliminer les amidons et ainsi obtenir les macro-porosités. Enfin, les pièces finales sont obtenues par une étape de frittage partiel où la température est portée à 1250 °C afin d'éliminer toute porosité résiduelle. La Figure 3.1 montre la fabrication par impression 3D ainsi que le matériau composite final.

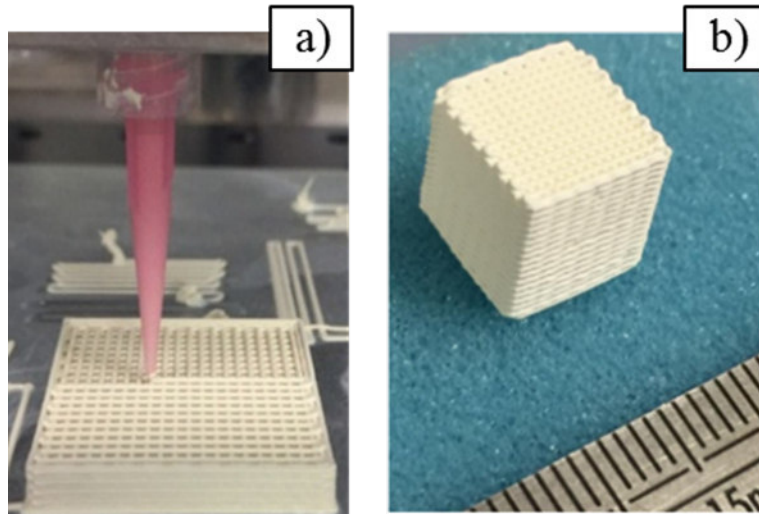


FIGURE 3.1 – Matrice poreuse céramique : a) Impression 3D ; b) matrice poreuse de 2 cm³ [123]

La porosité d'un matériau est défini par la taille et la géométrie des pores, leurs interconnexions et leurs accessibilités. Ainsi, la matrice céramique étudiée a été conçue de manière à présenter une porosité dite multi-échelle, allant de la macro à la nano-porosité. Les macro-pores sont issus directement de la géométrie de la matrice et du schéma d'impression choisi (de type échafaudage). Ils sont constitués par l'espace laissé entre les filaments imprimés et sont visibles à l'œil nu (agencement perpendiculaire des filaments). Les espaces entre les filaments sont appelés « canaux ». Et ce sont ces canaux qui devraient permettre au gaz humide de circuler dans la matrice afin de faire réagir la totalité des cristaux de sels, sans les voir se coller les uns autres (le phénomène d'agglomération). La Figure 3.2 donne une représentation schématique de la macro-structure de la matrice poreuse en céramique ainsi qu'une matrice vide (c'est-à-dire non-imprégnée) photographiée au microscope numérique.

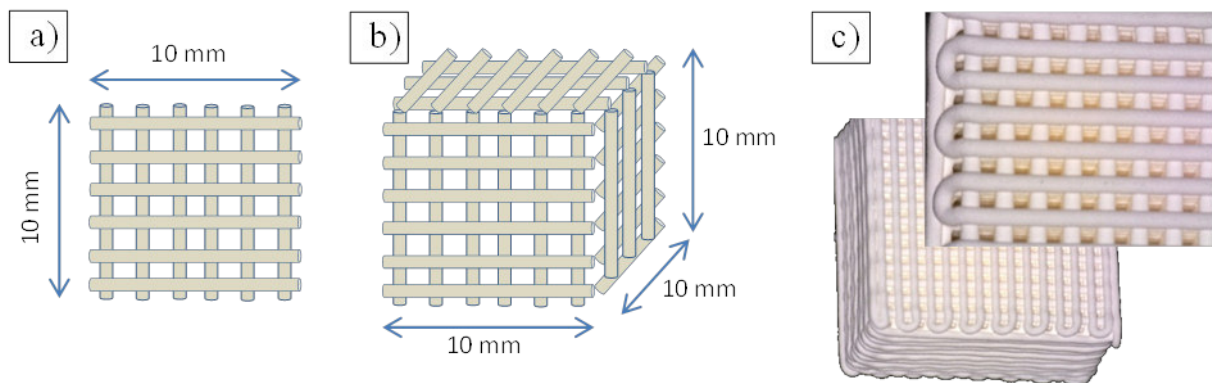


FIGURE 3.2 – Représentation schématique de la macro-structure de la matrice céramique : design 2D (a), Désigne 3D (b) et photo microscope numérique (Dinolite AM75115MTF) de la matrice céramique

Les micros et nanopores sont formés chimiquement via l'ajout plus ou moins important de porogènes. Ces porogènes, ajoutés en différentes quantités dans les préparations de pâte de céramique, réagissent avec le milieu et engendrent des pores (trous) de différentes tailles. Différents porogènes et mélanges de porogènes ont été testés par le laboratoire MATEIS : des billes de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), puis différents amidons de blé, de riz ou encore de patate. La Figure 3.3 réalisée par le laboratoire MATEIS présente de manière schématique et très visuelle la formulation de la pâte céramique qui sera ensuite introduite dans la seringue d'ingestion pour l'impression 3D. Différentes formulations de pâte ont été réalisées afin de quantifier, en termes de diamètre de pores formés, l'ajout de différents porogènes (amidons). Pour toutes les formulations, l'hydrogel représentait 64% en proportion de la pâte, les 36% restant variables selon les essais. Une première pâte formulée sans ajout de porogène contenait ainsi 36% de zircone pure, tandis que dans les autres cas, la zircone était représentée à seulement 16%. Le reste était de l'amidon : blé, blé + riz et patate + riz.

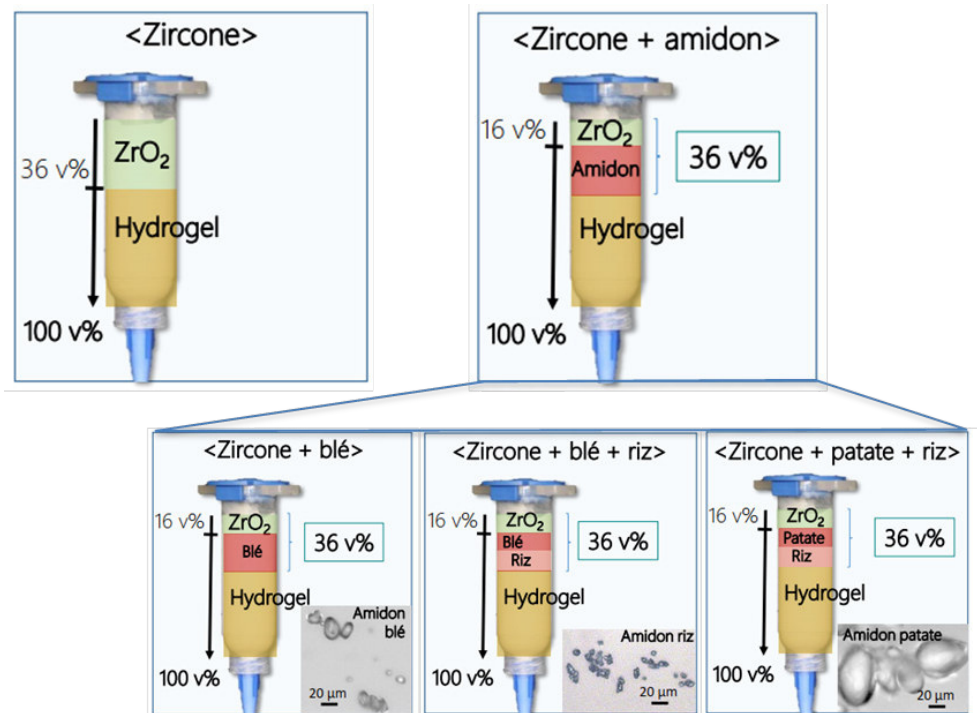


FIGURE 3.3 – Formulation de la pâte et ajout de porogène [123]

La Figure 3.4 présente la porosité totale obtenue par la matrice céramique en fonction du type de pâte formulée. Les résultats montrent une nette augmentation de la porosité avec l'ajout d'amidon : la matrice dépourvue d'amidon présente une porosité effective de seulement 31%, contre environ 89% pour les matrices céramiques fabriquées avec ajout d'amidon. Néanmoins, même si le type de porogène ajouté (blé, riz ou patate), ne semble pas avoir une influence significative sur la porosité finale de l'échantillon, il peut être constaté que la taille des pores obtenue varie avec le type d'amidon ajouté. En effet, l'échelle de mesure positionnée en haut de la Figure 3.4 montre que la taille des pores (et donc la surface d'accroche potentielle du sel) varie de 1,5 à 70 μm en fonction du type d'amidon choisi dans la formulation. À cette échelle, on parle alors de micro-pores.

La nano-structure constituée de nano-pores, est principalement obtenue lors de la dernière étape de fabrication des matrices : le frittage partiel. C'est en effet, à très haute température ($\sim 1250^\circ\text{C}$) que se forment les nano-fissures qui dessineront ainsi la nano-structure de cette

matrice dite à multi-porosités. Il est à noter que les nano-pores peuvent être mesurés entre 50 et 500 μm .

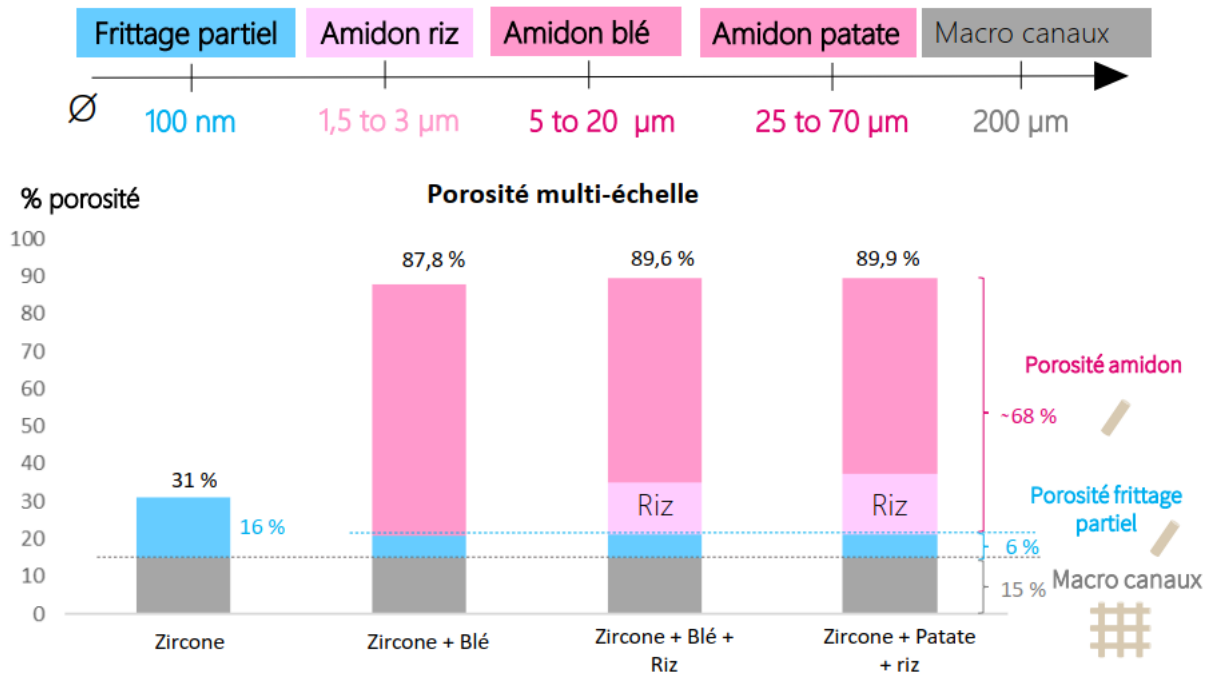


FIGURE 3.4 – Échelle des diamètres des pores obtenus en fonction du type du porogène [123]

Pour résumer, la Figure 3.5 représente de manière schématique la porosité multi-échelle des matrices poreuses en céramique fabriquées par le laboratoire des matériaux partenaire MATEIS.

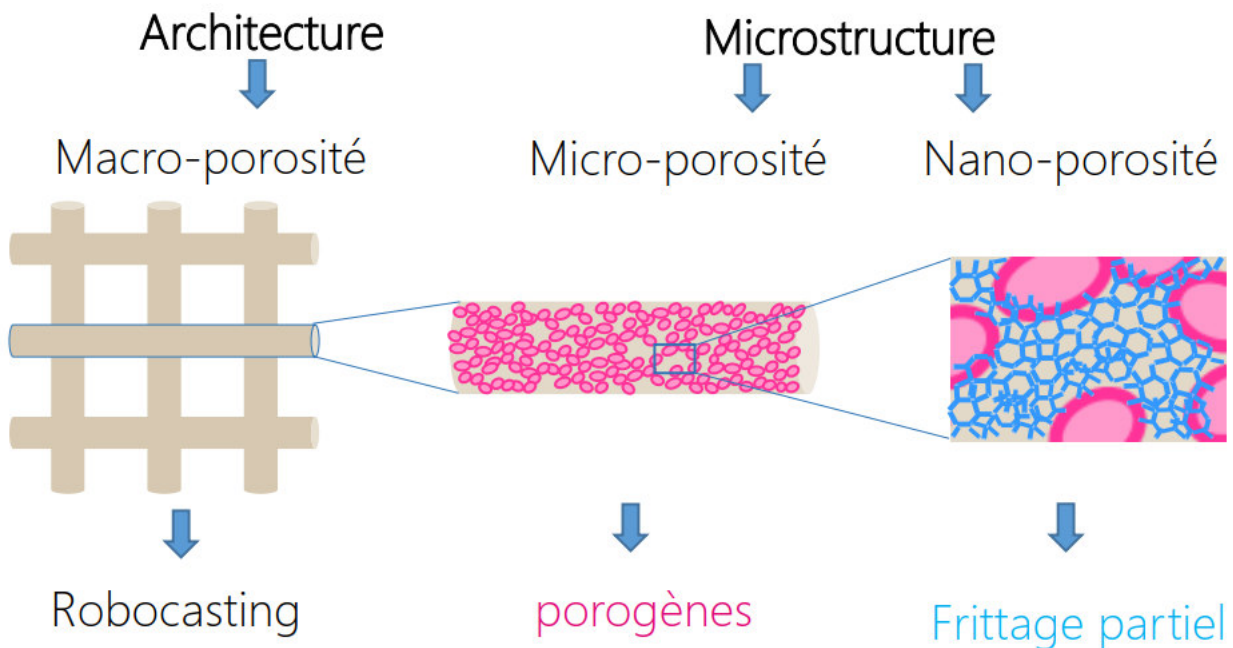


FIGURE 3.5 – Élaboration des pâtes de zircone de céramique : comparaison de différents porogènes [123]

3.1.1.3 Études au microscope optique

Ces porosités, et en particuliers les macros et micro-porosités ont été observées au microscope optique au laboratoire CETHIL. Les clichés suivants ont été obtenus sur une matrice non imprégnée, c'est-à-dire dépourvue de sel. Les matrices imprégnées seront étudiées par la suite.

La Figure 3.6 présente une partie de la matrice céramique étudiée sous un grossissement de 5. L'observation de la partie supérieure (surface) de la matrice permet de voir très clairement les macro-porosités formées par les filaments de pâtes de zircon + amidon empilés les uns sur les autres perpendiculairement. Il est également possible de deviner la micro-porosité de la matrice avec ce même grossissement. Tous les filaments sont de taille quasi identique (290 μm). La Figure 3.7 présente cette même partie de matrice, mais avec un grossissement supérieur (G10) qui permet ainsi d'en distinguer plus nettement la micro-structure.

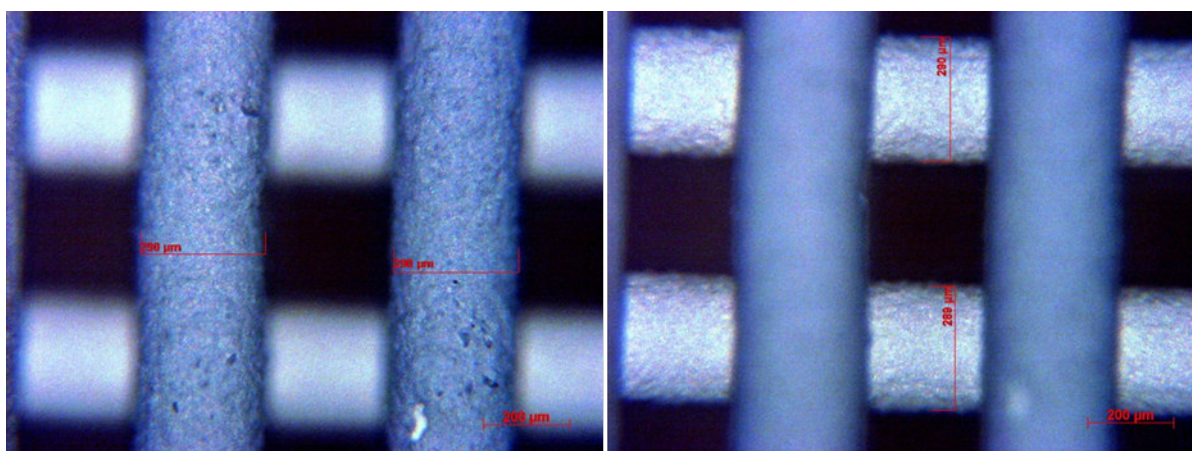


FIGURE 3.6 – Étude des filaments de céramique d'une matrice vide au microscope optique avec un grossissement x5

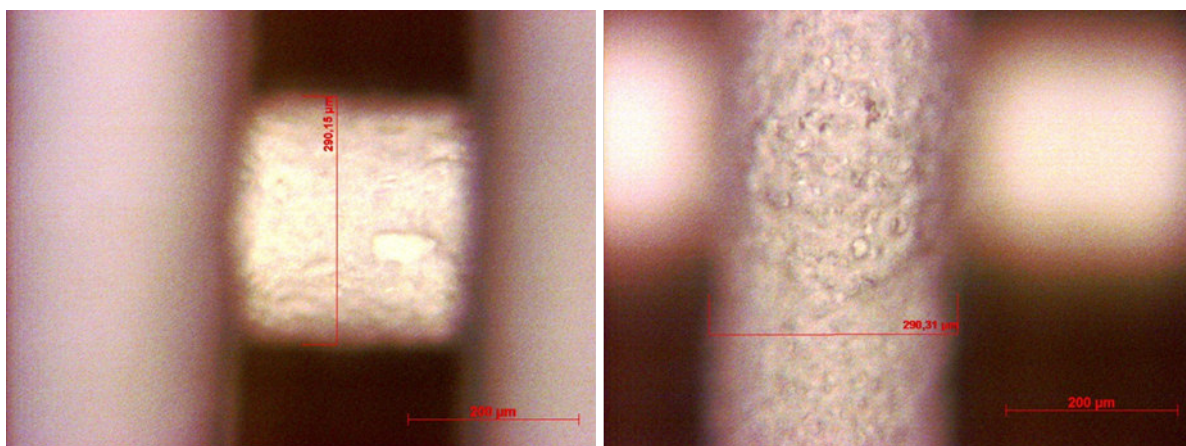


FIGURE 3.7 – Étude des filaments de céramique d'une matrice vide au microscope optique avec un grossissement x10

L'espace entre deux filaments de pâte de céramique est visible sur les clichés de la figure 3.8 obtenus avec un grossissement de 10 au microscope optique. L'espace entre deux filaments varie entre 440 μm et 480 μm . La porosité des filaments est également bien identifiable sur ces images.

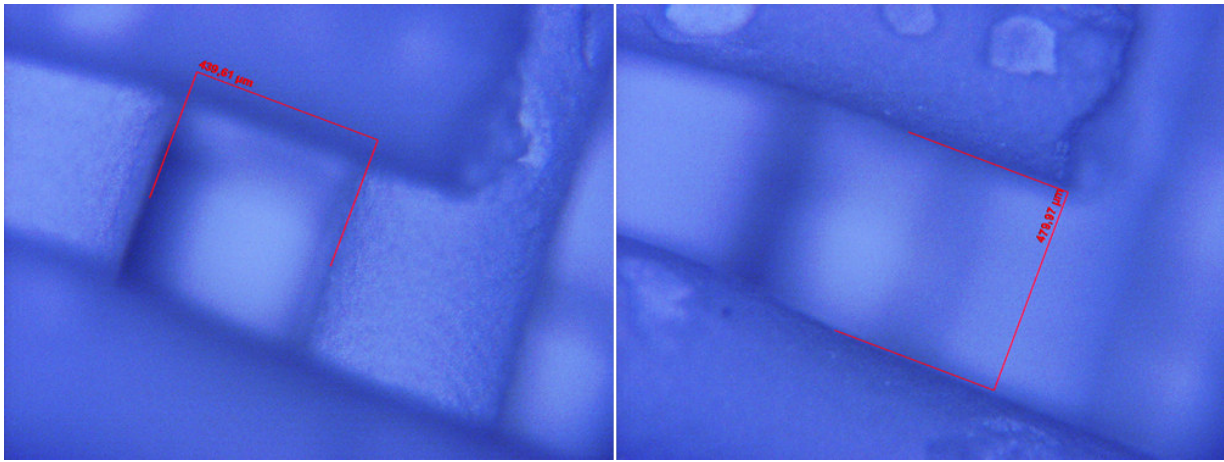


FIGURE 3.8 – Étude des espaces vides entre les filaments de céramique d'une matrice non imprégnée au microscope optique avec un grossissement x10

3.1.2 Mousse d'alumine commerciale

L'alumine étant un matériau de la famille des céramiques, il semblait intéressant de l'utiliser et de comparer ses performances aux matrices en céramique. Contrairement à la zircone de céramique étudiée précédemment, formulée au laboratoire MATEIS, les mousses d'alumine étudiées ici sont issues directement du commerce et n'ont subi aucun traitement spécifique avant leur utilisation en tant que matériau hôte [124]. Les mousses admettent une porosité de 86% avec une architecture constituée de 26 pores par centimètre.

L'alumine est un matériau abondant et virtuellement inépuisable. Ainsi, développer un système de stockage de chaleur à partir de ce matériau est en cohérence avec l'objectif du projet de valorisation des énergies renouvelables. De plus, sa géométrie alvéolaire devrait permettre une bonne accroche et une bonne séparation des cristaux de sels réactifs imprégnés.

3.1.3 Mousse polyuréthane commerciale

La mousse polyuréthane étudiée en tant que nouveau matériau hôte admet une densité de $25 \pm 10\% \text{ kg.m}^{-3}$. Cette mousse n'a fait l'objet d'aucun pré-test ou éventuelle recherche de design. Ici, c'est la simplicité du matériau en termes d'approvisionnement, d'utilisation mais aussi de mise en œuvre qui a conduit à son utilisation. Il sera ainsi intéressant de comparer d'un point de vue expérimental un matériau très « travaillé » et conçu intégralement pour notre application (les matrices céramiques), avec un matériau du commerce et usuel. De même que ce qui était recherché avec la céramique (à savoir un matériau neutre et non-actif), les propriétés hydrophobes du polyuréthane permettent une utilisation sans crainte au niveau du matériau en lui-même ou de sa structure (en termes de tenue mécanique ou de détérioration au cours des cycles par exemple) puisque il n'aura aucune interaction avec l'eau, ce qui permet de garantir un colmatage exclusif des pores de la mousse par le sel. Similairement à la mousse d'alumine commerciale, la mousse est constituée de filaments dont la géométrie est de type alvéolaire également. Il sera ainsi intéressant de comparer les deux mousses, d'un point de vue imprégnation des cristaux de sel mais également maintien du matériau en cyclage.

3.2 Élaboration des matériaux composites : {matériau hôte + sel réactif}

3.2.1 Matériaux composites à base de céramique

Une campagne expérimentale a été menée afin d'élaborer le matériau composite final, constitué d'une matrice céramique imprégnée d'hydrates de sel. L'objectif était de mettre au point un protocole d'imprégnation simple, rapide et efficace à mettre en pratique, et ainsi d'anticiper l'intensification de l'élaboration des composites, qui viendrait de fait, avec la mise en œuvre du banc expérimental. Le protocole optimal doit permettre l'imprégnation d'un maximum de sel dans les plus brefs délais et sans détériorer le matériau hôte. Pour cela, plusieurs conditions d'imprégnation, comme le temps ou encore le nombre d'imprégnations successives ont été testées. Des essais de faisabilité et de résistance des matrices imprégnées ont également été réalisés afin de définir la meilleure conception composite. Il est à noter que ces tests ont été réalisés uniquement sur des matrices poreuses en céramique. Les résultats ont ensuite été extrapolés aux mousses.

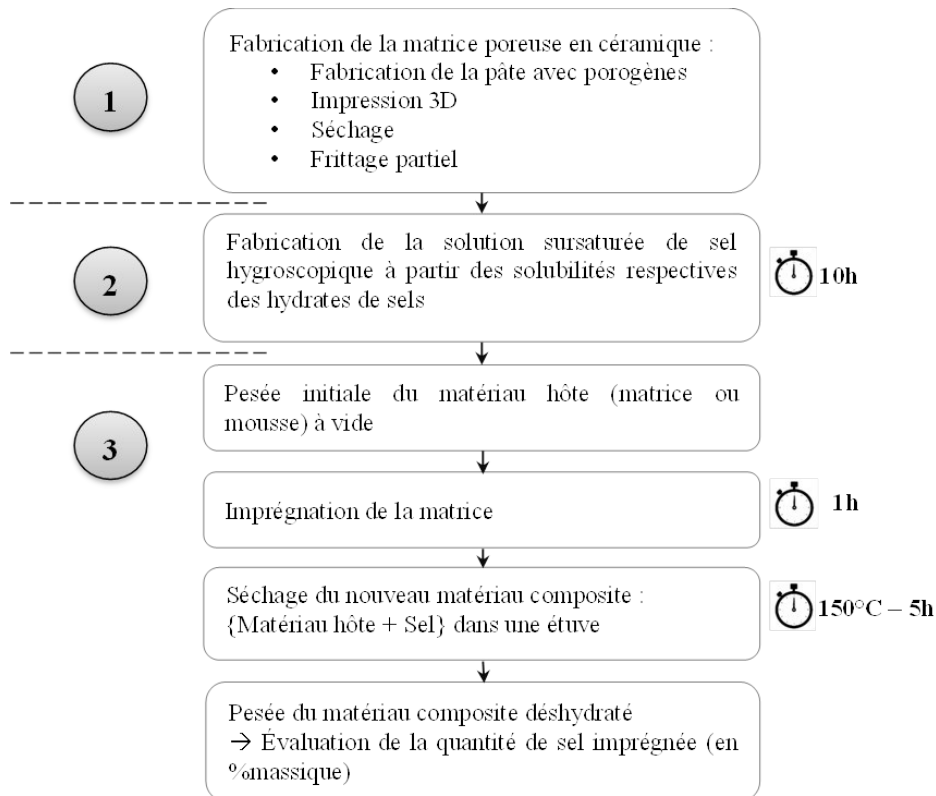


FIGURE 3.9 – Protocole final de fabrication du matériau composite matrice + sel

Pour fabriquer un matériau composite, trois étapes sont nécessaires. La première est la fabrication du matériau hôte (dans le cas d'un matériau composite fabriqué avec les matrices céramiques imprimées en 3D au laboratoire MATEIS). La deuxième est la préparation de la solution sursaturée de sel tandis que la troisième et dernière étape est l'imprégnation des cristaux de sel dans la matrice. La Figure 3.9 présente le protocole permettant la fabrication des matériaux composites. Les solutions sursaturées de sels sont préparées à base d'eau distillée et nécessitent une dizaine heures pour être bien stabilisées : c'est-à-dire qu'elles atteignent et

même dépassent le seuil de solubilité de chaque solution saline. Afin de connaître avec précision la quantité de sel imprégné, les matériaux hôtes sont d'abord pesés « à vide » avant d'être plongés dans les solutions pour imprégnation. La quantité de sel imprégnée est alors évaluée par rapport à la masse initiale du matériau hôte « vide » et la masse finale du matériau composite hôte + sel déshydraté, comme le détaille l'équation 3.1. Il est important de noter que les masses de sel sont évaluées sur des matériaux déshydratés, afin de garantir une cohérence entre les échantillons et surtout entre les différents sels testés.

$$\% \text{imprégnation} = \frac{\text{Masse déshydratée} - \text{Masse initiale}}{\text{Masse déshydratée}} \quad [\%m] \quad (3.1)$$

Trois campagnes expérimentales ont ainsi été menées sur les matrices céramiques afin d'étudier et d'évaluer l'influence du temps d'imprégnation, du nombre d'imprégnations et la porosité initiale de la matrice sur le pourcentage d'imprégnation de matrice poreuse. Pour ces trois campagnes expérimentales, seule la solution LaCl_3 a été utilisée. Une quatrième et dernière campagne expérimentale a été menée cette fois avec les trois solutions salines (SrBr_2 , MgSO_4 et LaCl_3) afin de déterminer si un sel était plus favorable à l'imprégnation en solution aqueuse par rapport aux autres. Il est à noter que ces essais ont été réalisés sur des échantillons de matrices et non des matrices entières pour limiter leur consommation. C'est d'ailleurs pour cette raison que les masses initiales des échantillons sont indiquées dans les tableaux des résultats et que ces variations massiques sont bien évidemment prises en compte dans le calcul du taux d'imprégnation. De plus, pour chaque test réalisé, deux échantillons sont testés en même temps et dans les mêmes conditions afin de pouvoir évaluer la reproductibilité des expériences. Pour les reconnaître, le numéro en indice du deuxième échantillon a été doublé. Par exemple, le premier échantillon de matrice porte le nom « M1 » tandis son échantillon de reproductibilité porte le nom de « M11 ».

3.2.1.1 Influence de la porosité initiale de la matrice céramique :

Tout d'abord, des études du taux d'imprégnation des matrices poreuses en céramique ont été réalisées en fonction de la porosité de celles-ci. Deux matrices de composition et donc de porosité initiale différentes ont alors été comparées. La première matrice présentait un taux d'imprégnation de 16% contre 75% pour la deuxième. Chacun des échantillons ont eu une durée identique d'imprégnation dans la solution saline de 30 minutes. Le Tableau 3.1 présente les résultats expérimentaux obtenus. L'étude de la masse initiale de la matrice (c'est-à-dire la matrice vide encore dépourvue de sel) montre déjà une très nette différence entre les échantillons. La masse initiale est en moyenne de 0,055g pour les échantillons poreux de 75% contre 0,34g pour ceux dont la porosité est seulement de 16%. Concernant le taux d'imprégnation calculé à l'aide de la formule présentée en équation 3.1, celui-ci est près de trois fois plus important pour les échantillons de matrice poreuse à 75%. Il semble donc plus prometteur de travailler avec les matrices 36B220P25 (75% de porosité) pour les reste des études. Aussi, compte tenu de ces résultats, le laboratoire MATEIS a continué ses recherches visant à augmenter la porosité effective de leurs matériaux et est finalement parvenu à imprimer en 3D une matrice céramique poreuse à 85%. Les résultats sur ces dernières ont montré la possibilité d'imprégner près de 50% de sel dans ces nouvelles matrices. Ce seront d'ailleurs ces matrices céramiques qui seront étudiées avec le réacteur thermochimique dans le chapitre suivant. Ces études de taux d'imprégnation massique ont été réalisées avec une balance de précision $\pm 0,1$ mg.

TABLE 3.1 – Influence de la porosité sur le taux d'imprégnation des matrices

Caractéristiques de la matrice		Temps d'imprégnat.	Masse initiale [g]	Masse déshyd. [g]	% imprégnation
Matrice 36B220P25 (porosité 75%)	M1	30 min	0,0583	0,0949	38,57 ±0,11
	M11		0,0523	0,0841	37,81±0,13
Matrice C8P (porosité 16%)	M2	30 min	0,3769	0,4340	13,16 ±0,03
	M22		0,3027	0,3514	13,86 ±0,03

3.2.1.2 Influence du temps d'imprégnation :

Pour cette étude, plusieurs matrices ont été testées avec des périodes d'imprégnation variant de quinze minutes à une heure et quarante minutes. De même que pour l'étude de l'influence de la porosité, deux échantillons étaient testés simultanément dans les mêmes conditions pour valider la reproductibilité des expériences. Quatre temps d'imprégnation ont été testés : 15 minutes, 30 minutes, 1 heure et 1h40. Les résultats regroupés dans le Tableau 3.2 montrent que la quantité de sel imprégnée augmente avec le temps d'imprégnation. Le taux d'imprégnation est d'environ 30% pour les matrices imprégnées 15 minutes contre 33% pour celles imprégnées pendant 1 heure. Par contre, dépasser 1h d'imprégnation ne semble pas nécessaire car cela ne permet pas d'imprégner plus de sel.

TABLE 3.2 – Influence du temps sur le taux d'imprégnation des matrices

Matrices	Temps d'imprégnat.	Masse initiale [g]	Masse déshyd. [g]	% imprégnation
M1 M11	15 min	0,0740	0,1076	31,23 ±0,1
		0,0744	0,1066	30,21 ±0,1
M2 M22	30 min	0,0960	0,1429	32,82 ±0,07
		0,1175	0,1729	32,04 ±0,06
M3 M33	1h	0,0956	0,1429	33,10 ±0,07
		0,1104	0,1655	33,29 ±0,06
M4 M44	1h40	0,1036	0,1524	32,02 ±0,07
		0,0958	0,1433	33,15 ±0,07

3.2.1.3 Influence du nombre d'imprégnations successives :

Dans le cadre de l'étude de l'influence du nombre d'imprégnations successives sur le taux de sel imprégné dans la matrice, seules deux imprégnations successives ont été réalisées. Pour chaque test, deux échantillons étaient testés simultanément et dans les mêmes conditions opératoires afin de pouvoir discuter de la reproductibilité des expériences. L'objectif de cette campagne expérimentale était de comparer la quantité de sel finalement imprégné dans un échantillon ayant subi deux imprégnations successives avec un autre échantillon qui n'a été plongé dans la solution saline qu'une seule fois mais avec un temps d'imprégnation deux fois plus long (et équivalent à la somme des temps des deux imprégnations successives précédentes).

Pour cette étude, trois campagnes expérimentales ont été menées. Pour la première, les deux premiers échantillons (M1 et M11) ont été imprégnés deux fois 10 minutes tandis que les deux autres (M2 et M22) ont été imprégnés une fois 20 minutes. Les résultats ont été plutôt concluants et favorables à la double imprégnation. En effet, comme le présente le Tableau 3.3, les échantillons plongés deux fois 10 minutes dans la solution saline ont été imprégnés de sel à hauteur de 32% contre seulement 21% pour ceux plongés qu'une seule fois dans la solution.

Néanmoins, contrairement à la campagne expérimentale précédente, les deux autres campagnes visant à comparer des composites imprégnés deux fois 15 et 30 minutes avec des échantillons imprégnés qu'une seule fois (respectivement 30 minutes et 1 heure) n'ont pas été concluantes. En effet, il s'est avéré que la matrice poreuse en elle-même ne supportait pas les imprégnations successives pour une durée plus longue que 10 minutes. La réaction chimique du passage de l'état anhydre à hydraté des cristaux de sels réactifs contenue dans la matrice après la première imprégnation semble être trop « brutale ». La résistance mécanique des filaments de la matrice n'est pas suffisante pour compenser l'expansion des cristaux de sel due à leur hydratation. La matrice commence alors à se fracturer et ainsi se dissoudre dans la solution saline, comme le montre la Figure 3.10. À noter que sur la photo (b), la matrice en haut n'est qu'à sa première imprégnation, contrairement aux cinq autres qui semblent se disloquer progressivement au cours de leur seconde imprégnation. Ceci explique que la masse du composite déshydraté après la deuxième imprégnation était ainsi plus faible pour les deux dernières campagnes expérimentales. Les taux d'imprégnation négatifs ne sont donc absolument pas significatifs.

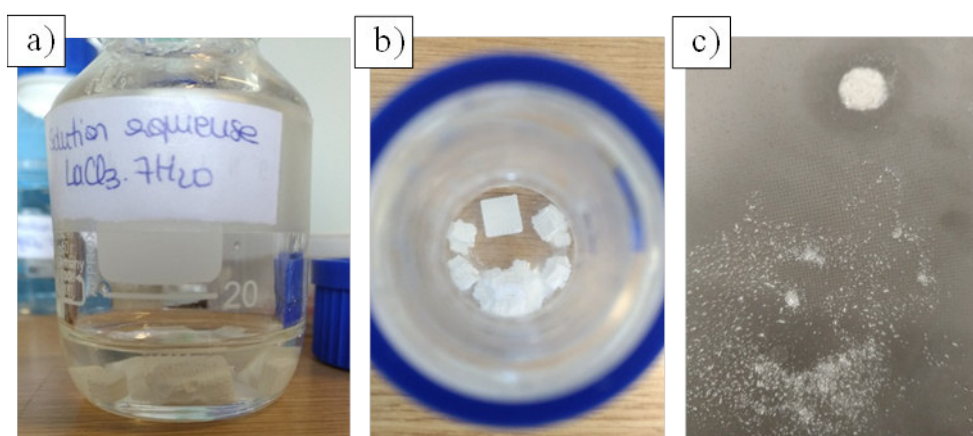


FIGURE 3.10 – Imprégnations successives des échantillons de matrice céramique dans une solution de LaCl_3 : imprégnation n1 (a), imprégnation n2 (b), restes de ce qui était initialement la matrice imprégnée récupérée dans un tamis (c)

Finalement, la double imprégnation semble intéressante pour des temps très courts d'imbibition, mais ne permet pas une imprégnation supérieure à 32% : résultat concordant avec une simple imprégnation de 30 minutes à 1 heure. Il est également important de noter que l'imprégnation successive nécessite plus de temps pour obtenir le composite final, puisqu'après chaque imprégnation, une étape de déshydratation en étuve, de minimum 5h est nécessaire avant de replonger l'échantillon dans la solution saline pour une deuxième imprégnation. Ainsi, pour la suite, nous retiendrons qu'il vaut mieux éviter la double imprégnation.

TABLE 3.3 – Influence du nombre d'imprégnations successives sur le taux d'imprégnation des matrices

Matrices	Temps d'imprégnat.	Masse initiale [g]	Masse déshyd. imp.1[g]	% imp.1	Masse déshyd. imp.2[g]	% imp.2
M1 M11	10 + 10 min	0,3624 0,3702	0,4587 0,4713	21,0 ±0,02 21,5 ±0,02	0,4792 0,4877	32,2 ±0,02 31,7 ±0,01
M2 M22	20 min	0,3584 0,3604	0,4540 0,4579	21,1 ±0,02 21,3 ±0,02	/ /	/ /
M3 M33	15 + 15 min	0,0740 0,0744	0,1076 0,1066	31,2 ±0,1 30,2 ±0,1	0,0257 0,0281	-187,9 ±0,2 -164,8 ±0,19
M4 M44	30 min	0,0960 0,1175	0,1429 0,1729	32,8 ±0,07 32,0 ±0,06	/ /	/ /
M5 M55	30 + 30 min	0,0960 0,1175	0,1429 0,1729	32,8 ±0,07 32,0 ±0,06	0,0358 0,0504	-168,2 ±0,16 -133,1 ±0,14
M6 M66	1h	0,0956 0,1104	0,1429 0,1655	33,1 ±0,07 33,3 ±0,06	/ /	/ /

3.2.1.4 Influence de la nature de l'hydrate de sel :

L'influence de la nature de l'hydrate de sel a également été étudiée afin d'évaluer si un des trois sels étudiés dans cette thèse se montrait plus prometteur pour ce type d'étude. Trois solutions salines sursaturées ont été préparées avec respectivement les hydrates de LaCl_3 , SrBr_3 et MgSO_4 . La solubilité de chaque sel, exprimée en gramme de sel hydraté par gramme d'eau, est présentée dans le Tableau 3.4.

Pour cette campagne expérimentale, les échantillons ont été plongés dans leur solution saline respective durant 35 minutes. Le Tableau 3.5 présente les résultats obtenus sur chacun des sels. L'étude du taux d'imprégnation (calculé suivant l'équation 3.1) suggère que le SrBr_2 et le LaCl_3 sont les deux meilleurs candidats en termes de quantité de sel imprégnée pour un même temps d'imprégnation. Néanmoins, il est important de noter que la masse molaire de ces deux derniers à l'état anhydre est relativement identique (cf. Tableau IV -4) tandis que celle du MgSO_4 est près de deux fois inférieure. Ceci explique certainement ces taux d'imprégnation doublés pour ces deux premiers sels. Le taux d'imprégnation a alors également été calculé en fonction de la masse molaire respective des sels dans leur état cristallin anhydre. Les résultats, donnés dans la dernière colonne du Tableau 3.5 montrent des taux d'imprégnation quasi identiques pour les trois sels avec peut-être un taux légèrement supérieur pour le bromure de strontium.

TABLE 3.4 – Masse molaire et solubilité des hydrates de sel étudiés

Dénomination chimique		Hydrate de sel	Masse molaire [g/mol]	Solubilité dans l'eau (20 °C) [g/100 g eau]	Solubilité dans l'eau (25 °C) [g/100 g eau]
Chlorure de lanthane	Anhydre	LaCl ₃	245	94	95,7 [125]
	Heptahydraté	LaCl ₃ ·7H ₂ O	371	275,5 [106]	284,5 [106]
Bromure de Strontium	Anhydre	SrBr ₂	247	53,8	107 [125]
	Hexahydraté	SrBr ₂ ·6H ₂ O	355	NC	NC
Sulfate de magnésium	Anhydre	MgSO ₄	120	35,1 [126]	35,7 [125]
	Heptahydraté	MgSO ₄ ·7H ₂ O	246	71	113 [126]

TABLE 3.5 – Influence du type de sel sur le taux d'imprégnation des matrices

Sel et Échantillons		Masse initiale [g]	Masse déshydratée [g]	% imp.	$\frac{\% \text{ imp.}}{M_{\text{mol anhydre}}}$ [%mol/g]
LaCl ₃ ·7H ₂ O	M1	0,0346	0,0525	34,1 ±0,34	0,14
	M11	0,0374	0,0582	35,7 ±0,26	0,15
MgSO ₄ ·7H ₂ O	M2	0,0332	0,0399	16,8 ±0,28	0,14
	M22	0,0198	0,0240	17,8 ±0,46	0,15
SrBr ₂ ·6H ₂ O	M3	0,0186	0,0312	40,4 ±0,20	0,16
	M33	0,0253	0,0410	38,3 ±0,18	0,16

3.2.1.5 Conclusions sur les paramètres influant le taux d'imprégnation des matrices céramiques :

Les premiers tests sur les matrices céramiques élaborées par le laboratoire partenaire MA-TEIS, ont permis de déterminer les conditions optimales d'imprégnation matricielle avec la plus grande quantité de sel possible. En effet, les résultats ont montré que les matériaux composites avec un taux de sel imprégné élevé devaient tout d'abord être issus d'une matrice à forte porosité. De plus, un temps d'imprégnation compris entre 30 minutes et 1 heure dans une solution saline sursaturée est suffisant et il vaut mieux éviter les imprégnations successives. L'influence de la nature de l'hydrate de sel a également été étudiée afin d'évaluer si un des trois sels étudiés dans cette thèse se montrait plus prometteur pour ce type d'étude. Trois solutions salines sursaturées ont été préparées avec respectivement les hydrates de LaCl₃, SrBr₃ et MgSO₄. La solubilité de chaque sel, exprimée en gramme de sel hydraté par gramme d'eau, est présentée dans le Tableau 3.4.

3.2.1.6 Étude de l'imprégnation au microscope optique

Afin d'étudier l'imprégnation des matrices céramiques (zircone) et leur impact sur la structure du matériau hôte, des clichés ont été réalisés à l'aide du même microscope optique que celui utilisé pour caractériser la matrice vide. La matrice étudiée est imprégnée de LaCl_3 . La figure 3.11 présente les images obtenues. Sur les images (a) et (b), les cristaux de sel accrochés entre deux filaments sont bien visibles. Le sel occupe quasiment tout l'espace disponible. En comparant avec les résultats obtenus précédemment (Cf. figures 3.6, 3.7 et 3.8), on observe que les dimensions des filaments et des espaces qui les séparent ne sont plus identiques. L'épaisseur des filaments a augmenté car du sel s'est accroché et, de fait, l'espace entre deux filaments a diminué. Le design avec une porosité multi-échelle de la matrice donne des résultats très positifs en termes d'imprégnation et accroche du matériau réactif.

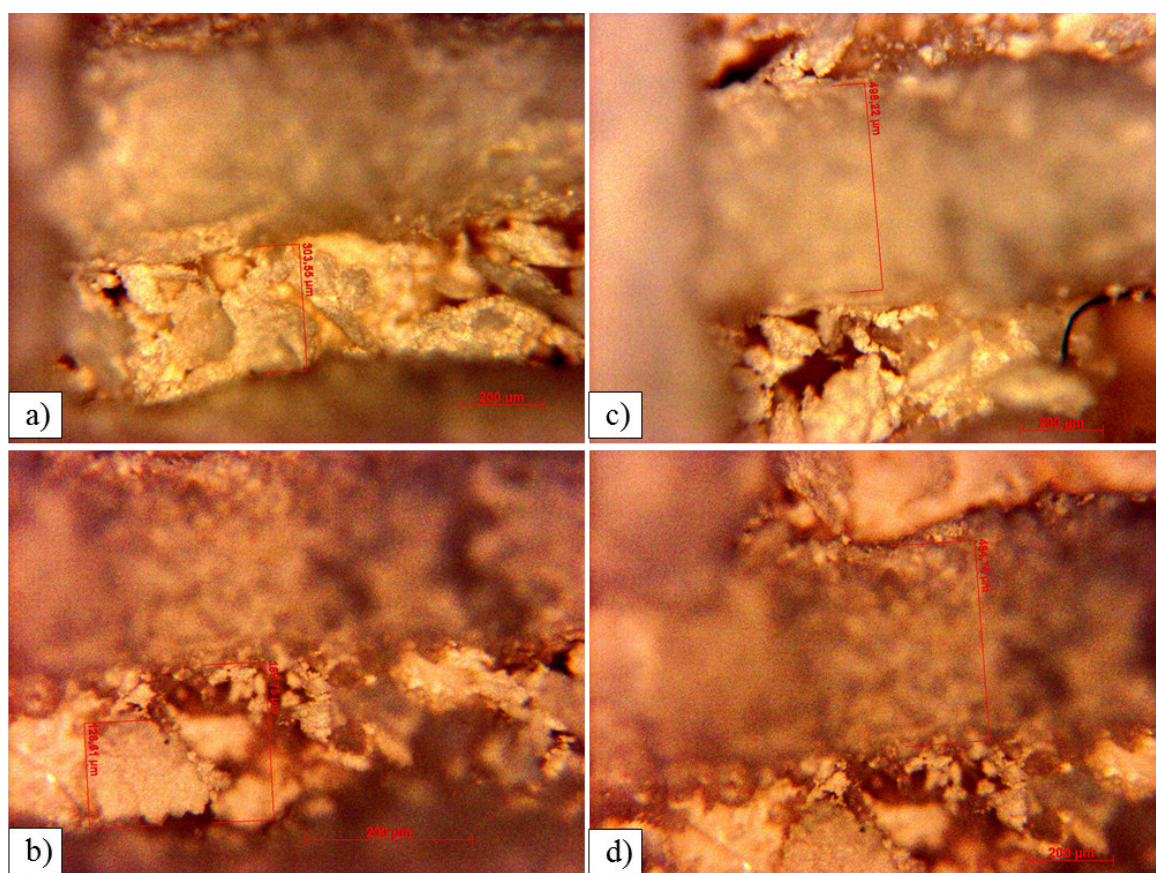


FIGURE 3.11 – Images obtenues au microscope optique sur une matrice céramique élaborée au laboratoire MATEIS, imprégnée de cristaux de chlorure de lanthane hydraté. Dépôt de cristaux de sel entre deux filaments de céramique (a et b), filaments de céramique imprégnés de sel (b et d)

3.2.2 Matériaux composites à base de mousse d'alumine

Des échantillons d'environ 20 mm de surface sont découpés dans une plaque d'alumine de 7 mm d'épaisseur. La céramique étant un matériau rigide, la fragilité et friabilité du matériau se manifeste dès la découpe. La figure 3.12 présente une photographique avec les cotations d'un échantillon après découpe.

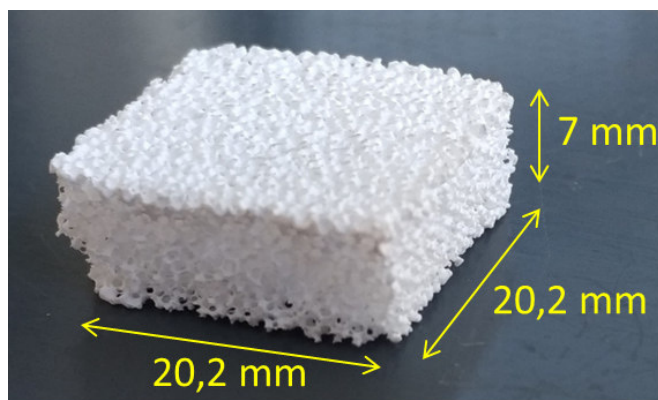


FIGURE 3.12 – Découpe d'un échantillon de mousse d'alumine

Une fois découpés, ces échantillons sont imprégnés dans une solution aqueuse sur-saturée de chlorure de lanthane pendant une heure (Cf. figure 3.13). Le protocole est identique à celui utilisé pour l'imprégnation des matrices en zircon de céramique. Une imprégnation d'une heure a ainsi été réalisée.

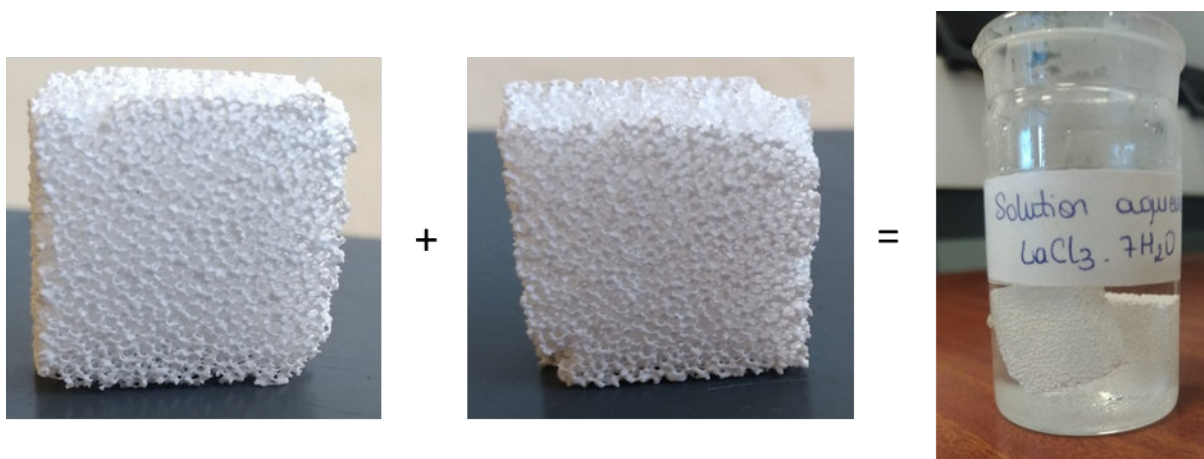


FIGURE 3.13 – Préparation par imprégnation d'un échantillon constitué de deux mousses d'alumine

Le taux d'imprégnation obtenu après déshydratation complète est de 44% de chlorure de lanthane anhydre. Ce résultat est comparable aux matrices céramiques en zircon qui avaient en moyenne ce même taux de sel imprégné au bout d'environ une heure en solution salée.

3.2.3 Matériaux composites à base de mousse polyuréthane

3.2.3.1 Tests d'imprégnation

Au vu des résultats expérimentaux obtenus sur les matrices céramiques, c'est finalement le même protocole opératoire qui a été suivi pour l'imprégnation du matériau réactif dans la mousse polyuréthane : un temps d'imprégnation compris entre 30 minutes et 1 heure dans une solution saline sursaturée. Néanmoins, ce matériau étant plus « malléable » que la céramique, les tests d'imprégnations successives, qui se sont montrés destructeurs pour la matrice céramique,

ont été reproduits sur la mousse polyuréthane et se sont montrés concluants. Le tableau 3.6 ci-après présente les résultats obtenus sur deux mousses polyuréthane : l'une imprégnée deux fois 1 heure et l'autre une seule fois, pendant 2 heures consécutives. La quantité de sel imprégnée peut également être appréciée de manière visuelle avec la figure 3.14 qui présente des photos de mousse polyuréthane encore dépourvue de sel ainsi que la mousse après plusieurs imprégnations. Contrairement aux matrices céramiques qui ne pouvaient palier les contraintes mécaniques liées à l'hydratation rapide des cristaux de sel lors de la deuxième imprégnation, les résultats obtenus sur la mousse sont très concluants. Premièrement, après la première imprégnation, le taux de sel dans la mousse est plus de deux fois supérieur à ceux obtenus avec les céramiques (environ 79% pour la mousse polyuréthane contre 32% pour les céramiques). Deuxièmement, les propriétés de l'échantillon ne semblent pas avoir été endommagées avec une seconde imprégnation. La tenue mécanique de cette mousse semble bien meilleure et prometteuse pour la suite.

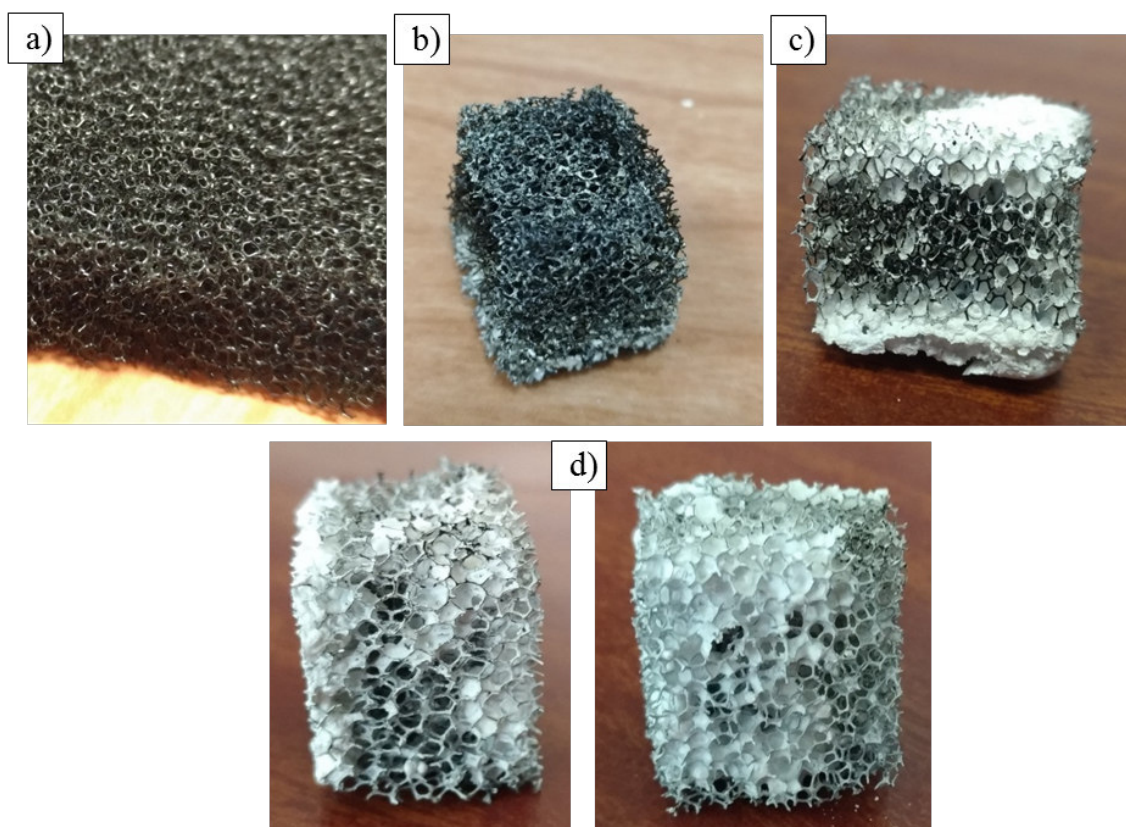


FIGURE 3.14 – Imprégnations successives des échantillons de mousse polyuréthane : mousse polyuréthane (a), une seule imprégnation (b), deux imprégnations successives (c) trois imprégnations successives (d)

On peut cependant constater visuellement que la répartition du sel n'est pas très homogène après imprégnation. Le sel ne cristallise pas instantanément sur la mousse lors de la déshydratation, une partie du sel encore bien humide retombe vers le bas de la matrice par gravité. Sur l'image (b) ce phénomène est en effet bien visible. Afin de répartir le sel suivant les différentes imprégnations successives, l'échantillon est retourné lors de la deuxième déshydratation (après la double imprégnation). De même pour la triple imprégnation, ce qui explique que le sel soit finalement présent sur la quasi-totalité de la matrice (Cf. image (d)). Le tableau 3.6 permet également d'apprécier la reproductibilité des essais d'imprégnation : quasiment le même pourcentage de sel est imprégné dans les matrices après une première imprégnation et de même lors d'une double imprégnation.

TABLE 3.6 – Influence du nombre d'imprégnations successives sur le taux d'imprégnation d'une mousse polyuréthane

		Mousse 1	Mousse 2	Mousse 3
Temps d'imprégnation		1h	1h + 1h	1h + 1h + 1h
Imp.	Masse initiale - Mousse vide [g]	0,2355	0,2129	0,1773
1 ^{ère}	Masse composite déshyd. - 1 ^{ère} imp. [g]	1,3376	1,3815	1,0653
	Masse sel déshyd. - 1 ^{ère} imp. [g]	1,1021	1,1686	0,888
	pour sel imp. - 1 ^{ère} imp. [g]	78,6	81,8	80
2 ^{ème}	Masse composite déshyd. - 2 ^{ème} imp. [g]	-	2,6233	1,7587
	Masse sel déshyd. - 2 ^{ème} imp. [g]	-	2,4104	1,5814
	pour sel imp. - 2 ^{ème} imp. [g]	-	91,2	88,8
3 ^{ème}	Masse composite déshyd. - 3 ^{ème} imp. [g]	-	-	1,8604
	Masse sel déshyd. - 3 ^{ème} imp. [g]	-	-	1,6831
	pour sel imp. - 3 ^{ème} imp. [g]	-	-	90,5

3.2.3.2 Étude de l'imprégnation au microscope optique

De même que pour les matrices céramiques, une mousse de polyuréthane imprégnée de chlorure de lanthane est étudiée au microscope optique. Pour cette étude, la mousse notée - Mousse 1 - dans le tableau 3.6 et représenté sur la figure 3.14 (b) est utilisée. Après imprégnation, cette mousse a directement été placée dans une cassette en ABS pour ensuite être intégrée dans le réacteur. L'assemblage de cette cassette et du réacteur sera plus détaillé dans le chapitre suivant. Afin d'étudier la répartition du sel au cœur de la mousse, celle-ci est coupée en deux dans le sens de la hauteur. La figure 3.15 présente des photographies de l'échantillon étudié. Visuellement, il semble que la plus importante partie du sel se trouve en bas, mais on distingue une certaine quantité imprégnée en haut également. Le centre de la mousse, quant à lui, semble quasiment dépourvu de matériau réactif. Ces zones, repérées de couleurs (respectivement rouge, jaune et verte) sur la figure 3.15 sont étudiées au microscope optique.

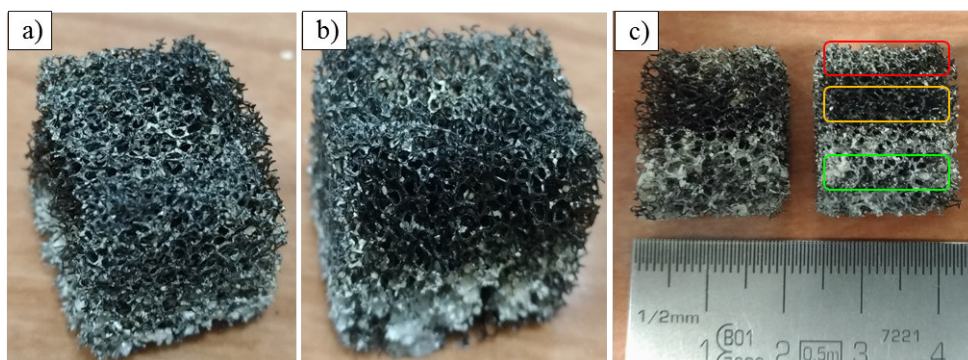


FIGURE 3.15 – Photographie de la mousse étudiée au microscope optique : vue de coté (a), vue de face (b), mousse coupée en deux dans le sens de la hauteur (c)

Les résultats obtenus pour la première zone, située au sommet de l'échantillon et représentée dans un rectangle rouge sur la 3.15, sont donnés en figure 3.16. Les fibres du polyuréthane sont encore distinguables par leur couleur noire mais une certaine quantité de sel est répartie de manière plus ou moins homogène.

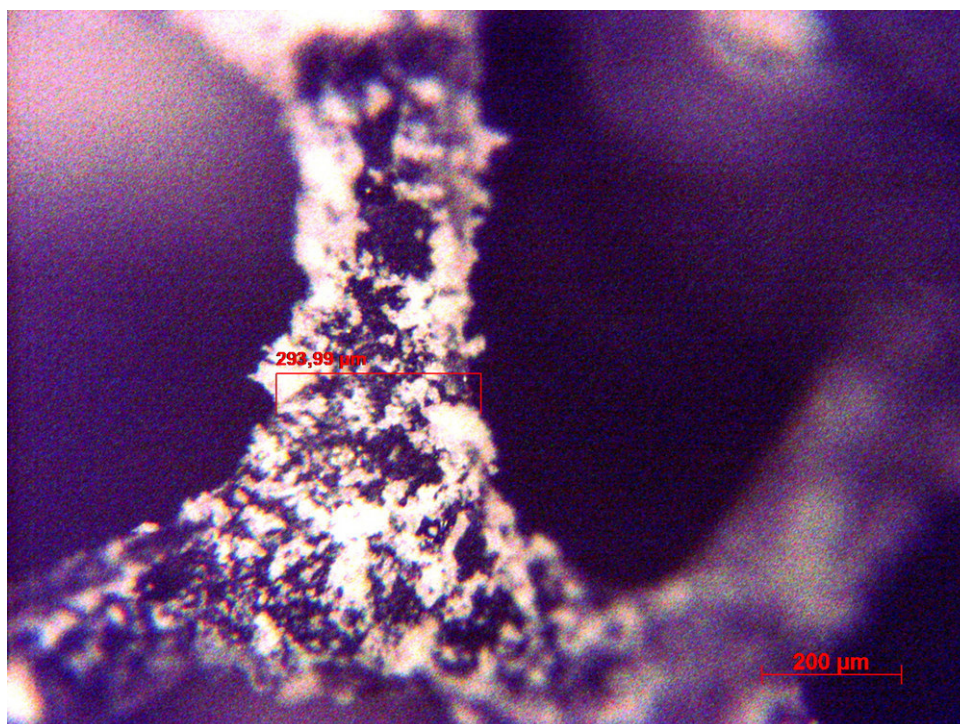


FIGURE 3.16 – Étude au microscope optique de la zone supérieure de la mousse de polyuréthane imprégnée

L'étude de la deuxième zone, située au cœur de la mousse montre que la quantité de sels réactifs est plus faible que pour la première zone. Les cristaux sont présents en couche moins épaisse. Ceci-ci est visible sur les images de la figure 3.17.

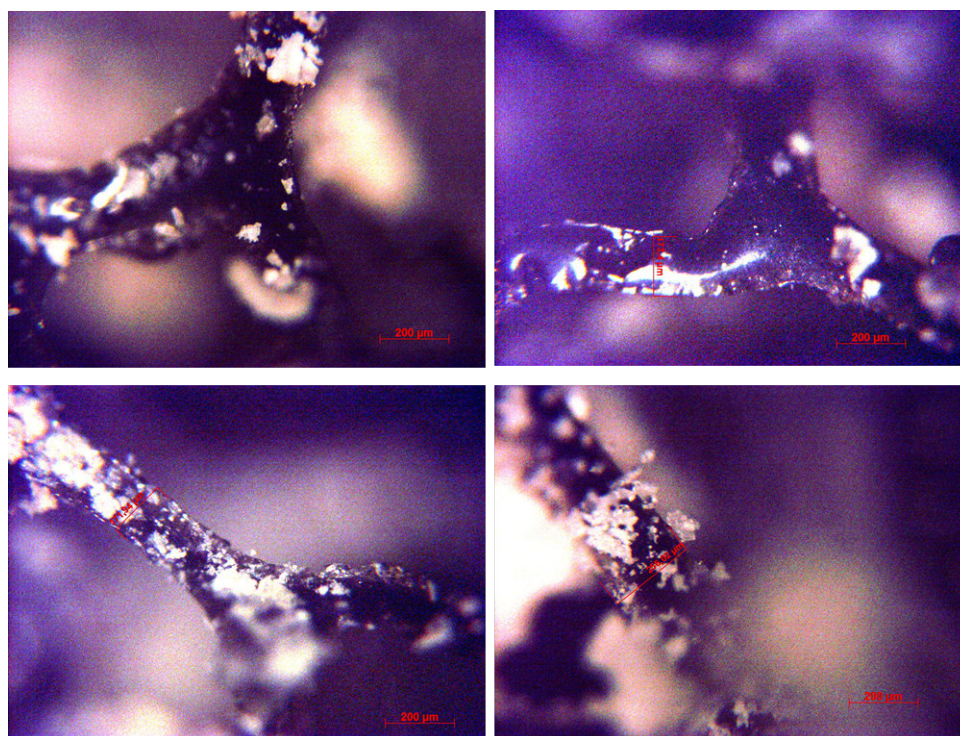


FIGURE 3.17 – Étude au microscope optique de la zone du milieu de la mousse de polyuréthane imprégnée

Au contraire, sur les résultats obtenus pour l'étude de la troisième zone, les fibres du polyuréthane sont beaucoup moins visibles car recouvertes de sel. Plusieurs couches de sels s'empilent les unes sur les autres. Ici, le dépôt n'est pas linéaire dans le prolongement de la fibre mais sous forme d'amas de sel.

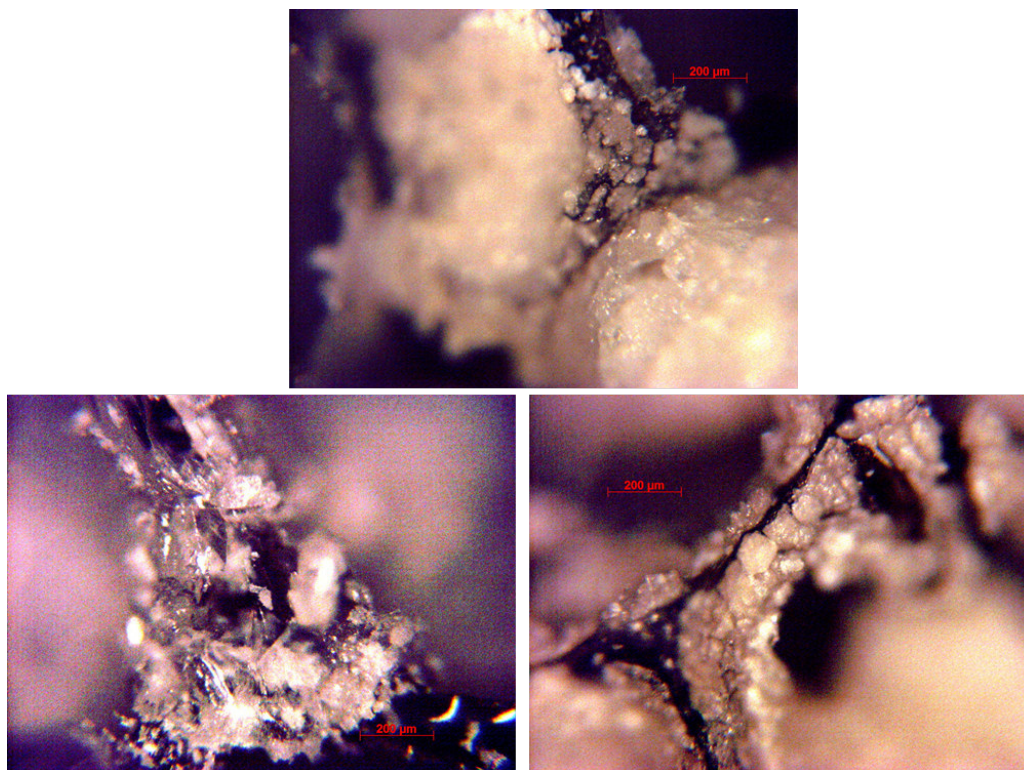


FIGURE 3.18 – Étude au microscope optique de la zone inférieure de la mousse de polyuréthane imprégnée

Ces résultats valident le fait que l'imprégnation finale de sel n'est pas homogène sur tout le matériau hôte. Les bords extérieurs de la mousse semblent être plus propices à l'imprégnation. Le sel contenu au milieu de la matrice coule vers les bords lorsque celle-ci est sortie de la solution aqueuse, ce qui explique que le bas de la mousse soit plus imprégné. De plus, sur la partie haute ainsi que sur les bords de la mousse, la cristallisation se fait potentiellement plus vite qu'au centre (dû à un meilleur séchage), ce qui justifie que du sel soit tout de même présent en partie haute de la mousse.

3.3 Description du banc expérimental

Afin de dimensionner le prototype de stockage de chaleur, des études préliminaires ont été réalisées. Le détail de ces études est présenté en annexe 1. Les résultats montrent que l'augmentation du débit d'azote sec n'a pas d'influence sur la tenue mécanique des matrices céramiques : celles-ci ne se cassent pas et le sel reste bien dans le matériau hôte sans se décrocher, même pour des débits élevés (jusqu'à $200 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$). De plus, les tests sous azote humide ont permis d'évaluer la gamme de débits optimum au cours de la réaction chimique : des variations de températures - entre l'entrée et la sortie du réacteur - plus importantes sont obtenues avec des débits plus faibles.

Enfin, des essais de mise en œuvre du LaCl_3 confirment que l'utilisation de matériaux composites est une méthode prometteuse pour pallier les phénomènes d'agglomération et les créations de passages préférentiels identifiés avec la configuration lit de sel. Néanmoins, le taux d'imprégnation de la matrice doit être suffisamment élevé afin d'éviter les « trous » au sein de la matrice formant les passages préférentiels pour le gaz. Trois paramètres ont ainsi été identifiés comme influents sur les résultats d'hydratation : le débit, la quantité d'humidité du gaz et la quantité de sel mobilisée. Ces paramètres feront l'objet de tests plus approfondis avec le réacteur thermochimique final qui sera étudié dans le chapitre suivant. Ainsi, le prototype du réacteur thermochimique a été mis en place en s'appuyant sur les résultats de ces tests préliminaires, détaillés dans l'annexe 1.

Le banc expérimental a été conçu pour étudier des échantillons en hydratation. De ce fait, il a été pensé de manière à répondre à plusieurs critères qui peuvent varier d'un extrême à l'autre suivant le cas étudié (entre autres les températures de travail ou encore les débits de gaz introduits). En effet, lors de l'hydratation des matériaux réactifs, le débit de gaz humide est relativement faible (aux alentours du litre par minute) et la température d'étude correspond à la température ambiante de la pièce (entre 20 et 25 °C). Au contraire, lors de la déshydratation, un débit bien plus élevé de gaz sec est demandé afin d'augmenter les phénomènes convectifs dans les tuyaux et ainsi augmenter les transferts de chaleur (de l'ordre de 40 NL/min). La température de ce gaz est également augmentée à l'aide de systèmes de chauffe prévus et peut atteindre jusqu'à 200 °C dans la zone de l'échantillon. Pour des raisons pratiques, de l'azote gazeux a été choisi comme vecteur pour l'hydratation et la déshydratation des matériaux.

Ce réacteur thermochimique fonctionne en circuit ouvert. L'azote est introduit dans le système sous une pression de 2 bars et ressort à pression atmosphérique. Le gaz est ensuite évacué vers l'extérieur de la pièce, sans système de bouclage. Les différents composants du système (réacteur, tuyauterie, boîtes de mélange, etc.) ont été usinés en dural afin de pouvoir résister aux températures élevées de la déshydratation. Les différentes parties composant le banc sont décrites ci-après. Le banc expérimental est constitué de différents capteurs positionnés en amont et aval de chaque composant afin de contrôler les caractéristiques thermiques et hydriques de l'azote en plusieurs points du circuit. Différents éléments ont été installés afin de faire varier les caractéristiques du gaz en termes de débit, température et hygrométrie. Le choix de ces appareils est détaillé dans les sous-parties suivantes.

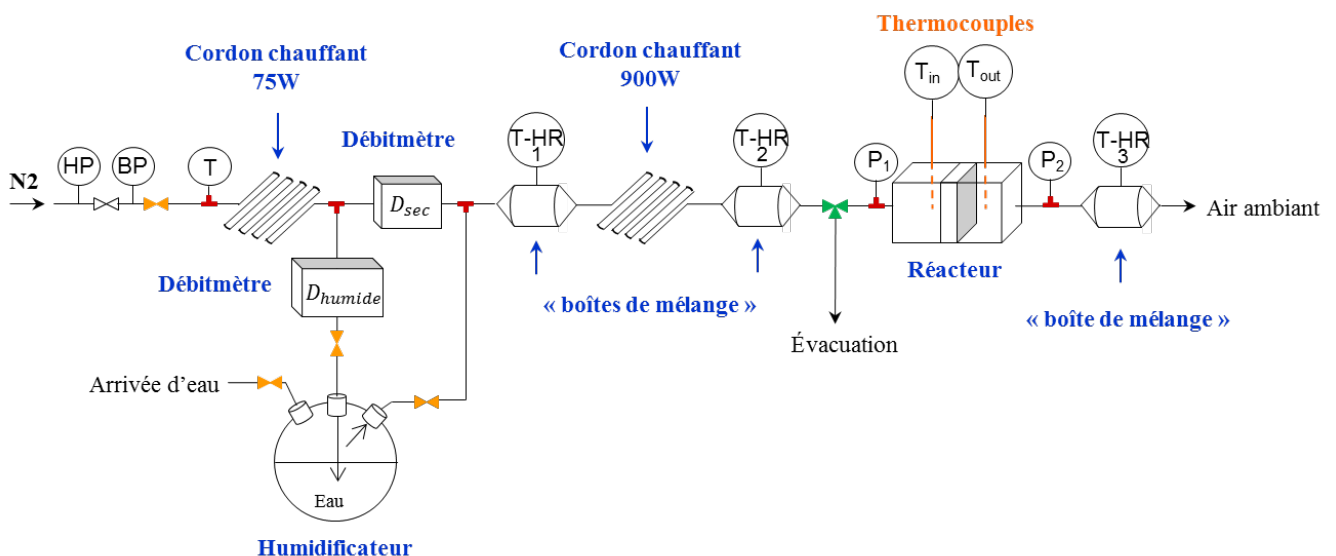


FIGURE 3.19 – Schéma de principe du réacteur thermochimique

La Figure 3.19 présente le schéma général de fonctionnement du réacteur thermochimique reproduit à échelle réduite. Pour des raisons d'espace, le banc expérimental a été monté sur 2 lignes horizontales, comme le présente la photo en Figure 3.20. Par mesure de précaution, la ligne comprenant le réacteur a été installée en partie haute afin d'éviter les potentielles gouttelettes d'eau en sortie de l'humidificateur.



FIGURE 3.20 – Montage du banc expérimental avant isolation

Les conduites ont été montées en diamètre extérieur 6 millimètres (c'est-à-dire $D_{in}=4\text{mm}$). Le premier thermo-hygromètre se situe entre le point de mélange des deux gaz (sec et humide en sortie des débitmètres) et le deuxième cordon chauffant (celui de 900 W). Ici l'intérêt est de vérifier que les proportions du mélange azote sec/ azote humide soient bien correctes par rapport aux conditions initiales voulues. Le second thermo-hygromètre se trouve entre le cordon chauffant de 900 Watt et le réacteur de manière à avoir une connaissance précise des caractéristiques du gaz à l'entrée du réacteur thermochimique. Enfin, le dernière thermo-hygromètre est située en aval du réacteur afin de connaître avec précision les conditions de sortie du gaz. Pour chacune des trois capteurs, les températures et humidité relatives mesurées sont numérotées de 1 à 3 en fonction de leur position dans le système.

Aussi, deux thermocouples ont été installés directement sur le réacteur, aux bornes de l'échantillon, afin d'avoir accès à la variation de température la plus précise possible au niveau de celui-ci. Ce dispositif permet ainsi une mesure précise et instantanée des variations de température dues au passage de l'azote humide et donc au déclenchement de la réaction chimique entre les cristaux de sel et molécules d'eau. Ces dernières températures mesurées sont notées « T_{in} » et « T_{out} » correspondant respectivement aux températures amont et aval de l'échantillon. Ce sont ces deux températures qui seront, par la suite, utilisées pour quantifier les dégagements de chaleur des matériaux étudiés pour différentes conditions expérimentales.

Les grandeurs enregistrées au cours des expérimentations sont répertoriées ci-après :

- Entrée du banc d'essai / sortie de la bouteille de gaz :
 - La température de détente du gaz : T
 - Le débit volumique (azote sec et humide) : D_{sec} et D_{humide}

- Bornes du réacteur :
 - Pression absolue en entrée du réacteur : P_1
 - Température de l'azote en entrée du réacteur : T_{in}
 - Température de l'azote en sortie du réacteur : T_{out}
 - Différence de pression aux bornes du réacteur : ΔP

- Autres : Thermo-hygromètre
 - Humidité relative : HR_1 , HR_2 et HR_3
 - Température : T_1 , T_2 , et T_3

3.3.1 Systèmes de chauffage : cordons chauffants

Afin d'assurer un chauffage efficace et suffisant de l'azote sec lors de la phase de déshydratation des matériaux, des cordons chauffants de la marque Sodipro ont été choisis. Un premier situé en aval du détendeur de la bouteille d'azote permet de pallier la chute de température liée à la détente trop rapide de celui-ci en sortie de bouteille et ainsi éviter le phénomène de condensation dans les tuyaux. Ce premier cordon chauffant est doté d'une puissance maximale de chauffe de 75 W. Le second cordon est situé entre l'humidificateur et le réacteur thermochimique et peut fournir une puissance maximum de 900 W. Ces deux cordons chauffants ne sont finalement utilisés que lors des phases de déshydratation. En effet, le cordon de 900 W assure un chauffage rapide de la conduite et permet ainsi au gaz d'atteindre la température nécessaire pour déshydrater de manière rapide et efficace les matériaux. De plus, contrairement à la phase d'hydratation où les débits d'azote sont très faibles (de l'ordre de quelques normaux litres par minute), en déshydratation les débits sont beaucoup plus élevés (quasiment dix fois plus importants, entre 30 et 50 NL/min) afin d'augmenter les phénomènes convectifs dans les tuyaux, ce qui implique une détente bien plus rapide et donc un gaz beaucoup plus froid en sortie de bouteille. L'utilisation du cordon chauffant de 75 W est donc primordiale en déshydratation également, alors qu'elle est totalement obsolète en hydratation.

3.3.2 Système d'humidification

L'humidification du gaz est effectuée avec un humidificateur de type « bubble » où l'humidification du gaz sec se fait à enthalpie quasi-constante. Le système est constitué d'un bocal en verre sur lequel est vissé un capuchon avec trois raccords comme présentés sur la Figure 3.21. Le premier raccord est doté d'un bouchon rouge et permet d'alimenter le bocal en eau. De l'eau distillée a été utilisée pour générer l'humidité. Le deuxième raccord est connecté entre le tuyau de 6 mm en sortie du débitmètre « humide » et l'humidificateur. Un tube en flexible, connecté au raccord de l'arrivée d'azote sec est plongé dans l'eau afin de faire buller le gaz sec et ainsi l'humidifier. Enfin, le dernier raccord permet l'évacuation du gaz saturé en humidité vers le reste de l'installation. Ce gaz saturé sera ensuite mélangé à du gaz sec afin d'obtenir le mélange d'azote humide souhaité.

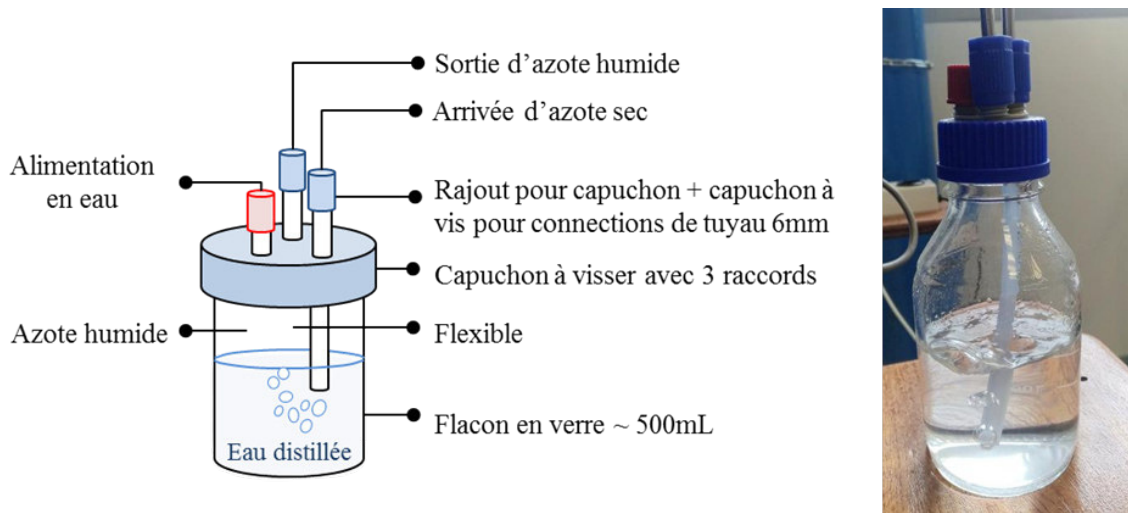


FIGURE 3.21 – Schéma de principe du système d'humidification (à gauche) et photo en conditions réelles d'expérimentation (à droite)

3.3.3 Le réacteur thermochimique : conception et design

Le réacteur thermochimique a été usiné dans un bloc d'aluminium. Il a la forme d'un rectangle de 340 mm de long par 50 mm de large en extérieur tandis que l'intérieur du réacteur est un carré de (20x20) mm². Des convergents / divergents ont également été usinés en entrée et sortie afin d'éviter le passage « brutal » du gaz de la section circulaire de diamètre 4 mm à la section rectangulaire de 400 mm² du réacteur. De même, une distance égale à 10 fois la largeur de l'échantillon (c'est-à-dire 200 mm) a été laissée en amont du porte échantillon afin de garantir un flux entrant stable et uniforme. Le réacteur a été conçu avec un porte échantillon amovible pour faciliter la mise en place des matériaux et éviter d'avoir à enlever et remettre l'isolant à chaque essai. La Figure 3.22 présente une vue en trois dimensions du réacteur avec son porte échantillon. Ici, le cas de l'hydratation est représenté avec un gaz considéré comme « froid et humide » en entrée et « chaud et sec » en sortie.

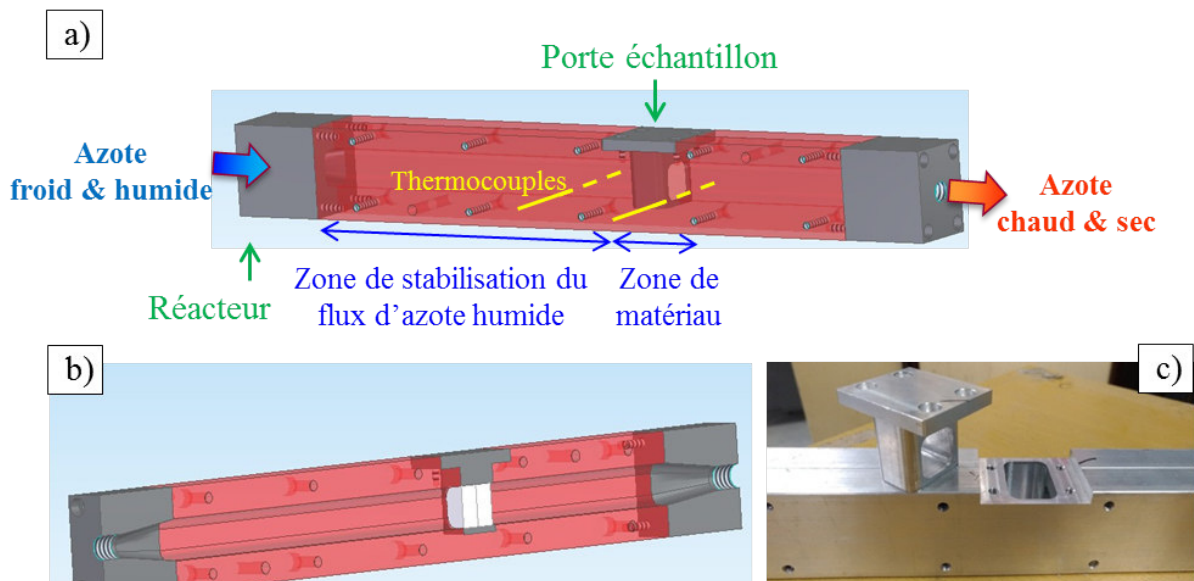


FIGURE 3.22 – Schéma 3D du réacteur et positionnement de l'échantillon (a) ; Coupe CAO intérieure du réacteur (b) ; Vue réelle du réacteur et de la cassette (c)

3.4 Capteurs, contrôle et acquisition

3.4.1 Contrôle et mesure de la température et hygrométrie du gaz

Le contrôle de la température et de l'hygrométrie du gaz est effectué par couplage entre des débitmètres contrôleurs et mesureurs et des thermo-hygromètres permettant une mesure précise de la température et de l'hygrométrie (en %HR) pour différents endroits du système.

Les débitmètres :

Les débitmètres choisis sont de type massique thermique à capillaire du fabricant Brooks Instrument. Ils permettent à la fois un contrôle mais aussi une mesure très précise des débits de gaz les traversant grâce à l'intégration en un seul produit de 3 fonctions en boucle fermée (mesure de débit + régulation PID + vanne de régulation ou contrôleur de débit). C'est d'ailleurs principalement pour ce besoin de mesure mais surtout de contrôle en temps réel des débits que ces types de débitmètres ont été sélectionnés.

Leur étalonnage est basé sur les propriétés "thermo-dynamiques" du gaz. En effet, en fonction de la chaleur spécifique du gaz et de la différence de température mesurée aux bornes du capteur, un signal de sortie est envoyé par le débitmètre. Pour notre application, nous avons choisi d'utiliser de l'azote. Ce choix a principalement été gouverné par deux raisons. La première est que par soucis de propreté, pour ne pas endommager le matériel, nous avons préféré utiliser un gaz «propre » issu de bouteilles du commerce et non du réseau d'air comprimé de l'INSA qui contient un certain nombre de particules et résidus huileux, et qui nous aurait ainsi contraint à le filtrer avant de l'utiliser. La seconde raison est que la machine expérimentale ATG-DSC sur laquelle ont été réalisés les tests de caractérisation du LaCl_3 fonctionne sous azote humide. C'est pourquoi, il semblait cohérent d'utiliser le même gaz pour le prototype de réacteur thermo-chimique. Pour avoir une mesure précise et ne pas devoir utiliser un coefficient de conversion, l'étalonnage des débitmètres a été réalisé directement avec de l'azote.

Aussi, ces débitmètres présentent l'avantage d'être insensibles aux variations de pression et de température du gaz mesuré. Ce qui dans notre application est primordial puisque l'ensemble du système dans un espace ouvert du laboratoire, soumis aux variations de température et pression atmosphérique, et non dans une enceinte fermée à atmosphère contrôlée.

Enfin, suites aux études numériques d'Alexandre Malley [127], membre du projet ANR DECARTH, et aux essais menés au laboratoire Ampère de l'INSA Lyon (cf Annexe 1), des débitmètres de $50 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ ont été choisis. En effet, des débits de quelques $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ sont suffisants en hydratation, tandis que des débits plus importants sont à préférer pour déshydrater les échantillons.

Les thermo-hygromètres :

Les thermo-hygromètres utilisés sur ce banc expérimental sont des HygroClip2 Rotronic de chez Michell Instrument. Ils ont été choisis pour leurs performances thermiques et hygrométriques dans les zones principalement étudiées, à savoir : pour une échelle de température allant de -100 à 200 °C et une mesure d'hygrométrie de 0 à 100%.

La Figure 3.23 présente les courbes de précision de ces capteurs en humidité et température. Dans la gamme de température étudiée en hydratation (c'est-à-dire entre 0 et 40 °C), la précision de mesure de ces capteurs est la meilleure (de 0,8 à 1,3%HR). De même, les incertitudes de mesure sur la température sont les plus faibles dans cette même gamme.

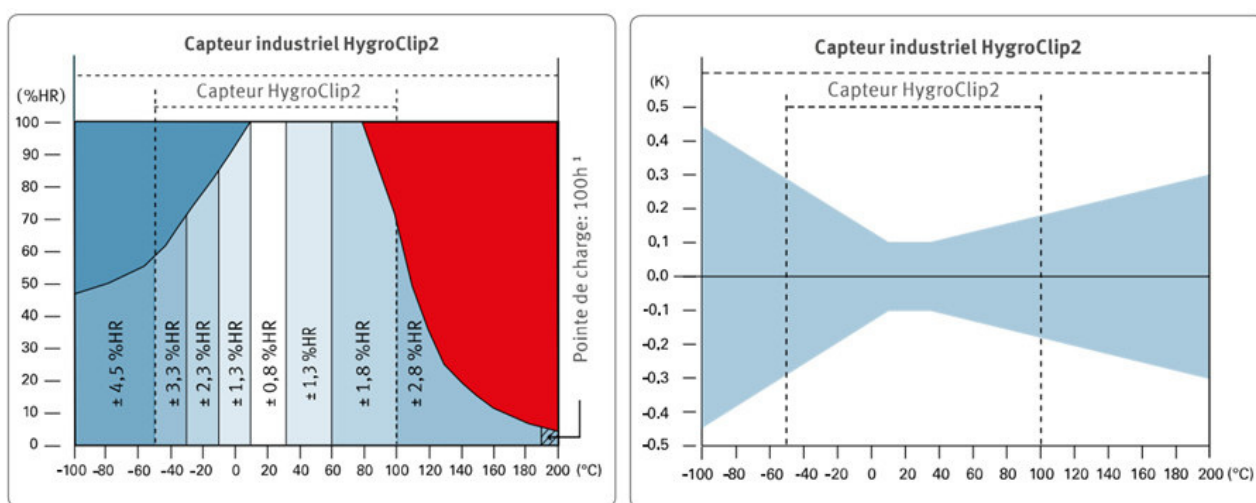


FIGURE 3.23 – Précision de la mesure d'humidité (à gauche) et de température (à droite) pour la gamme totale de fonctionnement des thermo-hygromètres HygroClip2 Rotronic

Le couplage de ces types d'appareils de mesure (débitmètres contrôleur / mesureur et thermo-hygromètre) permet ainsi une gestion précise des caractéristiques du gaz dans les conduites. En effet, les deux débitmètres massiques thermiques ont été installés en parallèle quasiment en sortie de la bouteille d'azote. Tous les deux, calibrés avec le gaz étudié, l'un permet le contrôle et la régulation de l'azote « sec », tandis que le second, situé en amont de l'humidificateur, permet le contrôle et la régulation de l'azote « humide ». À noter que seulement de l'azote pur (c'est-à-dire totalement sec en sortie de bouteille) traverse chacun des débitmètres. Les deux débitmètres contrôlent et mesurent donc du gaz sec mais par mesure de simplification, le premier débitmètre sera par la suite appelé « débitmètre sec » et le second « débitmètre humide ». Le contrôle simultané de ces deux débitmètres permet ainsi de réguler les proportions d'azote « sec » et « humide » en sortie afin d'obtenir l'humidité souhaitée en entrée du réacteur thermochimique. À la sortie du mélange, l'azote plus ou moins chargé en humidité, traverse le premier thermo-hygromètre. Une mesure précise de l'hygrométrie du gaz est ainsi effectuée juste après le mélange, permettant ainsi d'ajuster la quantité d'azote « sec » et « humide » en fonction des conditions initiales voulues.

3.4.2 Pression différentielle et évaluation de la perte de charge aux bornes de l'échantillon

Afin de connaître la perte de charge du système en fonction du type de matériaux étudié (lit de sel, matériaux composites, etc.), un capteur de pression différentielle de la marque Kimo a été installé aux bornes du réacteur thermochimique. Ce capteur permet d'évaluer la différence de pression entre l'entrée et la sortie du réacteur via une mesure de tension. La gamme utilisée est -100/+100 Pa. La mesure différentielle de pression entre l'entrée et la sortie du réacteur donne ainsi directement la perte de charge totale du système. Néanmoins, la perte de charge due au passage de l'azote dans l'échantillon ne peut être trouvée directement. La perte de charge mesurée prend en compte à la fois la perte de charge de l'échantillon mais également celle du réacteur thermochimique, comme exprimée avec l'équation 3.2.

$$\Delta P_{\text{totale}} = \Delta P_{\text{Réacteur}} + \Delta P_{\text{Échantillon}} \quad (3.2)$$

La perte de charge du réacteur a été évaluée pour différents débits comme présenté sur la figure 3.24. La courbe de réseau peut ainsi s'exprimer sous la forme d'un polynôme du second degré dont l'expression est donnée dans l'équation 3.3. Ainsi, les pertes de charge de chaque échantillon pourront être obtenues par soustraction de la perte de charge totale mesurée avec celle du réacteur à vide. Il est à noter que l'humidité de l'azote n'a aucune influence sur la perte de charge du réacteur.

$$\Delta P_{\text{Réacteur}} = 5,6 \cdot Qv^2 + 1,28 \cdot Qv \quad (3.3)$$

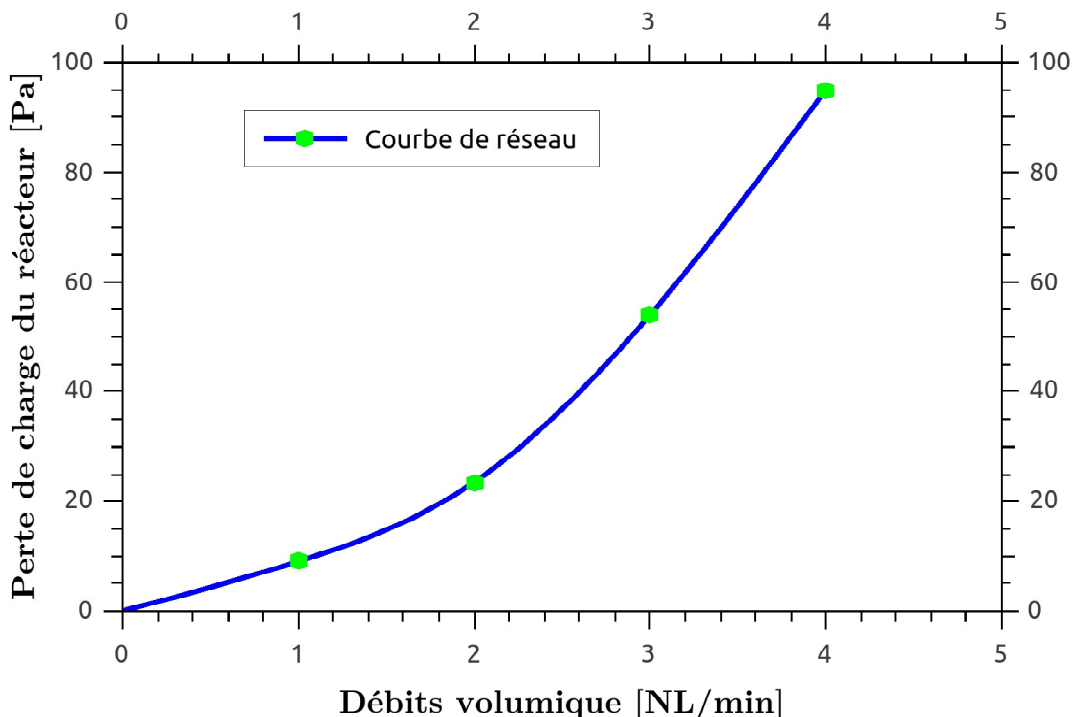


FIGURE 3.24 – Courbe de réseau du réacteur obtenue pour 4 débits volumiques d'azote

3.4.3 Incertitudes de mesures

Incertitude sur les mesures de températures

Après étalonnage des thermocouples, une incertitude globale de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ a été calculée et considérée sur la mesure de la variation de température.

Incertitude des capteurs

Pour conclure sur les différents capteurs, le Tableau 3.7 présente les incertitudes de mesures sur les différents appareils de mesure qui équipent le banc expérimental.

TABLE 3.7 – Incertitudes sur les appareils de mesures

Appareil	Gamme de mesure	Précision / Incertitudes
Débitmètre massique	0,003 ... 50 NL/min	$\pm 0.9\%$ pleine échelle (20-100% gamme) $\pm 0.18\%$ pleine échelle (1-20% gamme)
Thermo-Hygromètre	0 ... 100 %HR -100 ... 200°C	± 0.8 %HR / $\pm 0,1$ K / temps de réponse τ 63 : sans filtre < 10 s
Thermocouple de type K	0 ... 1100°C	$\pm 0,1^{\circ}\text{C}$
Capteur de pression différentiel	0 ... 100 Pa	$\pm 0.5\%$ de la lecture $\pm 1\text{Pa}$

3.4.4 Contrôle et Acquisition / Diagramme de l'instrumentation / schéma du labview©

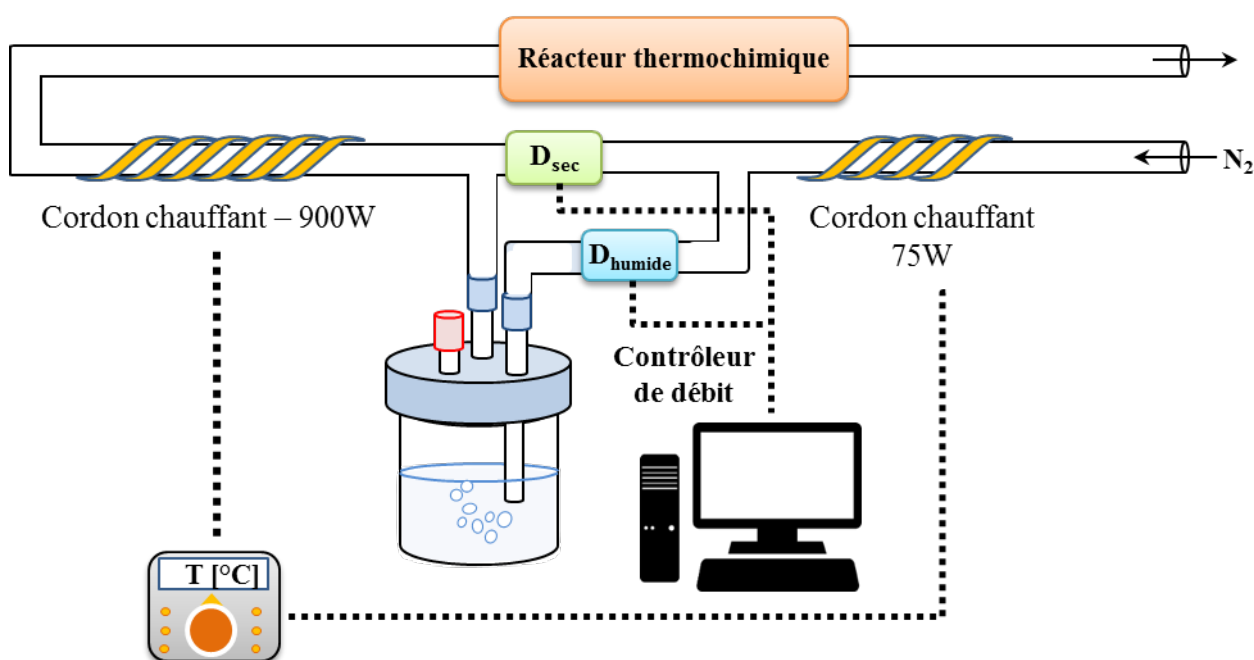


FIGURE 3.25 – Contrôle des débitmètres et cordons chauffants

Afin d'en simplifier la gestion mais surtout de sécuriser l'installation du banc expérimental, un système de programmation et contrôle a été mis en place via l'interface Labview©. Celle-ci permet ainsi le pilotage des débitmètres qui sont à la fois « contrôleur » et « mesureur ». Une consigne de débit est ainsi envoyée aux débitmètres qui renvoient ensuite la mesure réelle de débit qui les traverse respectivement. Cette mesure est sans cesse comparée à la valeur de consigne via un PID (Proportionnel Intégrale Dérivé). De plus, les deux cordons chauffants ont été équipés de contrôleur de température fonctionnant également avec un système de régulation de type PID. Contrairement aux débitmètres, les contrôleurs de température sont régulés directement via leur interface digitale sur laquelle la température de consigne est programmable et ne sont pas reliés au programme Labview©. La température de consigne est comparée à la température mesurée en sortie des cordons chauffants. La Figure 3.25 présente de manière schématique le contrôle des débitmètres et cordons chauffants.

De même que pour les débitmètres, l'ensemble des mesures des capteurs du banc expérimental est récupéré et collecté dans le fichier Labview© qui permet ainsi une gestion et optimisation en temps réel des conditions expérimentales.

L'instrumentation du banc expérimental est présentée en Figure 3.26. Un châssis NI compactDAC (cDAQ-9185) constitué de 2 modules a été choisi afin d'alimenter en tension les différents capteurs et d'en collecter les données. Le premier module NI 9263 permet le contrôle des débitmètres tandis que le deuxième, le NI 9205 permet lui de collecter les mesures de températures, d'hygrométries, de pressions et de débits. Afin d'alimenter en tension les capteurs, une alimentation de 24 V et une de 3 V ont été connectées aux modules.

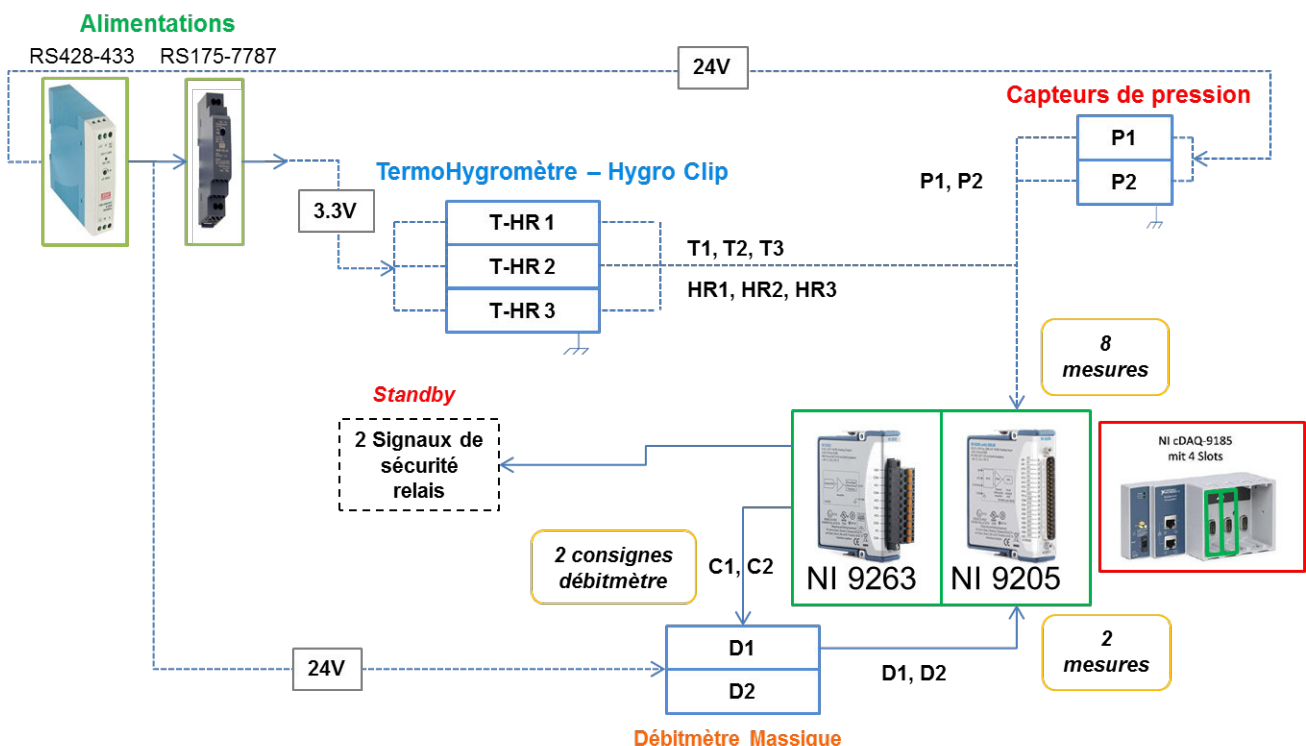


FIGURE 3.26 – Diagramme de l'instrumentation du banc expérimental

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, un prototype de stockage de chaleur (réacteur thermochimique) a été dimensionné et mis en place au laboratoire afin de caractériser à l'échelle macroscopique un matériau composite constitué d'une matrice hôte non-active imprégnée de cristaux de sels réactifs. Concernant la fabrication des échantillons composites, les différents essais ont permis de mettre au point les protocoles expérimentaux. Il est à noter que certains points diffèrent suivant le type de matériau hôte utilisé.

Pour la fabrication de matériaux composites à base de pâte de céramique :

- Utiliser une solution sursaturée de sel
- Utiliser une matrice à forte porosité
- Un temps d'imprégnation compris entre 30 minutes et 1 heure suffit pour imprégner un maximum de sel dans la matrice
- Éviter les imprégnations successives qui risquent de détruire l'échantillon

Pour la fabrication de matériaux composites à base de mousse :

- Utiliser une solution sursaturée de sel
- Un temps d'imprégnation compris entre 30 minutes et 1 heure suffit pour imprégner un maximum de sel dans la matrice
- Les imprégnations successives peuvent être réalisées sans soucis de détérioration de la matrice. Seulement deux imprégnations successives permettent déjà d'atteindre un taux d'imprégnation très élevé : de l'ordre de 90% de sel imprégné.

De plus, les études préliminaires réalisées sur des composites constitués de matrices poreuses en céramiques imprégnées de LaCl_3 ont montré des résultats prometteurs. Lors des études sous azote sec (c'est-à-dire sans réaction chimique) le sel reste accroché à la matrice sans être entraîné par le flux de gaz, et ce même avec de forts débits (jusqu'à $200 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$). Les études menées sous flux d'azote humide (c'est-à-dire avec réaction chimique), ont montré que le dégagement de chaleur (la variation de température aux bornes de l'échantillon) était influencé par le débit de gaz mais également par le taux d'imprégnation des matériaux hôtes. En effet, une variation de température plus importante est obtenue avec des débits plus faibles ($\sim \text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$). De même, plus le taux d'imprégnation de la matrice est élevé, plus le dégagement de chaleur sera important. Aussi, des études en lit de sel via une colonne d'hydratation en verre (donc transparente) ont permis de mettre en évidence les phénomènes parasites identifiés dans la littérature tels que le gonflement du matériau, l'agglomération ou encore la création de passages préférentiels pour le gaz. Ainsi, ces premiers résultats confirment la nécessité d'utiliser des matériaux composites pour augmenter les transferts de chaleur et de masse au sein des sels réactifs.

Enfin, suite à ces résultats préliminaires, un prototype de stockage de chaleur à l'échelle du laboratoire a été conçu. Une cassette amovible a été élaborée afin de permettre la mise en place des différents échantillons. Le banc expérimental a permis de tester les échantillons de sels réactifs à plus grande échelle ($\sim \text{cm}$) pour différents paramètres et conditions opératoires. Les résultats sont présentés dans les deux chapitres suivants (Chapitre 4 et 5).

Étude des matériaux composites à base de matrice céramique

La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi!

Albert Einstein

Suite aux études préliminaires concernant la fabrication de matériaux composites et aux tests de débits discutés dans le chapitre précédent, le banc expérimental a été conçu et mis en place au laboratoire afin de tester les performances du LaCl_3 à plus grande échelle ($\sim \text{cm}^2$) et de les comparer aux autres sels prometteurs. L'objectif de ce réacteur thermochimique est d'étudier les transferts de masse et chaleur au cours de la réaction thermochimique pour différentes mises en œuvre du sel réactif. Le chlorure de lanthane est tout d'abord testé en lit de sel réactif puis sous forme de matériau composite : matrice poreuse imprégnée de sel. Pour cette deuxième configuration, trois matériaux hôtes sont testés et comparés : une céramique polycristalline (zircon) élaborée et fabriquée par impression 3D au laboratoire MATEIS, ainsi que deux mousses commerciales de céramique d'alumine et de polyuréthane. Dans ce chapitre, les matériaux hôtes en céramiques (zircon et alumine) sont étudiées, tandis que l'étude des mousses de polyuréthane feront l'objet du chapitre suivant (cf. Chapitre 5).

La cyclabilité et les performances thermiques de ces matériaux composites sont évaluées et comparées. La quantité d'énergie stockée lors de la phase de charge (déshydratation) et libérée lors de la décharge (hydratation) peut ainsi être quantifiée. Des études de performances thermiques en fonction de différents paramètres comme le débit ou l'hygrométrie de l'azote ont été menées sur les différents échantillons. Ainsi, les températures maximales dégagées et les puissances de réaction sont calculées et comparées.

Sommaire

4.1 Étude en hydratation	145
4.1.1 Protocole opératoire	145
4.1.2 Choix des conditions expérimentales	146
4.1.3 Calculs de puissances et densités énergétiques	147
4.1.3.1 Puissance de chaleur sensible	147
4.1.3.2 Puissance enthalpique sur l'azote humide	148
4.1.3.3 Puissance de réaction sur le sel	148
4.1.3.4 Incertitudes sur les puissances	149
4.1.3.5 Variation de la masse au cours du temps	150
4.1.3.6 Densité énergétique :	151
4.1.3.7 Avancement de la réaction :	151
4.2 Étude du LaCl_3 en lit de sel	151
4.2.1 Mise en œuvre du matériau	151
4.2.2 Résultats expérimentaux	153
4.2.2.1 Étude des températures maximales	153
4.2.2.2 Puissances dégagées lors de la réaction chimique	158
4.2.2.3 Énergie libérée par la réaction chimique	160
4.2.3 Perte de charge du lit de sel	161
4.3 Étude du LaCl_3 sous forme de matériau composite à base de cé-	
ramique	162
4.3.1 Matrices poreuses en céramique	162
4.3.1.1 Mise en œuvre du matériau composite	162
4.3.1.2 Résultats expérimentaux	164
4.3.2 Mousse d'alumine	171
4.3.2.1 Mise en œuvre du matériau composite	171
4.3.2.2 Résultats expérimentaux	171
4.4 Conclusion	173

4.1 Étude en hydratation

4.1.1 Protocole opératoire

Dans ce chapitre, le processus d'hydratation du chlorure de lanthane est étudié sous plusieurs mises en œuvre : en lit de sel réactif et sous forme de matériau composite par imprégnation dans des matrices poreuses. Pour cette deuxième configuration, plusieurs matériaux hôtes sont étudiés. Une étude similaire est également réalisée sur le bromure de strontium afin de comparer les performances des deux sels. Tous les échantillons ont été testés dans des conditions similaires. Afin de ne pas risquer d'endommager les échantillons entre deux expériences, des cassettes identiques à celle en aluminium, présentées dans la description du réacteur (cf. section 3.3.3), ont été fabriquées par impression 3D au CETHIL. Ces nouvelles cassettes en polymère thermoplastique, produites en seulement quelques heures ont permis d'améliorer le procédé de fabrication et de test des matériaux : chaque échantillon testé possède ainsi sa propre cassette. Cet assemblage présente l'avantage de pouvoir manipuler la cassette sans risquer d'endommager l'échantillon à l'intérieur (déformation, perte de matériau réactif, etc). De plus, d'un point de vue thermique, le choix d'utiliser un matériau polymère semble plus intéressant car plus isolant qu'une pièce d'aluminium (comme la cassette initiale). Néanmoins, contrairement à l'aluminium qui résiste à des températures très élevées, la température maximale de déshydratation des échantillons est restreinte à la température de transition vitreuse de polymère choisi. Le polymère utilisé a ainsi été choisi en fonction de ses propriétés thermiques et en particulier sa température de transition vitreuse : température à partir de laquelle le matériau passe d'un état caoutchouteux à un état vitreux (solide). Cette température correspond donc à un changement des propriétés mécaniques du matériau. Lorsqu'elle est franchie, le matériau acquiert une plus grande capacité de déformation. En d'autres termes, passée cette température, le polymère se ramollit et perd sa structure d'origine. Pour notre étude, cela se traduirait par une mauvaise étanchéité entre la cassette et l'enveloppe du réacteur. Ce qui conduirait à une possible déviation du flux d'azote humide vers l'extérieur du réacteur et créerait ainsi des pertes thermiques. Aussi, si la déformation de la cassette est trop importante, celle-ci ne lui permettrait plus de s'insérer dans le réacteur. Le tableau 4.1 présente les températures de transition vitreuse des deux polymères pouvant être utilisés pour la fabrication de cassettes par impression 3D. L'ABS (acrylonitrile butadiène styrène) a ainsi été choisi pour sa température de transition vitreuse plus élevée, permettant une déshydratation des matériaux réactifs plus haute en température et plus rapide.

TABLE 4.1 – Températures de transition vitreuse des matériaux polymères pour la fabrication des cassettes

Polymère	Abréviation	Température moyenne de transition vitreuse [°C]
Acrylonitrile Butadiène Styrène	ABS	105
Polyéthylène Téréphtalate Glycolisé	PETG	80

Afin d'être sûr que le matériau ne s'hydrate pas avant le début des essais, plusieurs étapes de mise en œuvre sont réalisées avant le début de l'hydratation. Une fois l'échantillon préparé (par imprégnation pour les matériaux composites ou broyage du sel réactif sous forme de poudre

pour la mise en œuvre en lit de sel - cf. Chapitre 3) et assemblé avec sa cassette, l'ensemble est placé plusieurs heures dans une étuve à 100 °C (<105 °C pour ne pas risquer d'atteindre la température de transition vitreuse de l'ABS). Après plusieurs heures de déshydratation, les échantillons sont pesés à intervalles réguliers afin d'être certain de l'état anhydre du matériau réactif avec de commencer les essais d'hydratation.

la masse des échantillons en cours de déshydratation est relevée à intervalles réguliers. Une fois cette masse constante, l'échantillon est considéré déshydraté. Avant de placer l'échantillon dans le réacteur, un flux d'azote 100% sec circule dans l'ensemble des conduites et du réacteur du banc expérimental. Les mesures d'hygrométries sont relevées via l'interface du logiciel Labview© connectée au système (Cf. chapitre 3). L'échantillon est alors pesé avec une balance de précision (± 0.1 mg) puis placé dans le réacteur. Il est important de faire refroidir l'échantillon et sa cassette (qui sortent tous deux de l'étuve à 100 °C) avant de commencer le processus d'hydratation. Une fois la température de l'échantillon redescendue, l'hydratation peut commencer : différentes consignes sont alors données aux débitmètres des voies sèches et humides afin de contrôler et réguler l'humidité souhaitée du gaz en entrée du réacteur thermochimique. Le critère d'arrêt des essais était des pressions de vapeur d'eau égales en entrée et sortie du réacteur et une variation de température inférieure à 0,10°C. La figure 4.1 présente le protocole opératoire pour la mise en œuvre et le test des matériaux réactifs pour les différentes configurations étudiées.

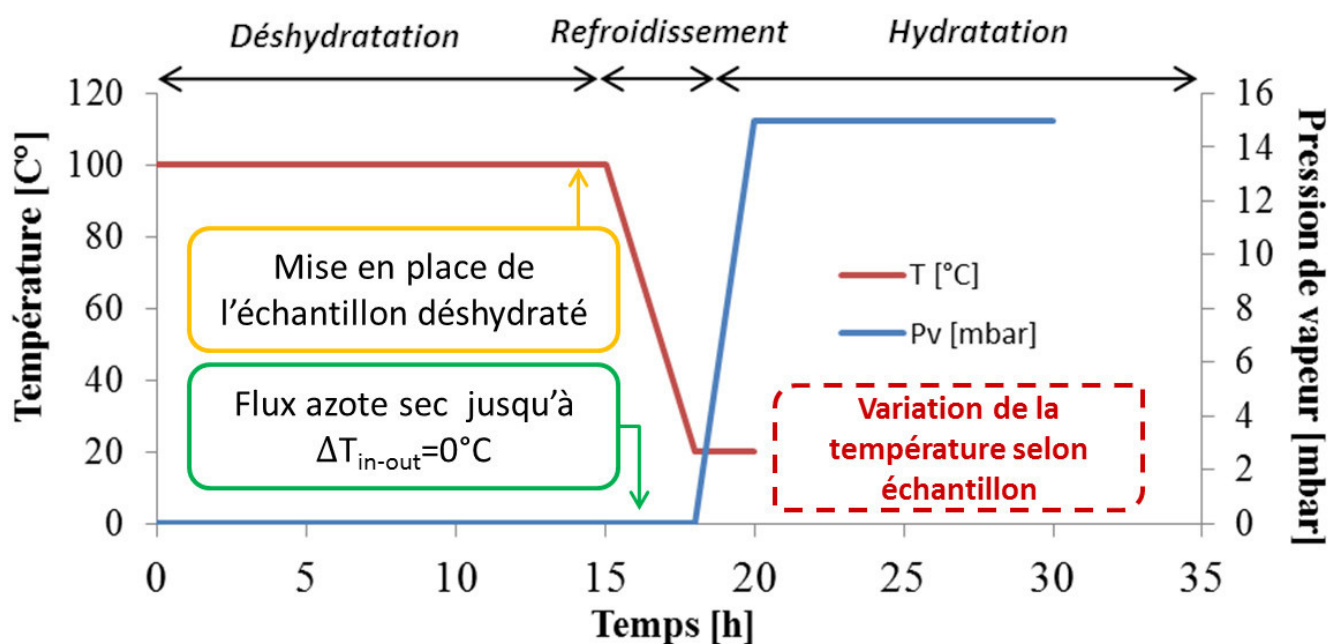


FIGURE 4.1 – Protocole opératoire pour les études d'hydratation des sels réactifs

4.1.2 Choix des conditions expérimentales

Afin de tester les performances en hydratation du chlorure de lanthane, différentes études et mises en œuvres sont réalisées. Le matériau est tout d'abord étudié en lit de sel, puis sous forme de matériau composite. Pour toutes ces configurations, plusieurs débits de gaz sont testés (de 1 à 4 NL.min⁻¹) et ce pour trois humidités relatives différentes : 50, 60 et 70%. Il est certes évident que pour un débit donné, plus l'humidité du gaz est élevée, plus la température de réaction et ainsi la puissance dégagées devraient être importantes, pourtant il n'a pas été fait

le choix de travailler avec des taux d'humidité plus importants dans un souci de cohérence avec l'application recherchée. En effet, pour une application bâtiment, humidifier un gaz est très énergivore. À terme, l'objectif serait d'utiliser l'air intérieur humide pour faire fonctionner ce type de système thermochimique. C'est pourquoi, ce choix de travailler avec des pressions partielles de vapeur d'eau proches des conditions ambiantes a été fait.

4.1.3 Calculs de puissances et densités énergétiques

Dans le système thermochimique étudié, deux types de charges peuvent être évaluées. Les charges thermiques directement liées aux apports ou déperditions de chaleur en (W), caractérisées en hydratation par l'élévation de la température du sel et les charges hydriques qui correspondent aux apports internes d'humidités en (W) ou le plus souvent en ($\text{kg}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{gas}}$). La partie hydrique du bilan de chaleur représente la variation d'humidité entre l'entrée et la sortie du réacteur thermochimique due à la réaction chimique (endo ou exothermique). Ces deux charges constituent ainsi les puissances sensibles et latente du bilan de chaleur. Aussi, une troisième puissance peut être calculée : la puissance de réaction du sel. Seuls les équations finales pour calculer ces trois puissances sont présentés ici, les détails des calculs sont disponibles en annexe 1.

Les calculs développés ci-après, seront ensuite appliqués aux différents cas expérimentaux étudiés. Afin de comparer les différents échantillons et mises en œuvre, les puissances seront exprimées par unité de volume et/ou de masse. Les puissances volumiques tiennent compte de la mise en œuvre du sel tandis que les puissances spécifiques sont calculées par rapport à la masse de sel déshydraté contenue dans les matrices hôtes.

4.1.3.1 Puissance de chaleur sensible

La puissance sensible correspond à la puissance de la réaction permettant l'élévation (en hydratation, respectivement la diminution en déshydratation) de la température de l'azote humide entre l'entrée et la sortie du milieu réactif. En d'autres termes, c'est la puissance "réellement" utile pour notre application bâtiment car c'est elle qui servira à chauffer les pièces. Elle peut être calculée par la relation 4.1 et prend en compte les capacités calorifiques de l'azote sec et de la vapeur d'eau. La teneur en eau (w_{eau}) de l'azote humide étant très faible ($\sim g_{\text{eau}} \cdot g_{N_2}^{-1}$), la partie sensible de la vapeur a été négligée dans le calcul de la puissance utile. La puissance sensible est ainsi calculée par la relation donnée par l'équation 4.2.

La puissance sensible est ainsi calculée par la relation :

$$P_{\text{sensible}} = \dot{m}_{N_2} \cdot [(Cp_{N_2} \cdot \Delta T) + (w_{\text{eau}} \cdot Cp_{\text{eau}} \cdot \Delta T)] \quad [\text{W}] \quad (4.1)$$

$$P_{\text{sensible}} = \dot{m}_{N_2} \cdot Cp_{N_2} \cdot \Delta T \quad [\text{W}] \quad (4.2)$$

Les résultats de puissances sensibles peuvent également être exprimés en puissance spécifique - c'est-à-dire en fonction de la masse de sel imprégné (en $[\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}]$) - et en puissance volumique, afin de considérer le volume de l'échantillon une fois mis en œuvre (en $[\text{W} \cdot \text{m}^{-3}]$).

4.1.3.2 Puissance enthalpique sur l'azote humide

La puissance enthalpique sur l'azote humide correspond à la variation d'enthalpie, donc de l'humidité et de la température, aux bornes de l'échantillon au cours de la réaction d'hydratation. Elle s'exprime en fonction du débit d'azote et de la variation d'enthalpie (Cf. équation 4.3). Par l'application de la loi des gaz parfaits et de la loi de Dalton, la puissance enthalpique peut être exprimée par la relation 4.4 (cf. détail des calculs en Annexe 2) :

$$P_{enthalpique} = \dot{m}_{N_2} \cdot \Delta h \quad [\text{W}] \quad (4.3)$$

Où Δh correspond à la variation d'enthalpie spécifique de l'azote humide non saturé. Le calcul de l'enthalpie spécifique prend en compte le potentiel de chaleur latente ainsi qu'une part de chaleur sensible. La puissance enthalpique peut alors être exprimée par la relation :

$$P_{enthalpique} = \dot{m}_{N_2} \cdot [(w_{out} \cdot C_{p_v} \cdot T_{out} - w_{in} \cdot C_{p_v} \cdot T_{in}) + L_v(w_{out} - w_{in}) + C_{p_{N_2}}(T_{out} - T_{in})] \quad (4.4)$$

4.1.3.3 Puissance de réaction sur le sel

La puissance de réaction du sel correspond à l'énergie stockée dans le sel, qui peut potentiellement être libérée lors de la réaction chimique. Cette puissance "théorique", fournie par la réaction, est calculée à partir des résultats d'enthalpies de réactions obtenus sur l'ATG-DSC et de la variation de masse du sel au cours du temps (Cf. Chapitre 2). La puissance de réaction sur le sel peut ainsi être exprimée par la relation :

$$P_{sel \text{ hydraté}} = \frac{dm_{(\text{solide hydraté} - \text{solide initial})}}{dt \cdot M_{H_2O}} \cdot \frac{\Delta H_r^0}{\nu} \quad (4.5)$$

Où la variation de masse au cours du temps s'exprime elle-même par la variation d'humidité aux bornes du réacteur (cf. équation 4.14).

Afin de calculer le ΔH_r^0 , une moyenne pondérée des enthalpies de réactions ΔH_r^0 obtenues pour chacune des trois réactions de déshydratation du sel a été effectuée.

$$\Delta H_{r_{moyen}}^0 = \frac{\frac{\Delta H_{r(7-3)}^0}{4} + \frac{\Delta H_{r(3-1)}^0}{2} + \frac{\Delta H_{r(1-0)}^0}{1}}{3} = \frac{\Delta H_r^0}{7} \quad (4.6)$$

Avec $\Delta H_{r_{moyen}}^0$ la moyenne pondérée des enthalpies de réactions du chlorure de lanthane en $[\text{J} \cdot \text{mol}_{eau}^{-1}]$, soit par application numérique, $64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{eau}^{-1}$ et ΔH_r^0 l'enthalpie de réaction du matériau en $[\text{J} \cdot \text{mol}_{sel}^{-1}]$, soit $448 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{sel}^{-1}$

4.1.3.4 Incertitudes sur les puissances

Compte tenu des ordres de grandeurs similaires en termes de températures obtenues pour les matériaux composites, les calculs d'incertitudes ont été réalisés sur un échantillon de mousse de polyuréthane imprégné de 71,7% de LaCl_3 .

Incertitude sur le calcul de la puissance sensible :

L'incertitude sur le calcul de la puissance sensible s'exprime par :

$$\frac{\Delta P}{P} = \left(\frac{\Delta \dot{m}_{N_2}}{\dot{m}_{N_2}} + \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} \right) \quad (4.7)$$

Les résultats donnent une incertitude relative minimale, localisée au début de la réaction au niveau du pic, de 3%. Cette incertitude relative augmente au cours de la réaction, avec la diminution de la variation de température aux bornes de l'échantillon, comme le montre la figure 4.2. Ainsi, après environ 1h de réaction, l'incertitude relative est supérieure à 40%.

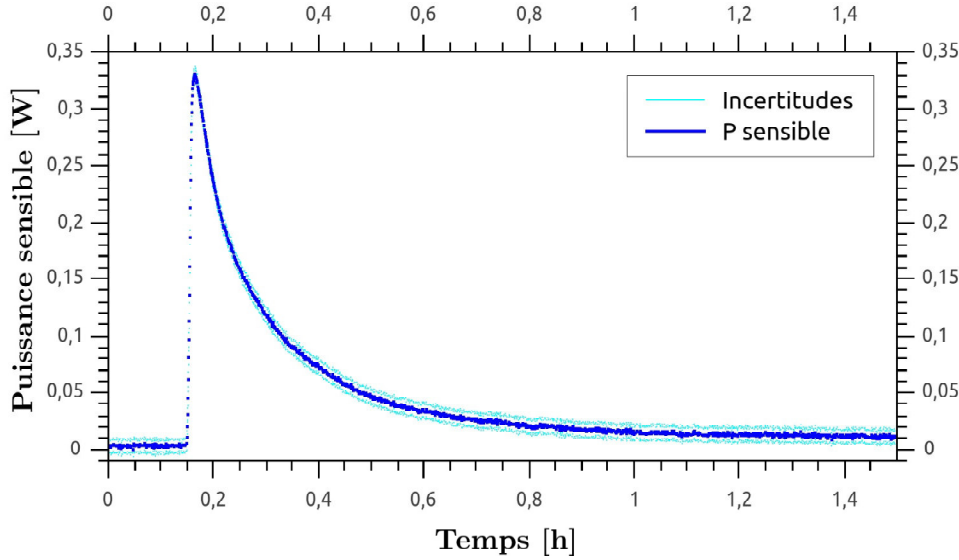


FIGURE 4.2 – Incertitude sur les mesures de puissance sensible

Incertitude sur la puissance enthalpique sur l'azote humide :

L'incertitude relative de la puissance enthalpique est exprimée par la relation 4.8. Les expressions des différentes grandeurs d'air humide utilisées sont données en annexe 2.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta P}{P} = & \left(\frac{\Delta \dot{m}_{N_2}}{\dot{m}_{N_2}} \cdot [(w_{out} \cdot C_{p_v} \cdot T_{out} - w_{in} \cdot C_{p_v} \cdot T_{in}) + L_v(w_{out} - w_{in}) + C_{p_{N_2}}(T_{out} - T_{in})] \right) \\ & + \dot{m}_{N_2} \cdot \left[\left(\frac{\Delta w_{out}}{w_{out}} \cdot C_{p_{N_2}} \cdot T_{out} + \frac{\Delta T_{out}}{T_{out}} \cdot C_{p_{N_2}} \cdot w_{out} \right) + \left(\frac{\Delta w_{in}}{w_{in}} \cdot C_{p_{N_2}} \cdot T_{in} + \frac{\Delta T_{in}}{T_{out}} \cdot C_{p_{N_2}} \cdot w_{in} \right) \right. \\ & \left. + \left(\frac{\Delta w_{out}}{w_{out}} \cdot L_v \right) + \left(\frac{\Delta w_{in}}{w_{in}} \cdot L_v \right) + \left(\frac{\Delta T_{out}}{T_{out}} \cdot C_{p_{N_2}} \right) + \left(\frac{\Delta T_{in}}{T_{in}} \cdot C_{p_{N_2}} \right) \right] \quad (4.8) \end{aligned}$$

Où l'incertitude relative de la teneur en eau du gaz humide est exprimée par :

$$\frac{\Delta w}{w} = \frac{M_v}{M_{N_2}} \cdot \Delta P_v \cdot \frac{P_{atm}}{(P_{atm} - P_v)^2} \quad (4.9)$$

De même, l'incertitude relative de la pression partielle de vapeur d'eau est :

$$\frac{\Delta P_v}{P_v} = \frac{\Delta(\%HR)}{(\%HR)} + \frac{\Delta P_{v_{sat}}}{P_{v_{sat}}} \quad (4.10)$$

et,

$$\frac{\Delta P_{v_{sat}}}{P_{v_{sat}}} = \left[\frac{31,607}{(31,607 + 0,1311 \cdot T)^2} \right] \cdot \ln(10) \cdot 10^{2,7877 + \left(\frac{T}{31,607 + 0,1311 \cdot T} \right)} \quad (4.11)$$

Avec T, les températures mesurées par les thermo-hygromètres aux bornes du réacteur et $P_{v_{sat}}$ donné en équation 4.18. L'application numérique montre que l'incertitude relative augmente lorsque la variation de température diminue. Une incertitude relative de 15% est notée au bout d'une heure de réaction, puis l'incertitude est comprise entre 40 et 45% après 1h30.

Incertitude sur la puissance de réaction :

De même que précédemment, l'incertitude sur le calcul de la puissance de réaction s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{\Delta P}{P} = \left(2 \cdot \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta(\Delta H_r^0)}{\Delta H_r^0} \right) \quad (4.12)$$

Avec,

$$\frac{\Delta(\Delta H_r^0)}{\Delta H_r^0} = \left(\frac{\Delta(\sum P_{DSC})}{\sum P_{DSC}} + \frac{\Delta m}{m} \right) \quad (4.13)$$

L'incertitude relative sur le flux de chaleur mesuré par DSC est évalué à 0,2 μ W car cela correspond au bruit du signal DSC donné par le constructeur. Pour rappel, la précision sur la mesure de masse est de $\pm 0,01\%$ (Cf section 2.1.1). L'application numérique montre de faibles incertitudes, de l'ordre de 0,2% au début de la réaction. Cette incertitude relative augmente lorsque la variation de température diminue. Après 1h de réaction, l'incertitude est de 2,5%.

4.1.3.5 Variation de la masse au cours du temps

La variation de masse au cours du temps a été calculée à l'aide de la variation d'humidité aux bornes de l'échantillon par la relation suivante :

$$\boxed{\frac{dm_{(\text{solide hydraté} - \text{solide initial})}}{dt} = \frac{dm}{dt} = (w_{in} - w_{out}) \cdot \dot{m}_{N_2}} \quad (4.14)$$

4.1.3.6 Densité énergétique :

À partir du calcul de ΔH_r^0 expliqué précédemment, la densité énergétique "théorique" a pu être calculée. L'équation 4.15 ci-dessous donne la formule littérale de son expression :

$$Dec = \frac{m_{LaCl_3 \cdot 7H_2O} \cdot \Delta H_r^0}{Volume \cdot M_{LaCl_3 \cdot 7H_2O}} \quad [J.m^3] \quad (4.15)$$

Où, l'enthalpie de réaction du matériau ΔH_r^0 est exprimée en $[J.mol_{sel}^{-1}]$, le volume de l'échantillon en $[m^3]$ et la masse molaire du $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ en $[g.mol^{-1}]$

4.1.3.7 Avancement de la réaction :

L'avancement de la réaction, représentant le nombre de molécules d'eau sorbé lors de l'hydratation du matériau, a été calculé à l'aide de l'équation 4.16 :

$$Avancement = \frac{n_{H_2O}}{n_{LaCl_3}} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} \cdot \frac{M_{LaCl_3}}{m_{LaCl_3}} \quad (4.16)$$

4.2 Étude du $LaCl_3$ en lit de sel

Le chlorure de lanthane est tout d'abord étudié à l'échelle du réacteur thermochimique dans la configuration lit de sel. L'objectif de cette première étude est d'évaluer et qualifier les potentiels problèmes d'agglomération (mis en avant dans la littérature [14]) et ainsi comprendre l'intérêt des matrices poreuses pour l'élaboration de matériaux composites.

4.2.1 Mise en œuvre du matériau



FIGURE 4.3 – Taille des cristaux de poudre de $LaCl_3$

Pour les études en lit de sel, le matériau réactif est préalablement broyé puis déshydraté dans une étuve à $100^\circ C$, il est ensuite intégré dans un module réalisé en ABS aux dimensions de la cassette du réacteur thermochimique. Des grilles placées de part et d'autres du modules

permettent au flux de gaz de traverser l'échantillon tout en retenant le matériau réactif. Afin d'être certain qu'aucune partie de la poudre de matériau réactif ne soit entraînée par le flux d'azote, deux grilles dont la taille du maillage diffère sont superposées l'une sur l'autre : une de cuivre dont le maillage est grossier ($\sim 550 \mu\text{m}$) et l'autre d'une maille en plastique plus resserrée ($\sim 330 \mu\text{m}$). Malgré la superposition de ces deux grilles, les plus petits grains passent au travers, c'est pourquoi, un broyage plus grossier est finalement réalisé. La figure 4.3 montre les grains de sel préalablement déshydratés avant d'être insérés dans le module.

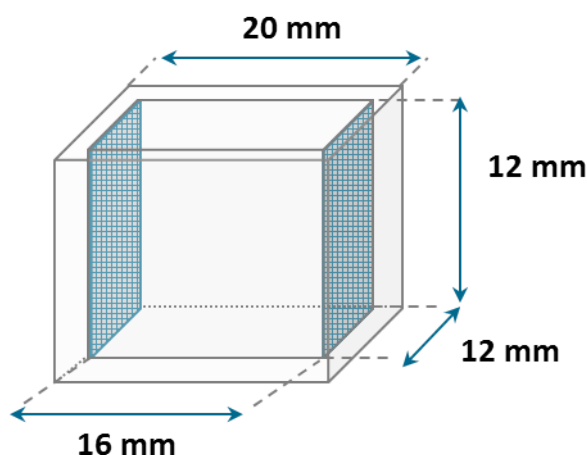


FIGURE 4.4 – Représentation en 3 dimensions du module fabriqué en ABS par impression 3D pour les essais en configuration en lit de sel

Le module contenant le sel réactif est représenté en trois dimensions sur la figure 4.4 tandis que la figure 4.5 présente des photographies de l'ensemble des pièces permettant l'obtention de la configuration souhaitée. Une fois chargé en matériau, le module est intégré dans une cassette en ABS, puis le tout est à nouveau placé dans l'étude à 100°C afin d'être sûr que le matériau ne s'est pas réhydraté le temps de sa mise en œuvre.

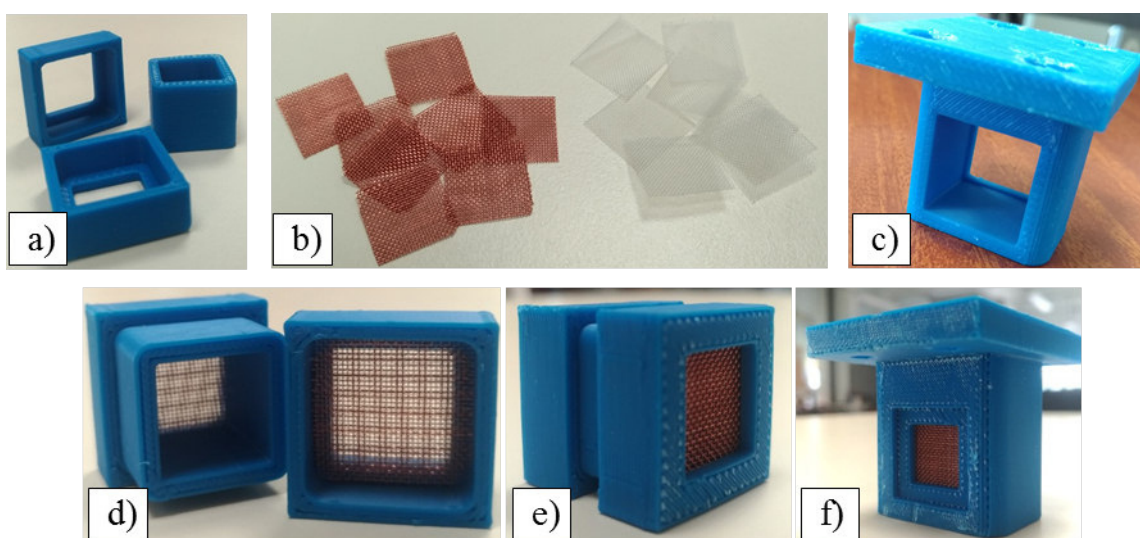


FIGURE 4.5 – Mise en oeuvre de la configuration en lit de sel : Pièces d'assemblage constituant le module (a), grille de cuivre et polymère (b), cassette avec rebord intérieur pour maintenir le module et l'échantillon (c), mise en place des deux grilles (d), insertion du sel déshydraté dans le module (e), intégration de l'ensemble dans la cassette ABS (f)

4.2.2 Résultats expérimentaux

4.2.2.1 Étude des températures maximales

Pour cette première étude, trois débits sont testés : 1, 2 et 3 NL.min⁻¹ sur des échantillons de masses comprises entre 1,46 et 1,72 g de poudre de chlorure de lanthane anhydre. Chaque échantillon est testé suivant le protocole détaillé dans la section 4.1. Afin d'évaluer les performances du sel en cyclage, en termes de maintien dans le réacteur mais également de chaleur dégagée, certains échantillons sont testés sur plusieurs cycles consécutifs.

Pour chaque essai, plusieurs paramètres sont mesurés comme la température ou encore l'humidité relative en entrée et sortie du réacteur. Pour la suite, la notion de pression partielle de vapeur d'eau sera utilisée pour discuter des différentes humidités de l'azote. Étant donné que l'humidité relative d'un gaz dépend de la température d'étude et que celle-ci varie entre les différents essais, il semble important de s'en affranchir et d'utiliser ainsi une grandeur comparable à toutes les expériences. La relation liant l'humidité relative d'un gaz à sa pression de vapeur d'eau est la suivante (4.17) :

$$\%HR = \frac{P_v}{P_{v_{sat}}} \quad (4.17)$$

Avec $P_{v_{sat}}$, la pression de vapeur saturante du gaz. Elle correspond à la pression d'équilibre entre les phases gazeuse et liquide d'un même élément. Elle dépend de la température et peut être calculée par la relation exprimée dans l'équation (4.18) [128] :

$$P_{v_{sat}} = 10^{2,7877 + \frac{\theta}{31,607 + 0,1311 \cdot \theta}} \text{ pour } \theta \geq 0^\circ\text{C} \quad (4.18)$$

La figure 4.6 donne un exemple des résultats obtenus. L'essai présenté ici a été réalisé avec un échantillon de 1,72 g de poudre de LaCl₃ et hydraté sous un flux d'azote humide à 60% avec 2 NL.min⁻¹. La variation de température est représentée en orange sur le graphique avec les pressions partielles de vapeur d'eau en entrée et sortie du réacteur thermochimique. Il est à noter que l'évolution des pressions de vapeur d'eau ne sont pas parfaitement constantes car elles ont été calculées à partir des mesures des thermo-hygromètres, et sont donc sujettes aux variations de températures de la pièce.

En thermochimie, le déclenchement de la réaction chimique est caractérisé par un pic de chaleur. La quasi totalité de l'échantillon est prêt à réagir en même temps, ce qui crée un front de réaction et ainsi un dégagement rapide et plus ou moins important de chaleur. Dans la plupart des cas, la plus grosse partie de la réaction chimique (caractérisée par le dégagement de chaleur soudain et plus ou moins intense) a lieu durant les 15-20 premières minutes. Ensuite, le dégagement de chaleur devient plus faible et la variation de température aux bornes du réacteur diminue d'abord relativement rapidement, puis plus doucement. Ces différences de pentes se voient très bien sur la courbes de l'évolution de la température sur le graphique de la figure 4.6. Au bout de 6h30, la réaction semble quasiment finie d'un point de vue des températures. Malgré ces faibles variations, la réaction thermochimique continue d'avoir lieu, et au moins 20h sont nécessaires pour obtenir un échantillon totalement hydraté.

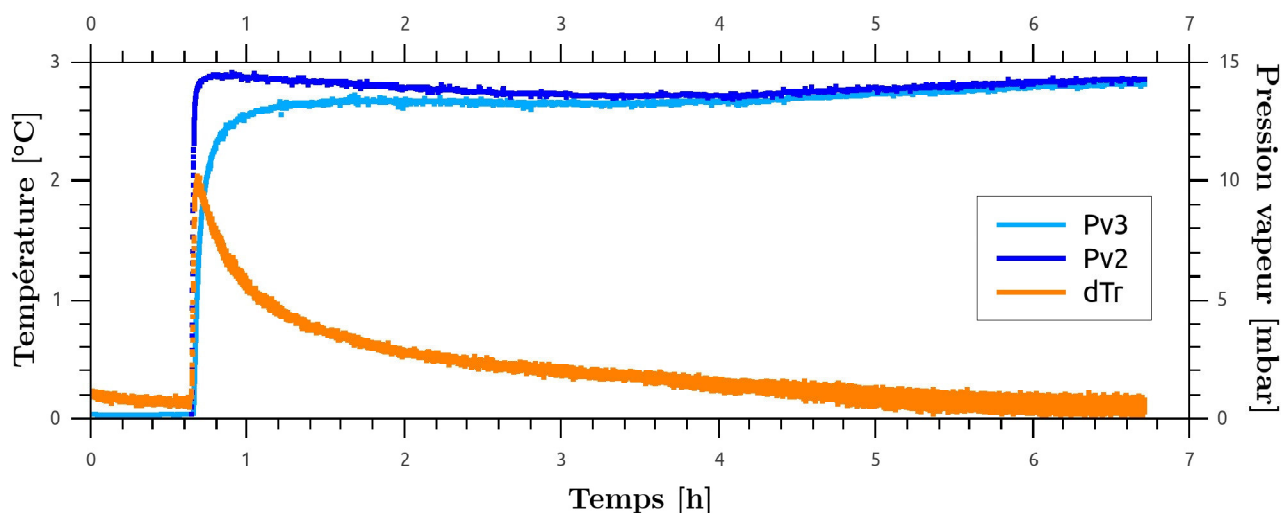


FIGURE 4.6 – Résultats d’une étude en hydratation d’un échantillon de 1,72g de poudre de LaCl_3 avec la configuration lit de sel. Essai réalisé avec un débit d’azote de $2 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour une humidité relative de 60% et pour lequel la température maximale est la plus élevée

Les températures maximales sont étudiées pour différentes conditions initiales et comparées pour chaque échantillon. La figure 4.7 présente les écarts de températures maximaux obtenus entre l’entrée et la sortie du réacteur pour les différents échantillons étudiés. Les résultats obtenus avec les échantillons en cyclages (2^{ème} et 3^{ème} cycle) sont repérés sur le graphique par des marqueurs vides, présentant seulement un contour de couleur.

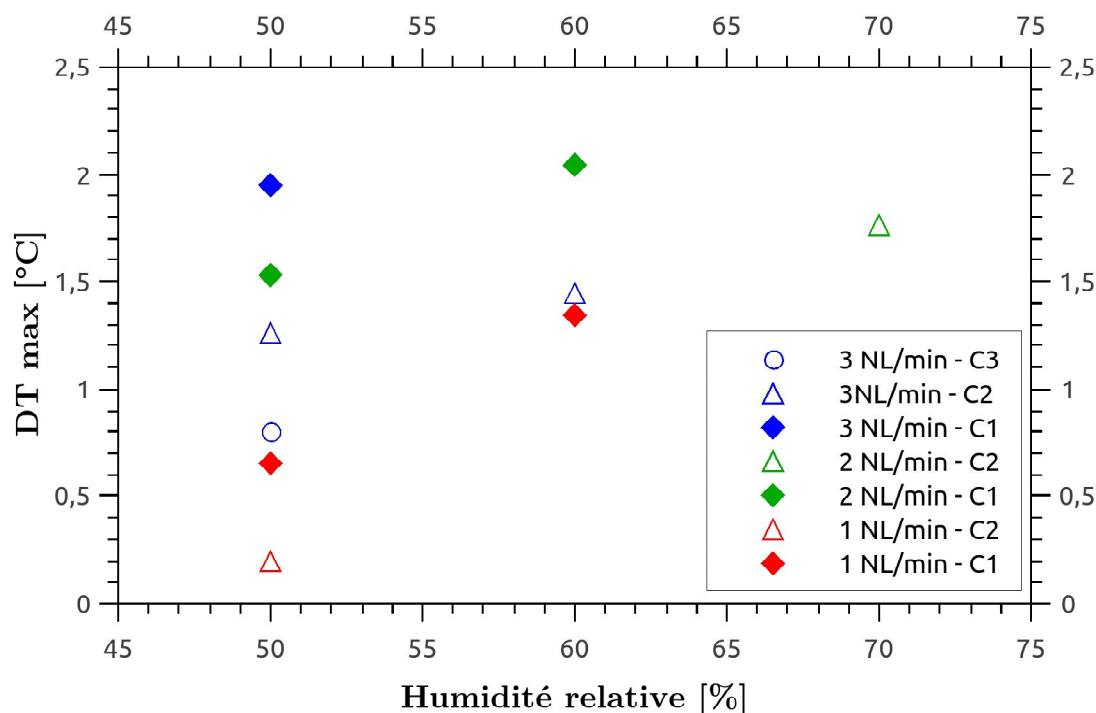


FIGURE 4.7 – Écarts maximaux de température constatés en fonction du taux d’humidité de l’azote : essais réalisés en cyclage sur trois cycles consécutifs notés C1, C2 et C3

Les résultats expérimentaux valident l’hypothèse que l’humidité relative de l’azote a un impact sur le flux de chaleur maximal dégagé lors de la réaction chimique. Plus la quantité d’eau

contenue dans l'azote augmente, plus la température maximale déchargée est importante. De même, le débit d'azote humide en entrée du système semble avoir une influence sur la variation de température effective entre l'entrée et la sortie du réacteur thermo-chimique : un débit plus important permet ainsi des variations de températures plus importantes. En effet, la quantité de molécules d'eau apportée vers les sels réactifs sera plus importante avec un débit d'azote humide plus élevé. L'augmentation de la cinétique de réaction conduit ainsi directement à l'augmentation des transferts de chaleur.

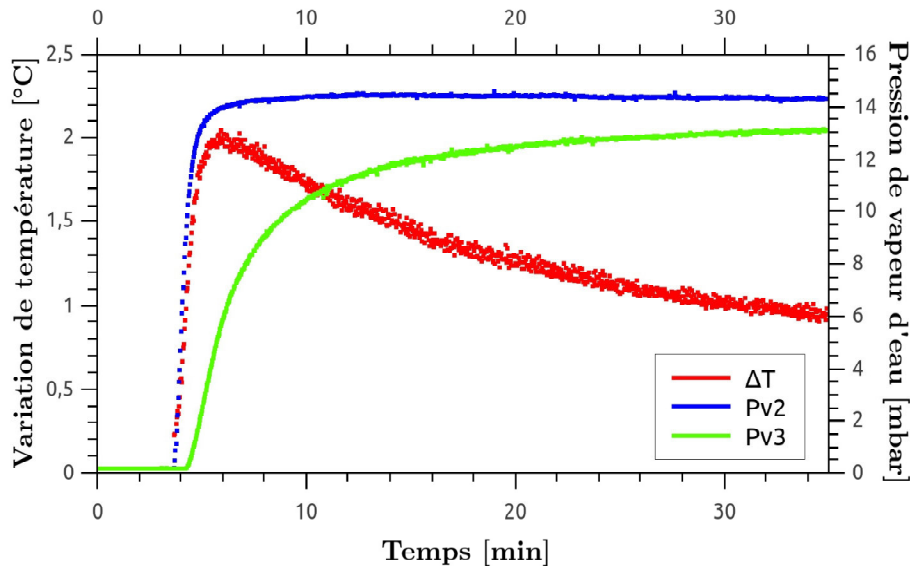


FIGURE 4.8 – Évolution de la pression de vapeur d'eau en entrée ($Pv2$) et sortie ($Pv3$) du réacteur et de la variation de la température aux bornes du réacteur thermo-chimique (ΔT)

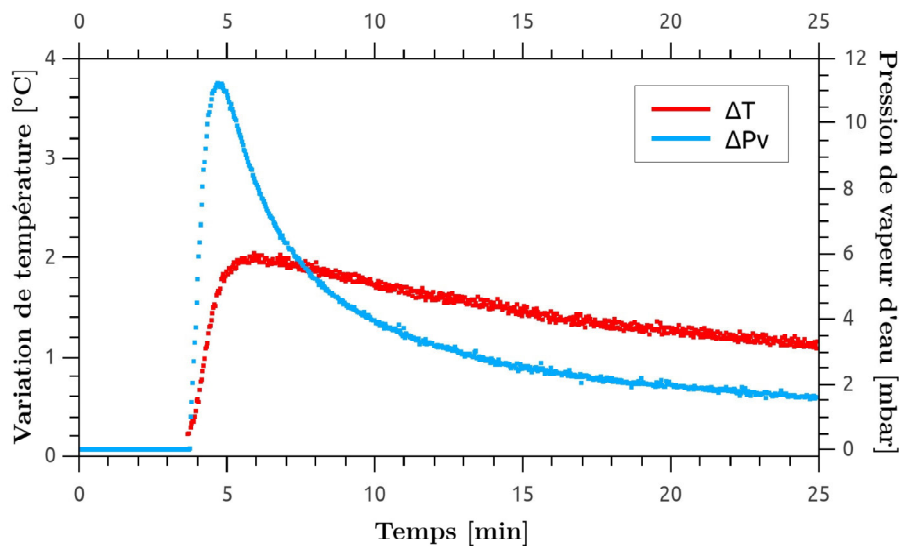


FIGURE 4.9 – Évolution de la variation de pression de vapeur d'eau (ΔPv) et de la température (ΔT) aux bornes du réacteur

La figure 4.8 montre les augmentations quasi instantanées de la température de réaction avec celle de la pression de vapeur d'eau en entrée du réacteur. Au début de l'expérience, lorsque la réaction chimique est déclenchée, presque toutes les molécules d'eau contenues dans le flux d'azote réagissent au contact du sel déshydraté. En conséquence, l'humidité (ou pression de

vapeur d'eau) en sortie de l'échantillon reste quasiment nulle quelques minutes encore après le début de la réaction, puis augmente progressivement. Ainsi, plus l'écart entre l'humidité en entrée et en sortie (DPv) est important, plus la variation de température aux bornes de l'échantillon augmente (cf. 4.9). L'augmentation de la pression de vapeur d'eau en sortie est plus lente et ne commence à augmenter que quelques minutes après le début de la réaction chimique. Au sommet du pic de chaleur, la pression en sortie est encore inférieure à celle en entrée, mais on note un début d'inflexion de la courbe Pv₃ (figure 4.8) pour évoluer vers une valeur plus stable. Une partie du sel a déjà réagi et l'ensemble des molécules d'eau du flux d'azote ne participent plus à la réaction. Le flux en sortie est alors un mélange entre de l'azote sec ayant réagi et de l'azote humide n'ayant pas réagi.

Néanmoins, les résultats obtenus présentent des variations de températures très faibles (de quelques degrés seulement) et loin des valeurs théoriques [14, 90]. Les points obtenus en cyclage présentent des flux de chaleur maximaux dégagés encore plus faibles qui traduisent une mauvaise cyclabilité des échantillons qui peut provenir directement du sel et/ou de sa mise en œuvre. Le tableau 4.2 récapitule les essais réalisés en configuration lit de sel. Le numéro de cycle correspondant à l'échantillon testé est répertorié afin d'identifier ceux qui ont été testés plusieurs fois et ainsi conclure sur leur tenue en cyclage.

TABLE 4.2 – Récapitulatif des essais en lit de sel

Débit	% HR	Cycle	DT max [°C]	Nb de mole d'eau
1 NL.min ⁻¹	50	1	0,65	1,2
	50	2	0,2	0,05
	60	1	1,34	2,8
2 NL.min ⁻¹	50	1	1,53	1,8
	60	1	2,04	2,4
	70	2	1,76	3,7
3 NL.min ⁻¹	50	1	1,95	2,2
	50	2	1,26	2,8
	50	3	0,8	2,6
	60	1	3,7	6,9
	60	2	1,45	5,0

Il semble que plus le nombre de cycles est important, plus les performances de l'échantillon se dégradent. Ceci peut s'expliquer par la formation d'agglomérats localement dans l'échantillon : les premiers fronts de réaction ayant réagi forment des blocs qui empêchent l'azote humide de passer à certains endroits, et crée ainsi des passages préférentiels à d'autres. Même si tout le sel n'a pas encore réagi, d'un point de vu température et pression de vapeur d'eau, la réaction semble finie ($\Delta T < 0,10^\circ\text{C}$). Ceci explique d'ailleurs le fait qu'aucun échantillon n'ait atteint le nombre de mole requis : à savoir 7 molécules d'eau ayant réagi pour le chlorure de lanthane (Cf. tableau 4.2). Des essais à posteriori ont montré qu'il est en effet possible d'obtenir la forme heptahydratée du chlorure de lanthane en prolongeant l'hydratation encore plusieurs heures. Même si la réaction semble terminée du point de vue des températures et des variations de l'humidité, cela n'est pas le cas du point de vue de la structure cristalline du sel. Ainsi, contrairement au début de la réaction chimique où les transferts de chaleur sont très importants et permettent à l'azote d'augmenter en température ; en fin de réaction (plus précisément à la fin du pic exothermique), des problèmes de diffusion semblent prendre le pas

sur la réaction chimique. Les transferts de masse deviennent limitant et l'azote humide ne réagit plus, ou quasiment plus. En lit de sel, ces problèmes diffusifs sont très probablement causés ou accentués par le phénomène d'agglomération qui intervient au cours de la réaction chimique. L'agglomération du sel ralenti ainsi fortement la réaction chimique.

Ce phénomène d'agglomération est d'ailleurs bien identifiable en cyclage : tous les échantillons ayant été étudiés deux (ou trois) fois consécutives présentent des résultats bien inférieurs à ceux obtenus lors du premier cycle, en termes de température de réaction. Ceci se voit également très concrètement à l'ouverture du module en fin d'expérience. Les photographies présentées sur les figures 4.10 et 4.11 montrent le sel hydraté dans le module après le deuxième et troisième cycle respectivement. Dans les deux cas, le sel semble avoir formé un bloc à certains endroits contre les parois du module et même après les avoir retourné, tout le sel ne retombe pas sous forme de poudre, une partie reste collée au module. L'agglomération est d'ailleurs d'autant plus marquée pour l'échantillon ayant cyclé trois fois. Les petits trous apparents sont le résultat des passages préférentiels formés par le flux de gaz.

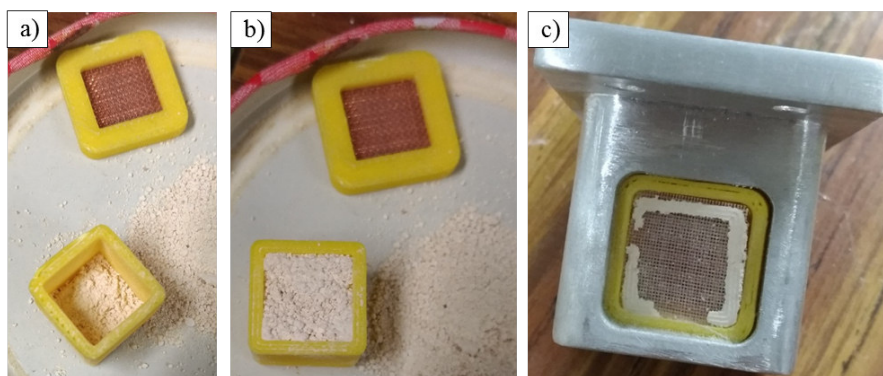


FIGURE 4.10 – Agglomération de la poudre après le premier cycle d'hydratation : Module vue de dessus (a), module vue de dessous (b), résidus de sel aggloméré sur le grillage du couvercle

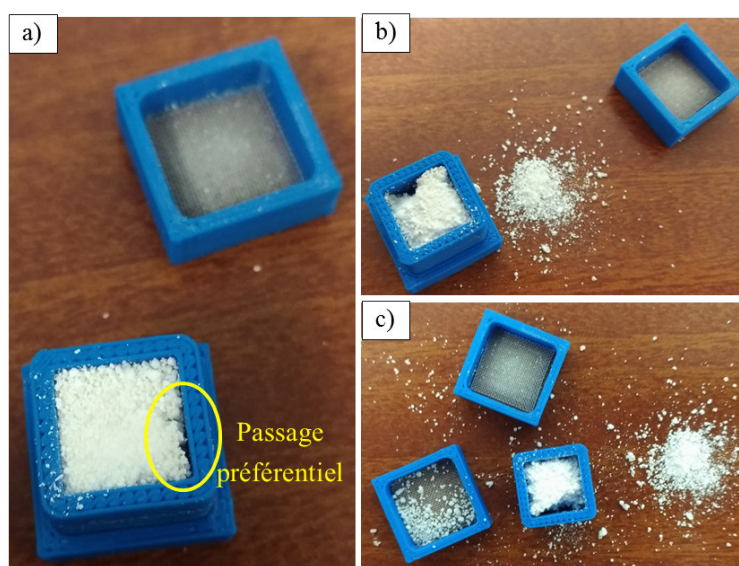


FIGURE 4.11 – Agglomération de la poudre après le troisième cycle d'hydratation : vue de dessus du module après avoir simplement retiré le couvercle (a), vue de dessus après avoir retourné le module pour faire sortir le reste de la poudre non agglomérée (b), vue de dessous du module, malgré la gravité, la poudre ne tombe pas, elle est collée aux parois (c)

4.2.2.2 Puissances dégagées lors de la réaction chimique

Compte tenu de la durée importante des hydratations et du fait que les pics de chaleur interviennent rapidement après le déclenchement de la réaction, les échelles des graphiques de puissances ont volontairement été restreintes afin de pouvoir comparer les essais.

Puissance de réaction sur le sel :

La puissance "théorique" que le sel pourrait fournir dans des conditions idéales a été calculée à partir de l'équation 4.5. Les résultats présentés sur la figure 4.12 montrent que la puissance de réaction, exprimée par unité de volume de la mise en œuvre du matériau, augmente avec le débit d'azote mais également son taux d'humidité. En effet, l'écart à l'équilibre augmente avec l'humidité. Plus cet écart est important, plus la réaction sera rapide. Il en va de même avec l'augmentation du débit.

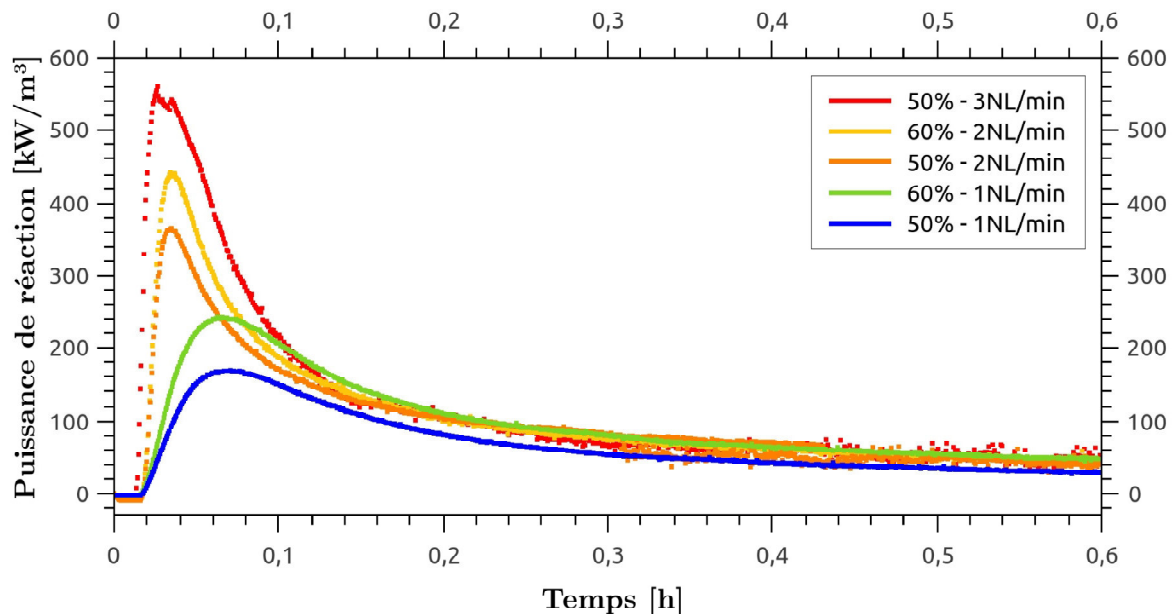


FIGURE 4.12 – Puissance de réaction sur le sel pour la configuration en lit de sel : essais menés à 50 et 60% d'humidité relative pour des débits de 1, 2 et 3 NL.min⁻¹

Puissance sensible :

Les résultats des calculs des puissances sensibles sont présentés en figures 4.13 et 4.14. Les puissances volumiques ont été calculées en considérant le volume total de sel réactif contenu dans le module de la cassette présenté en figure 4.4 de 12 mm de côté et 16 mm de profondeur. Tandis que les puissances spécifiques ont été calculées à partir de la masse déshydratée de sel (forme anhydre LaCl₃). Ces premiers résultats mettent en évidence l'influence importante du débit sur la puissance maximale dégagée. L'influence de l'humidité relative du gaz peut aussi être notée mais, pour un même débit, l'écart entre deux taux d'humidité est bien plus faible que celui entre deux débits, à taux d'humidité équivalents. En effet, il y a environ 10 kW.m⁻³ d'écart entre les puissances volumiques maximales obtenues à 50 et 60% d'humidité pour les débits de 1 et 2 NL.min⁻¹, tandis que l'écart est compris entre 20 et 25 kW.m⁻³ pour les puissances volumique maximales obtenues à 50% d'humidité à 1 et 2 NL.min⁻¹. Cet écart est d'ailleurs quasiment identique entre les études menées à 2 et 3 NL.min⁻¹ pour cette même

valeur d'humidité.

Les résultats obtenus avec un débit de $1 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ sont très faibles (à peine $12 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-3}$ dégagés à 60% d'humidité. Que ce soit pour les puissances volumiques en $[\text{kW}\cdot\text{m}^3]$ ou spécifiques en $[\text{W}\cdot\text{kg}_{\text{sel}}]$, les valeurs obtenues sont quasiment doublées entre les essais menés à 50 et 60% d'humidité relative pour un débit total de $1 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ (avec respectivement 5 et $12 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-3}$ dégagés soit 9 et $18 \text{ W}\cdot\text{kg}_{\text{LaCl}_3}^{-1}$). En comparaison, pour les résultats obtenus à $2 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$, les puissances sont triplées voir quadruplées par rapport aux premiers essais menés à $1 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$.

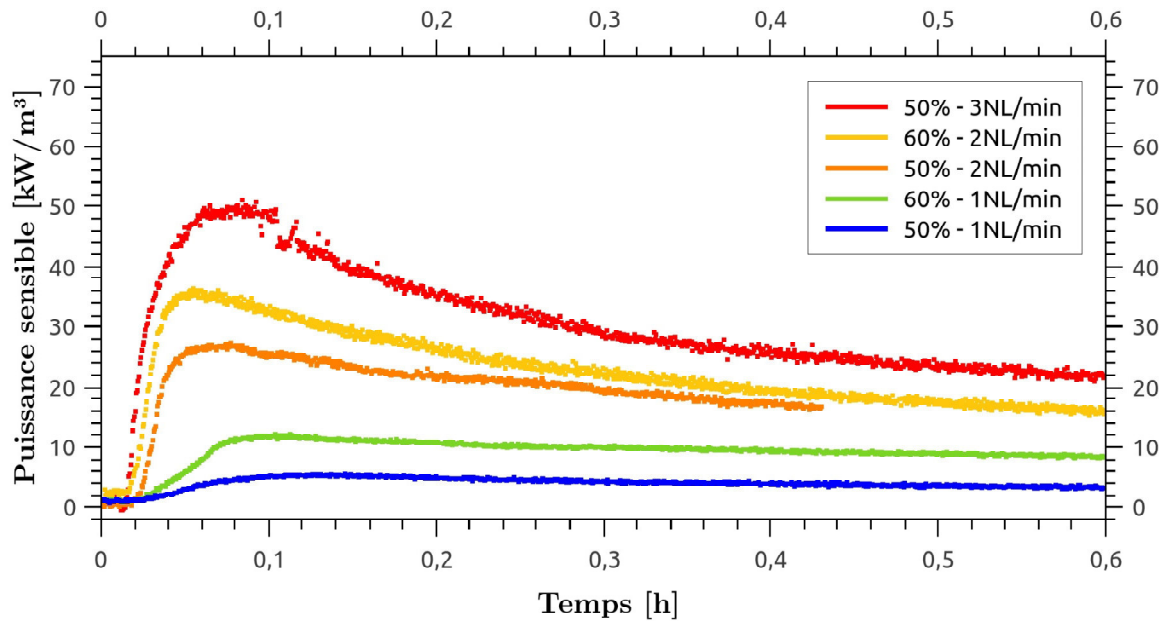


FIGURE 4.13 – Puissance sensible par m^3 pour la configuration en lit de sel : essais menés à 50 et 60% d'humidité relative pour des débits de 1, 2 et 3 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$

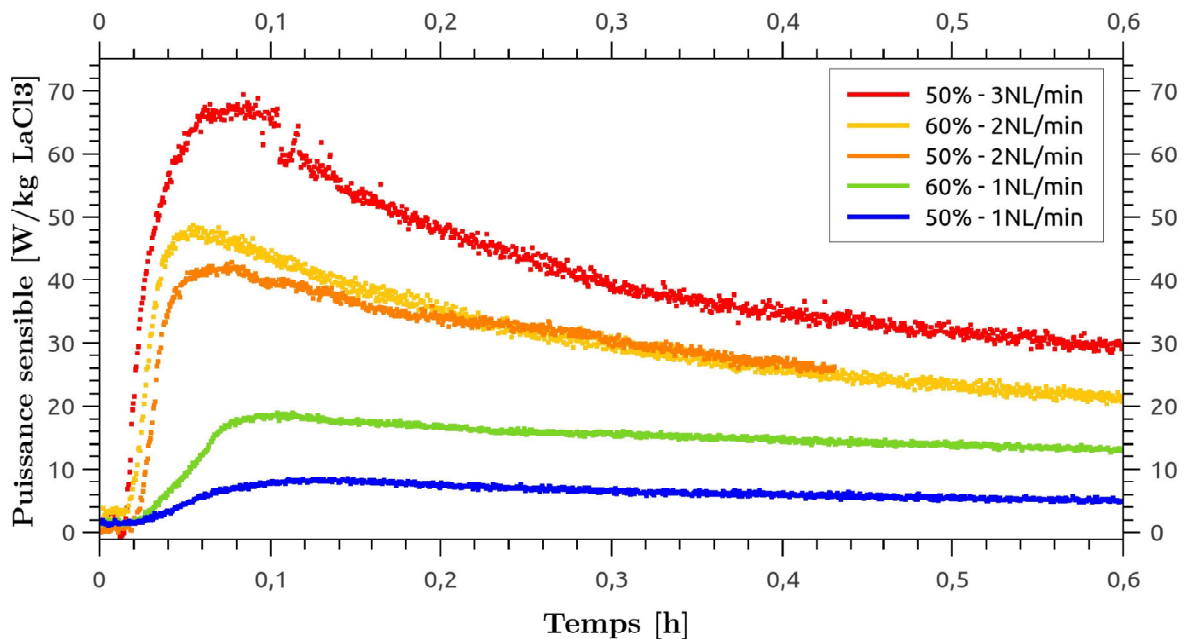


FIGURE 4.14 – Puissance sensible par kg de sel initial (anhydre) pour la configuration en lit de sel : essais menés à 50 et 60% d'humidité relative pour des débits de 1, 2 et 3 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$

Néanmoins, par comparaison avec les résultats des puissances de réaction sur le sel, c'est-à-dire la capacité "théorique" des échantillons à dégager de la chaleur, les puissances sensibles sont bien plus faibles (de 15 à 25 fois inférieures) et montrent des pertes thermiques importantes dans le réacteur.

Puissance enthalpique :

La figure 4.15 présente les résultats obtenus pour le calcul de la puissance enthalpique sur l'azote humide dans la configuration en lit de sel. Les calculs des différentes puissances enthalpiques donnent des résultats négatifs. En effet, l'expression de la puissance enthalpique est divisée en deux termes : un premier qui caractérise la variation d'humidité (et qui fait intervenir la chaleur latente de vaporisation) et un second qui permet de prendre en considération la part sensible due à l'augmentation en température du gaz lors de la réaction exothermique. En hydratation, la variation négative de l'humidité traduit que l'énergie nécessaire pour humidifier le gaz est plus importante que la chaleur sensible récupérée lors de la réaction chimique. En d'autres termes, la chaleur latente perdue (c'est-à-dire l'eau qui est partie du système) est plus importante que la chaleur sensible récupérée.

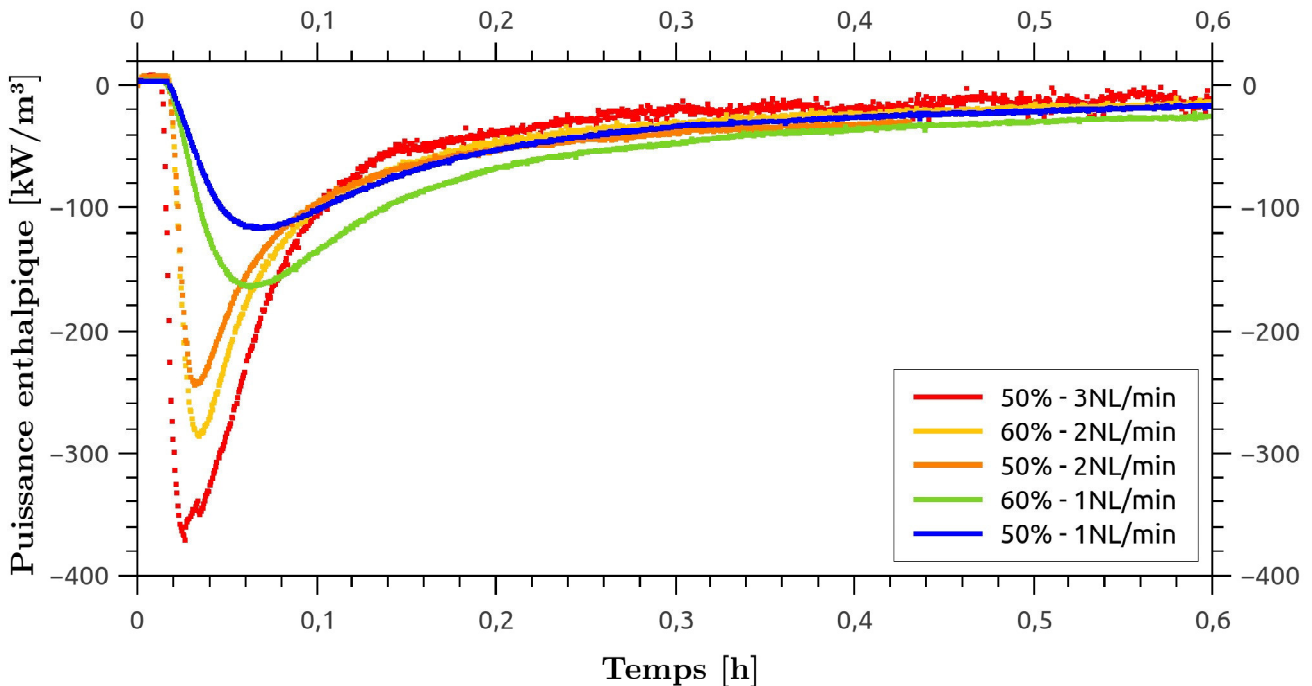


FIGURE 4.15 – Puissance enthalpique par m³ de sel initial (anhydre) pour la configuration en lit de sel : essais menés à 50 et 60% d'humidité relative pour des débits de 1, 2 et 3 NL.min⁻¹

4.2.2.3 Énergie libérée par la réaction chimique

Pour chaque essai (1^{ers} cycles), les énergies dégagées par la réaction ont été calculées et comparées aux densités énergétiques théoriques. Les énergies ont été obtenues par intégration des puissances sensibles calculées via l'équation 4.2, tandis que les densités énergétiques ont été calculées à l'aide de l'équation 4.15. Étant donné que certains échantillons n'ont pas été hydratés suffisamment - compte tenu du temps d'hydratation - tous n'ont pas atteint la forme heptahydraté du LaCl₃, c'est pourquoi la densité énergétique théorique a également été calculée

en fonction de l'avancement réelle de la réaction. L'avancement de la réaction a quant à lui été obtenu par la variation entre les masses initiale et finale. Enfin, l'écart entre la densité théorique et celle obtenue est exprimé en pourcentage.

Le tableau 4.6 présente les résultats obtenus. Le résultat de l'essai mené à 2 NL.min^{-1} présente des valeurs beaucoup plus faibles car cette expérience n'a pas pu être menée jusqu'au bout, à cause d'un problème d'approvisionnement de gaz. Il n'est donc pas intéressant de prendre cet essai en considération. Pour les autres essais, on constate que l'énergie dégagée par la réaction est bien inférieure à la densité théorique du sel. Ceci peut s'expliquer par les pertes thermiques importantes et les phénomènes de passages préférentiels qui se créaient au cours de la réaction d'hydratation.

TABLE 4.3 – Énergie libérée et densité énergétique au sein du lit de sel sous un flux d'azote de 1, 2 et 3 NL.min^{-1} : étude des premiers cycles de chaque échantillon

Débit NL.min^{-1}	HR %	Avancem. [0 - 1]	Énergie obtenue			Dec (A) MJ.m^{-3}	Écart %	Dec Théo. MJ.m^{-3}
			J	MJ.m^{-3}	kWh.m^{-3}			
1	50	0,17	143	62	17	145	57	845
	60	0,40	265	115	32	369	69	923
2	50	0,26	71	31	9	225	86	874
	60	0,34	380	165	46	364	55	1 063
3	50	0,31	483	209	58	325	36	1 035

4.2.3 Perte de charge du lit de sel

La perte de charge est mesurée directement via la variation de pression entre l'entrée et la sortie du réacteur thermochimique. La configuration en lit de sel génère une variation de pression importante qui augmente avec le débit. La gamme du capteur de pression différentiel (à savoir 100 Pa) est trop petite pour étudier les variations de pression des débits supérieurs à 1 NL.min^{-1} en lit de sel. Seules les pertes de charge des essais menés à 1 NL.min^{-1} ont pu alors être mesurées. L'évolution de la perte de charge étant quasi constante au cours de l'hydratation (malgré le gonflement des sels réactifs), une moyenne a été utilisée pour déterminer la perte de charge globale de chaque essai. Les résultats montrent une augmentation de la variation de pression (et donc de la perte de charge) avec l'humidité de l'azote. Les valeurs de pertes de charge de l'échantillon sont obtenues par soustraction de la perte de charge de la conduite (cf. 3.4.2). Le tableau 4.4 présente les résultats obtenus.

TABLE 4.4 – Perte de charge au sein du lit de sel sous un flux d'azote de 1 NL.min^{-1}

Débit	% HR	ΔP_{totale} [Pa]	$\Delta P_{\text{échantillon}}$ [Pa]
1 NL.min^{-1}	50	26	17
	60	46	37

4.3 Étude du LaCl_3 sous forme de matériau composite à base de céramique

Afin d'étudier le chlorure de lanthane sous forme d'un matériau composite, trois matériaux hôtes ont été identifiés : des matrices poreuses en céramiques (zircone) fabriquées par le laboratoire partenaire : MATEIS, INSA Lyon, ainsi que des mousses commerciales d'alumine et de polyuréthane.

Pour les configurations en matériaux composites, le sel est d'abord imprégné dans les matrices (céramique zircone, alumine ou polyuréthane) par immersion dans une solution aqueuse sursaturée (Cf. Chapitre 3 section 2). Pour les échantillons testés en simple imprégnation, le matériau composite est intégré directement dans la cassette puis déshydraté dans l'étuve. Pour les tests nécessitant des imprégnations successives, le composite est déshydraté seul entre deux imprégnations, puis est intégré dans la cassette après la dernière imprégnation avant d'être déshydraté dans l'étude. Dans ce chapitre, les deux matériaux hôtes en céramiques seront étudiés et comparés.

De même que pour l'étude en lit de sel, l'influence du taux d'humidité et du débit ont été testés, mais également l'influence du nombre de matrices (céramiques) et de leur taux d'imprégnation en matériau réactif.

4.3.1 Matrices poreuses en céramique

Les matrices poreuses fabriquées par empilement de couches de pâte de céramique grâce à une impression 3D, présentaient une taille finale d'environ 1 cm^2 de surface frontale sur $0,5 \text{ cm}$ d'épaisseur. Ces dimensions étant plus petites que celles du porte échantillon (à savoir 2 cm^3), des adaptateurs ont été fabriqués.

4.3.1.1 Mise en œuvre du matériau composite

Initialement ces adaptateurs ont été réalisés en aluminium (même matériau que la cassette initiale du réacteur). Plusieurs essais d'assemblage de matrice et adaptateur ont été réalisés. Des premiers essais d'assemblage ont été effectués avec de la colle époxy mais les résultats n'ont pas montré satisfaction. La force mécanique créée par la colle lors de son durcissement est trop importante par rapport à la résistance mécanique des matrices poreuses en céramique. Les matrices collées à l'adaptateur n'ont pas résisté et se sont cassées. De même, une pâte de céramique a été utilisée mais les résultats étaient similaires. Seuls deux échantillons ont résisté au séchage et ont pu être testés dans le réacteur thermochimique. Les détails des mises en œuvre et clichés des matériaux avant et après séchage sont disponibles en Annexe 3.

Finalement, une mise en œuvre plus simple et sans ajout de matériau a été retenue : une fois imprégnée, les matrices sont installées directement dans l'adaptateur. L'idée ici est que le sel prenne place entre les bords de l'adaptateur et la matrice afin que les deux soient parfaitement assemblés. L'ensemble est ensuite mis en étuve pour déshydratation. Les matrices ne sont ainsi plus déshydratées avant l'assemblage. Les premiers assemblages sont réalisés avec des adaptateurs en aluminium fabriqués par usinage au laboratoire CETHIL. La figure 4.16 présente l'assemblage des adaptateurs usinés avec les matrices poreuses en céramique. Néanmoins,

étant donné que chaque matrice est presque unique, elles ne présentent pas toutes exactement les mêmes dimensions, ce qui pose des problèmes d'adaptation d'une matrice à l'autre lors de l'ajustement de l'adaptateur mais qui crée également des passages préférentiels pour le gaz. Aussi, la tenue en cyclage est difficile car contrairement aux deux techniques de collage présentées, la matrice n'est ici pas fixée à l'adaptateur. Son gonflement et ses déformations au cours des cycles d'hydratation ne permettaient plus un maintien suffisant et les essais ne pouvaient plus être prolongés.

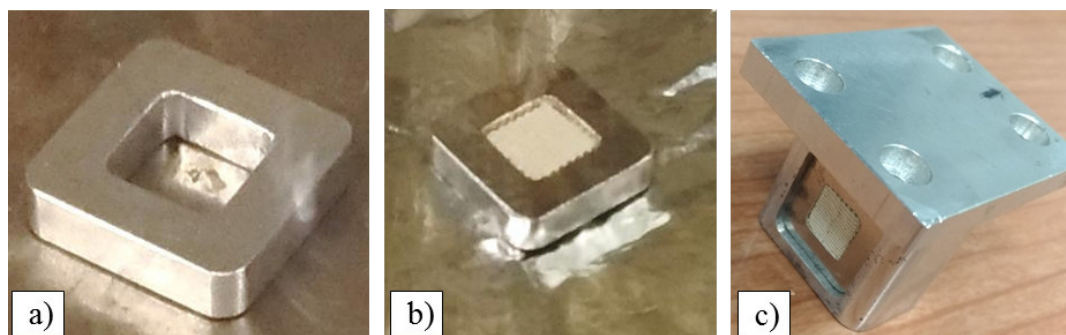


FIGURE 4.16 – Assemblage d'une matrice céramique et son adaptateur en aluminium : adaptateur en aluminium (a), matrice céramique assemblée dans l'adaptateur (b), introduction de l'ensemble dans la cassette aluminium du réacteur thermochimique (c)

Pour les essais menés à un débit de gaz total de $1 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$, les matrices sont placées dans les adaptateurs et la cassette en aluminium tandis que les suivants, à 2 et 3 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ sont réalisés avec les adaptateurs et cassette ABS. En effet, les adaptateurs en aluminium ont de fait très vite été remplacés par des adaptateurs en ABS fabriqués par impression 3D. Cette technique apporte ainsi une plus grande facilité et rapidité de conception et permet une mise en œuvre simple et sur-mesure pour chaque échantillon. C'est pourquoi ce choix a été privilégié pour la suite. De plus, une couche de matière a été rajoutée pour créer un bord intérieur de 0.5 mm de côté à l'intérieur de l'adaptateur et ainsi maintenir la matrice et éviter qu'elle ne tombe. La figure 4.17 présente l'assemblage avec ces nouveaux adaptateurs en ABS. Les bords ajoutés sont visibles à l'intérieur de l'adaptateur sur la figure (a). Certes, ce bord bouche une partie de la matrice, mais évite aussi les passages préférentiels de gaz humide tout en permettant le maintien de la matrice.

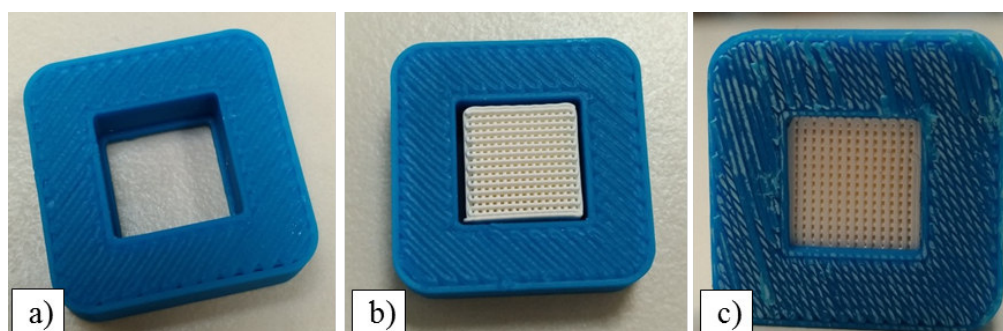


FIGURE 4.17 – Assemblage d'une matrice céramique et son adaptateur en ABS : adaptateur avec bord intérieur pour maintenir la matrice céramique (a), matrice céramique assemblée dans l'adaptateur - face avant (b), face arrière (c)

4.3.1.2 Résultats expérimentaux

Deux campagnes expérimentales sont réalisées. Pour cela, plusieurs matériaux composites ont été fabriqués. Le taux de sel imprégné varie de 46 à 65,5% suivant les matrices. Afin de différencier chacune des matrices, un numéro leur est donné. Dans la première campagne, une seule matrice est hydratée dans le réacteur. Ces essais sont réalisés à $1 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ sur trois matrices dont le taux de sel imprégné varie (M1 : 46%, M2 : 44,2% et M3 : 47,3%). Dans la deuxième campagne expérimentale, des échantillons constitués de deux matrices positionnées l'une derrière l'autre sont testés, et ce pour trois débits (1, 2 et $3 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$). L'étude à $1 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ est réalisée avec le couple de matrice M2 et M4 dont leur taux d'imprégnation est respectivement de 44,2 et 48,7% de sel, tandis que les essais à 2 et $3 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ sont réalisés par superposition des matrices M5 et M6 de 65,5 et 57,7%.

Étude des températures maximales

La figure 4.18 donne en exemple un des résultats obtenus pour deux matrices céramiques associées (M5 + M6) hydratées sous un flux d'azote humide à 60% avec un débit de $2 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$. En moyenne, les essais durent environ 6h.

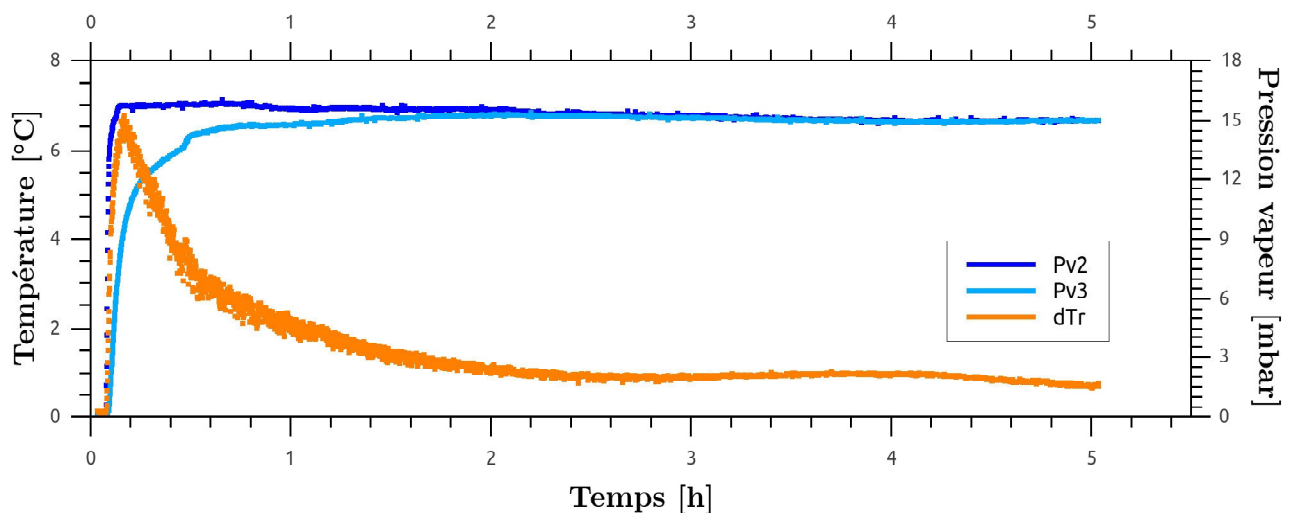


FIGURE 4.18 – Évolution de la température et de la pression de vapeur : essais réalisés sur un échantillon constitué de deux matrices céramiques (M5 et M6) sous un flux d'azote de $2 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ avec un taux d'humidité de 60%

La figure 4.19 (gauche) compare les résultats des deux premiers essais à $1 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour une et deux matrices. Mis à part les essais réalisés sur une matrice à 50 et 60% qui ont donné des variations de température très faibles, globalement il semble que l'augmentation de l'humidité permette l'augmentation de la température maximale dégagée. Néanmoins, les résultats sont très disparates et ne présentent pas de corrélation notable. Les conclusions restent difficiles à établir quant à la nécessité de préférer placer une ou deux matrices (l'une contre l'autre) dans le réacteur. La figure 4.19 (droite) présente les résultats obtenus avec deux matrices placées l'une derrière l'autre dans la cassette, pour des débits de 1, 2 et $3 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$. Certaines conditions expérimentales ont été testées plusieurs fois afin d'évaluer la reproductibilité des résultats. On constate que les écarts de températures maximaux obtenus sont très disparates et ne semblent pas montrer de cohérence les uns avec les autres. Malgré ce qu'on aurait pu présumer, il est difficile d'évaluer l'influence du débit ou encore de l'humidité sur les résultats expérimentaux

obtenus. Les deux résultats obtenus précédemment à $1\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour 50 et 60% d'humidité relative, qui semblaient être une erreur, ne s'avèrent finalement pas les seuls à être mauvais.

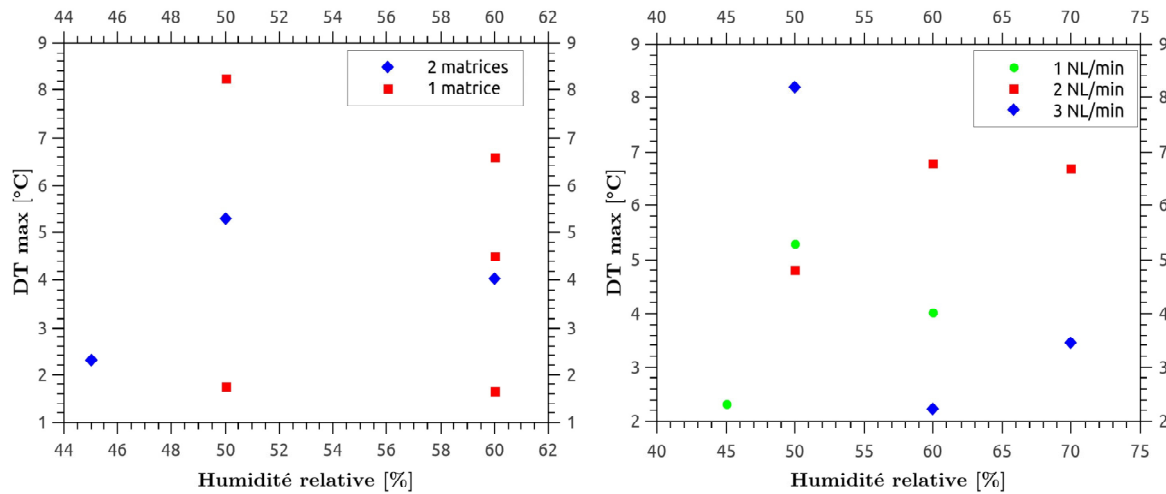


FIGURE 4.19 – Écart de température maximale constatée en fonction du taux d'humidité de l'azote et du nombre de matrices

Le tableau 4.5 résume les expériences réalisées et donne les écarts de températures maximaux dégagés en fonction de l'humidité. Contrairement aux résultats obtenus avec la configuration en lit de sel où les performances des échantillons diminuées drastiquement d'un cycle à l'autre, le nombre de cycle ne semble pas avoir d'impact sur les écarts températures maximaux dégagés pour les matrices poreuses. En effet, le premier cycle réalisé avec la matrice M3 ne dégage que $1,7^\circ\text{C}$ pour une humidité relative de 60% alors que le troisième cycle de la matrice M1 hydratée dans les mêmes conditions opératoires et avec un taux d'imprégnation de sel similaire, permet un dégagement de chaleur de $6,6^\circ\text{C}$.

TABLE 4.5 – Récapitulatif des essais réalisés sur des matrices poreuses en céramique imprégnées de chlorure de lanthane

Débit	Support	Matrice	% Imp.	Cycle	% HR	ΔT_{max}
$1\text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$	Alu	M1	46	1	50	1,8
		M1	46	2	50	8,3
		M2	44,2	4	60	4,5
		M3	47,3	1	60	1,7
		M1	46	3	60	6,6
$1\text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$	Alu	M2+M4	44,2+48,7	1	45	2,3
				2	50	5,3
				3	95	8,1
$2\text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$	ABS	M5+M6	65,5+57,7	1	50	4,8
				2	60	6,8
				3	70	6,7
$3\text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$	ABS	M5+M6	65,5+57,7	1	50	8,2
				2	60	2,2
				3	70	3,5

b). Problème de fragilité des matrices

En termes de tenue en cyclage, les matériaux hôtes constitués de zircon de céramique montrent une certaine fragilité mécanique. Lors de l'hydratation, les cristaux de sel gonflent et font pression sur les filaments de la matrice qui n'arrivent pas à palier la contrainte mécanique et finissent par se casser. Des gonflements et fissures, entraînant des pertes de matériaux (céramique et sel réactif), apparaissent dès la fin du premier cycle. Les figures 4.20 et 4.21 présentent des exemples de ces échantillons après le premier cycle d'abord puis après plusieurs cyclages. A la suite de ces différentes perturbations et modifications, la matrice finit par ne plus être utilisable. La figure 4.22 montre des exemples de matrices qui, à cause de leurs déformations trop importantes, ne tiennent plus dans les adaptateurs. Certaines matrices se sont également trop ramollies au contact de l'azote humide et coulent littéralement dans le porte échantillon.

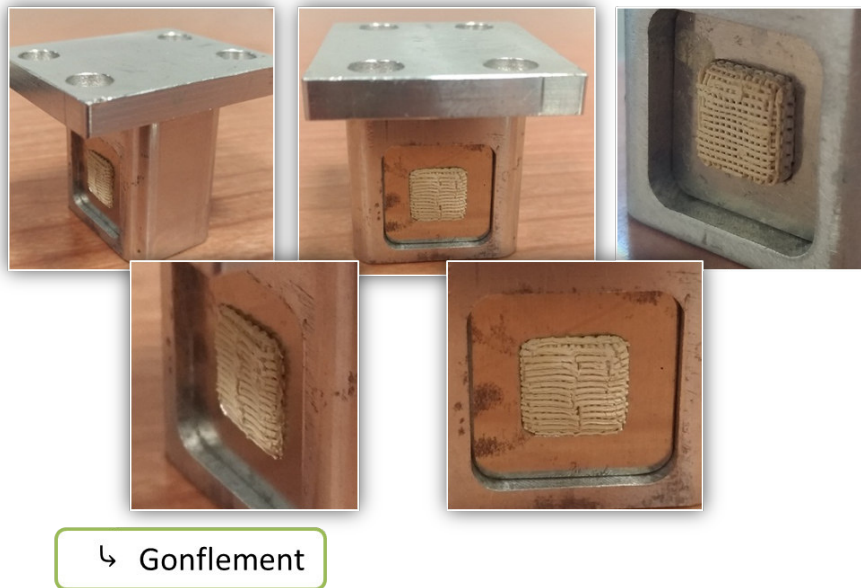


FIGURE 4.20 – Photographie des matrices de céramique imprégnées de sel après un cycle de déshydratation et hydratation - Premières déformations et gonflements du matériau

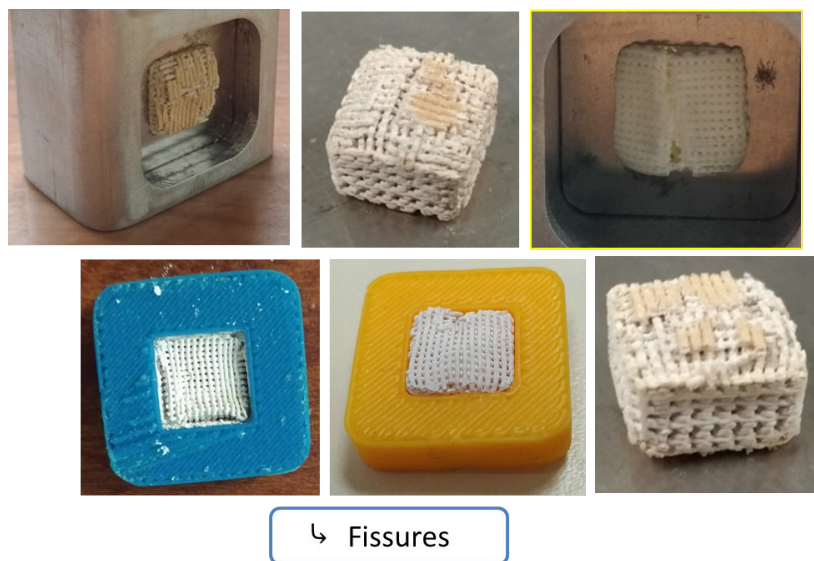


FIGURE 4.21 – Photographie des matrices de céramique imprégnées de sel après plusieurs cycles d'hydratation et de déshydratation - Fissures visibles des matrices après cyclage



FIGURE 4.22 – Destruction partielle ou totale des matrices entrainant une perte de matériau et tenue mécanique de la structure du composite

Afin de quantifier la déformation des matrices, celles-ci ont été mesurées avant et après cyclage. Après plusieurs cycles, la matrice n'est plus carrée mais présente une forme arrondie. Ses côtés ont augmenté de 0,84 mm et son épaisseur de 2,25 mm, ce qui proportionnellement à la taille de la matrice initiale (de 9,3 et 5,5 mm de côtés), est très important. Soit une augmentation de 8,3% de cotés et de 29% en épaisseur. Les matrices poreuses en céramique ne supportent pas la contrainte mécanique ce qui semble contraignant pour notre application.

c). Puissance et énergie

Les puissances de réactions sur le sel, enthalpiques sur l'azote humide et sensibles ont été calculées à l'aide des équations 4.5, 4.4 et 4.2. Afin de simplifier la lecture des graphiques, seuls les résultats obtenus pour des débits de 2 et 3 NL.min⁻¹ sont présentés ci-après.

Puissance de réaction sur le sel :

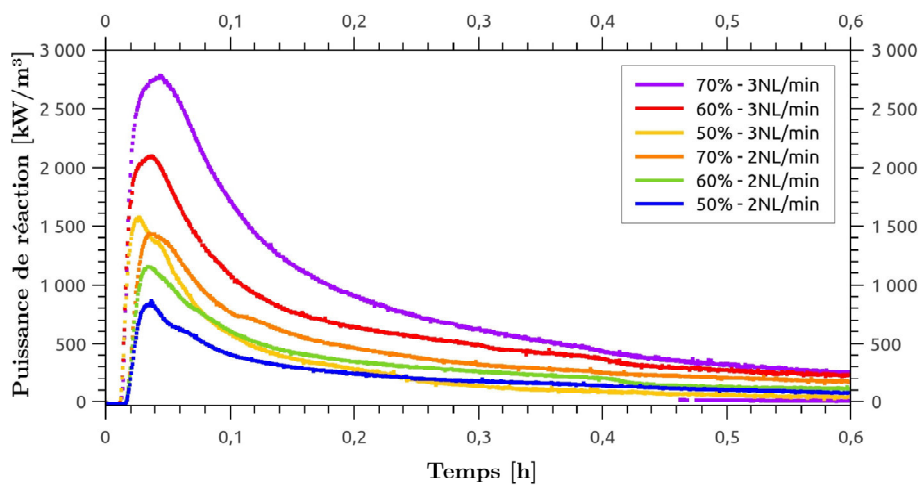


FIGURE 4.23 – Puissance de réaction par m³ pour les composites à base des matrices céramiques : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 et 3 NL.min⁻¹

De même que pour l'étude en lit de sel, la puissance de réaction augmente avec le taux d'humidité et le débit total de gaz. En comparaison avec les études en lit de sels, les puissances de réactions obtenues avec les matrices céramiques ont quasiment doublées, ce qui permet d'obtenir des puissances volumiques près de cinq fois plus élevées qu'en configuration lit de sel puisque le volume des matrices est 2,3 fois plus faible que celui du lit de sel. La capacité des matrices à s'hydrater est ainsi favorisée avec les matrices céramiques. Ces résultats sont présentés sur la figure 4.23.

Puissance sensible :

La figure 4.24 donne les résultats obtenus pour les calculs des puissances sensibles par unité de volume et de masse de matériau réactif. Concernant les puissances sensibles, qu'elles soient exprimées en $[\text{kW.kg}^{-1}]$ ou $[\text{W.m}^{-3}]$, les résultats ne présentent pas de cohérences les uns avec les autres. L'essai mené à 50% d'humidité relative avec un débit de 3 NL.min⁻¹ donne les valeurs de puissances sensibles dégagées les plus élevées, tandis que les essais réalisés à 60 et 70% d'humidité pour la même valeur de débit donnent des résultats quasiment identiques. Paradoxalement et contrairement à ce à quoi on pourrait s'attendre, des évolutions similaires sont obtenues à 2 NL.min⁻¹/50% d'humidité et 3NL.min⁻¹/70% d'humidité. Augmenter l'humidité ne semble avoir aucun impact sur le dégagement de chaleur. Même s'il est difficile de conclure, il semble qu'un débit de 2 NL.min⁻¹ convient pour ces études. Les variations de températures sont très instables aux bornes des matrices céramiques, ce qui se traduit directement sur les évolutions des puissances sensibles. En termes d'ordre de grandeur, il est à noter que les valeurs de puissances obtenues (en Watt) avec les matrices sont en moyenne trois à cinq fois supérieures à celles obtenues avec les études en lit de sel réactif. Compte tenu du rapport de 2,3 qui existe entre les volumes effectifs de ces deux mises en œuvre, les puissances sensibles obtenues en $[\text{kW.kg}^{-1}]$ ou $[\text{W.m}^{-3}]$ sont en moyenne sept fois supérieures avec la mise en œuvre constituée de matrices poreuses en céramiques.

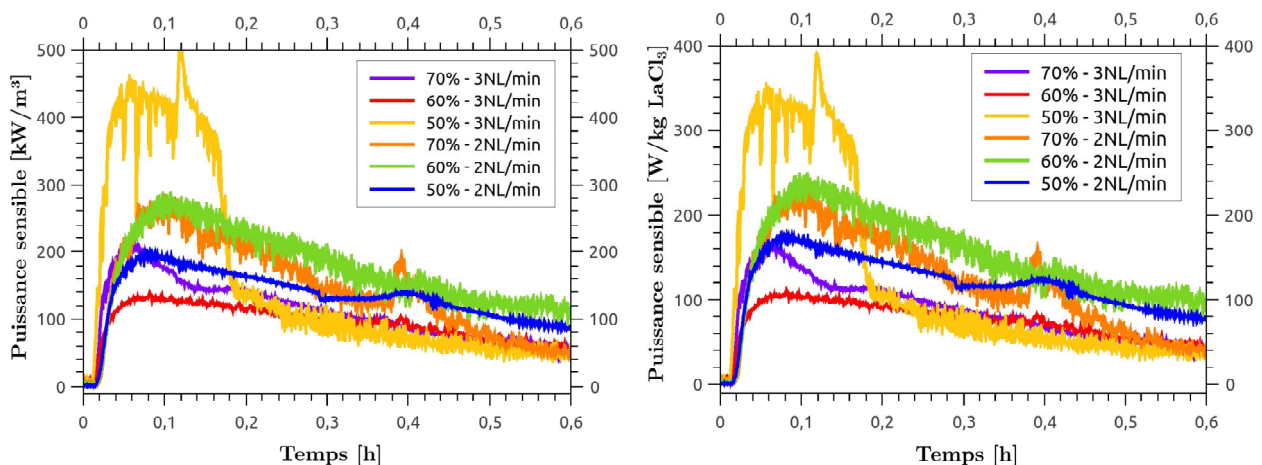


FIGURE 4.24 – Puissance sensible par m³ et kg de sel réactif pour les matériaux composites fabriqués avec les matrices poreuses en céramique : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 et 3 NL.min⁻¹

Puissance enthalpique :

Les puissances enthalpiques en Watt obtenues avec les matrices céramiques sont quasiment identiques aux résultats en lit de sel. Néanmoins, en considérant la mise en œuvre, les puissances obtenues en $[\text{W}/\text{m}^3]$ sont quant à elles deux à trois fois supérieures (proportionnellement aux différences de volume des échantillons) dans le cas des matrices céramiques, en comparaison avec la première configuration.

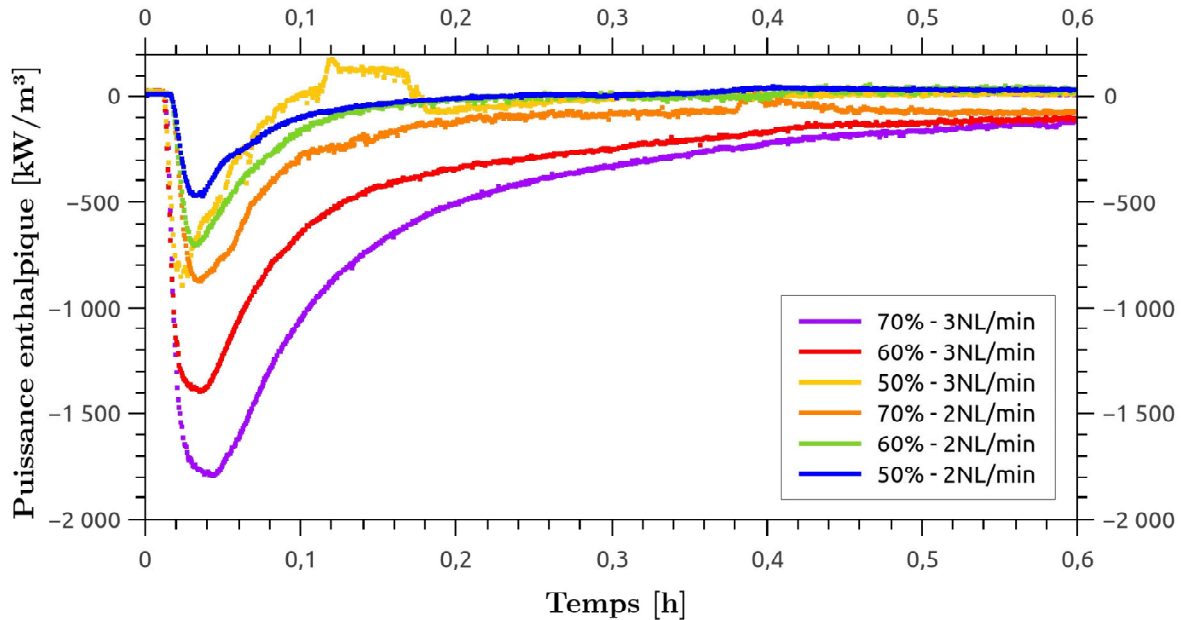


FIGURE 4.25 – Puissance enthalpique par m^3 pour les matériaux composites fabriqués avec les matrices poreuses en céramique : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 et 3 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$

Pour les calculs des énergies et densités volumiques, le volume total de l'échantillon constitué des deux matrices a été considéré, soit 1 cm^3 . Les résultats présentés dans le tableau 4.6 montrent des énergies et densités énergétiques très disparates d'un essai à l'autre. De par leur petite taille, les densités théoriques de ces matériaux composites sont très élevées. En comparaison, elles sont plus de deux fois plus élevées que les densités théoriques obtenues pour la configuration en lit de sel. Ceci s'explique également par le fait que les essais durent plus longtemps lors des études de matériaux composites car les transferts de chaleur ne sont pas pénalisés par les phénomènes d'agglomération ou de problèmes diffusifs, notés avec la configuration en lit de sel. Il est à noter que certains écarts calculés en prenant en compte l'avancement de la réaction, entre la densité énergétique potentielle et l'énergie réellement dégagée, sont négatifs. Ceci sont en effet faussés par l'avancement de la réaction qui est évalué par pesée initiale et finale de l'échantillon. Pour ces échantillons, les masses finales enregistrées sont fausses car, soit les échantillons étaient trop endommagés et la matrice n'a pas pu être pesée correctement, soit des bouts de matrice cassés ont été entraînés dans le réacteur au cours de l'expérience. Ainsi, il est difficile de tirer des conclusions en termes d'énergie dégagée et de densité énergétique de ces matériaux. De plus, la mise en œuvre de tel matériau paraît compliquée du point de vue applicatif à cause de ces fortes pertes de charge créées par les matériaux. En effet, un assemblage de plusieurs de ces matériaux serait requis pour un système de stockage de chaleur, ce qui augmenterait considérablement les pertes de charge aux bornes du réacteur.

TABLE 4.6 – Énergie libérée et densité énergétique au sein des matériaux composites constitués de deux matrices poreuses en céramique imprégnées de LaCl_3 accolées sous un flux d'azote de 1, 2 et 3 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$

Débit $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$	HR %	Avancem. [0 - 1]	Énergie obtenue			Dec (A) $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$	Écart %	Dec Théo. $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$
			J	$\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$			
1	50	0,26	197	197	55	450	56	1713
	60	0,54	190	190	53	869	78	1601
2	50	0,22	785	785	218	339	-131	1514
	60	0,56	1124	1124	312	1010	-11	1795
	70	0,60	600	600	167	1142	47	1911
3	50	0,11	535	535	148	186	-187	1656
	60	0,40	318	318	88	730	56	1816
	70	0,39	253	253	70	725	65	1848

 d). ΔP : perte de charge causée par l'échantillon

La perte de charge aux bornes du réacteur a été mesurée avec le capteur de pression différentielle. La perte de charge du réacteur à vide évaluée dans la section 3.4.2 en fonction du débit d'azote a été soustraite afin d'obtenir la perte de charge de l'échantillon seul.

TABLE 4.7 – Perte de charge au sein des échantillons constitués de matrices poreuses imprégnées de LaCl_3 sous un flux d'azote de 1, 2 et 3 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$

Débit	Matrice	Cycle	% HR	ΔP_{totale} [Pa]	$\Delta P_{\text{échantillon}}$ [Pa]
1 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$	M1	1	50	98,2	89
	M1	2	50	74,6	66
	M2	4	60	60	51
	M3	1	60	84	75
	M1	3	60	70	61
1 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$	M2+M4	1	45	44	35
		2	50	42,6	34
		3	60	42	33
2 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$	M5+M6	1	50	100	77
		2	60	62	39
		3	70	52	29
3 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$	M5+M6	1	50	70	16
		2	60	45,4	6
		3	70	36	2

Contrairement aux études en lit de sel, la perte de charge des matrices poreuses est plus faibles et dans la gamme du capteur (-100, 100 Pa). Les résultats sont donnés dans le tableau 4.7. Les résultats montrent que la perte de charge de l'échantillon diminue quand le nombre de cycles augmente. En effet, lors de l'hydratation, le sel réactif gonfle et certains filaments matriciels

cassent sous la contrainte mécanique. Des trous se forment dans la matrice qui laissent ainsi des passages préférentiels pour le gaz traversant l'échantillon. À chaque cycle, la matrice se casse un peu plus, ce qui de fait, diminue la perte de charge de l'échantillon. De plus, il peut être noté que toutes les matrices n'ont pas la même perte de charge initiale. Les matrices M1, M3 et l'association $\{M5 + M6\}$ donnent de fortes pertes de charge au premier cycle (comprises entre 75 et 89 Pa) tandis que celle de l'association des matrices $\{M2 + M4\}$ est deux fois plus faible.

4.3.2 Mousse d'alumine

4.3.2.1 Mise en œuvre du matériau composite

De même que pour les matrices poreuses en zircone de céramique, un système d'adaptation a été pensé pour garantir la tenue verticale des mousses dans la cassette du réacteur. Ainsi, un rebord d'un millimètre a été ajouté d'un côté de la cassette pour maintenir la première mousse. La figure 4.26 montre le design de la nouvelle cassette et le résultat final de l'échantillon disposé à l'intérieur.

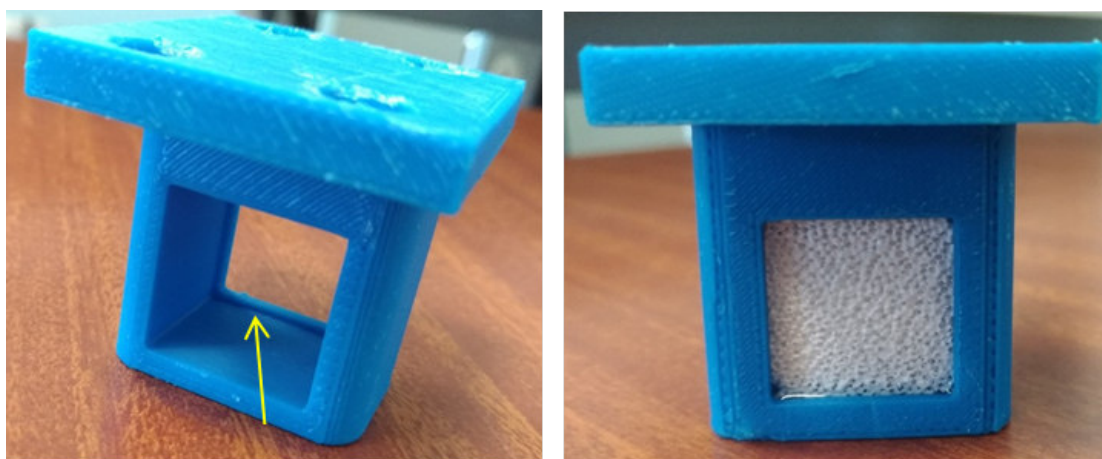


FIGURE 4.26 – Design de la nouvelle cassette ABS (gauche) et photographie de la face avant de la cassette avec l'échantillon constitué des deux mousses d'alumine tout juste imprégnées

4.3.2.2 Résultats expérimentaux

La figure 4.27 présente les résultats obtenus de variation de température aux bornes de l'échantillon pour un essai réalisé avec $2 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'azote humide à 50%. Contrairement aux évolutions des pressions de vapeur d'eau en entrée et sortie du réacteur qui sont parfaitement stables, l'évolution de la température en sortie du réacteur ne donne pas de résultats similaires aux autres expériences. La température varie au cours du temps comme si la réaction se faisait par à-coups. L'évolution de la température ne présente pas un unique pic de température, comme obtenu avec les autres configurations, mais plusieurs augmentations et chutes successives de température. D'ailleurs, la température maximale est atteinte lors du deuxième "pic" de dégagement de chaleur, ce qui peut s'expliquer par la destruction de l'échantillon au cours du processus d'hydratation. Cette température maximale dégagée reste relativement faible par rapport aux résultats obtenus avec les matrices en zircone de céramique.

Après 2h20 de réaction d'hydratation, la réaction devient stable. Une variation de température très faible ($\sim 0,5^\circ\text{C}$) et constante est constaté pendant plus d'une heure consécutive. Ce qui peut traduire soit une réaction très lente, soit la formation de passages préférentiels qui créent un mélange de gaz, entre de l'azote humide et de l'azote ayant réagi, en sortie du réacteur, et diminue ainsi la variation effective de température aux bornes de celle-ci. Au bout de 3h30, l'essai a été arrêté. La matrice s'était en partie détruite dans la cassette et beaucoup de passages préférentiels pour le gaz s'étaient formés.

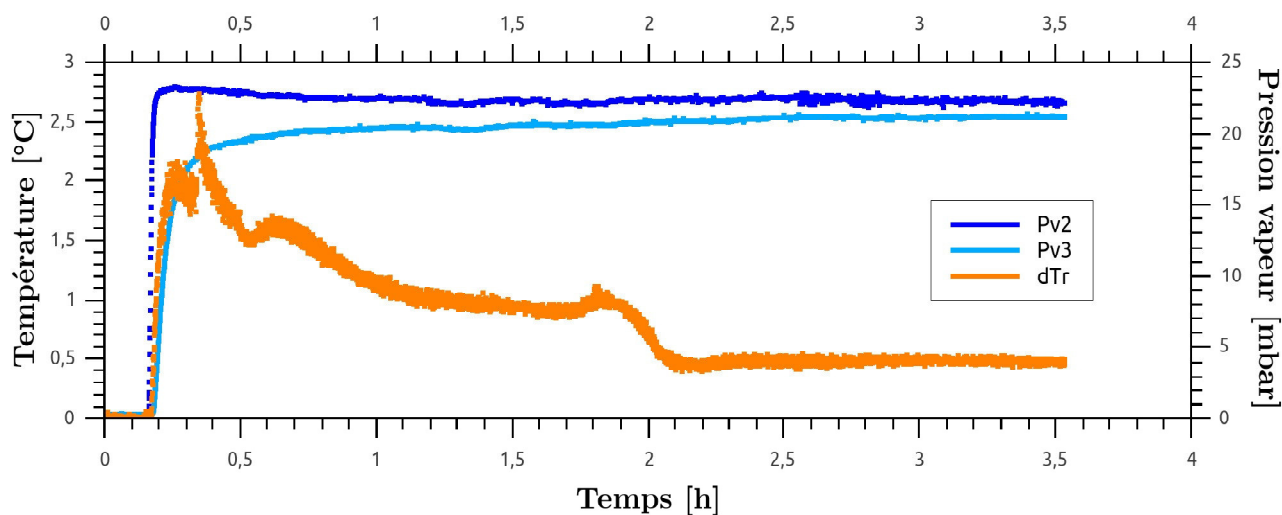


FIGURE 4.27 – Résultats d'une étude en hydratation d'un matériau composite de mousse d'alumine imprégnée de LaCl_3 . Essai réalisé avec un débit d'azote de $2 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour une humidité relative de 50%

Après 3h30 d'hydratation l'échantillon a été sorti du réacteur. Sa prise de masse n'a pas pu être évaluée car l'échantillon a été complètement détruit pendant la réaction, comme le confirme la figure 4.28. La résistance mécanique de la mousse de céramique est trop faible pour compenser le gonflement des cristaux de sel au cours de l'hydratation. A la vue de ce premier résultat et compte tenu de la complexité de mise en œuvre du matériau liée à la découpe de l'échantillon, les études du LaCl_3 sous forme de matériau composite avec une mousse d'alumine n'ont pas été poursuivies.



FIGURE 4.28 – Échantillon de mousse d'alumine détruit après la première hydratation

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les performances du LaCl_3 ont été étudiées selon trois mises en œuvres différentes : en lit de sel, sous forme de matériaux composites à base de zircon de céramiques et de mousses d'alumine.

Les études en lit de sel confirment qu'il existe des limitations aux transferts de chaleur et que celles-ci sont favorisées par le gonflement des sels réactifs et leur agglomération ponctuels, formant des passages préférentiels pour le gaz humide. Ces phénomènes sont présents dès la première hydratation et leurs conséquences sont visibles à la fois sur le dégagement de chaleur des cycles suivants (les variations de températures aux bornes du réacteur sont plus faibles), mais également par une appréciation visuelle de l'échantillon après l'hydratation, qui confirme que les sels sont collés entre eux. Ainsi, les échantillons en cyclage montrent des performances bien plus faibles au fur et à mesure que le nombre de cycles progresse.

Du point de vue énergétique et dégagement de chaleur, l'utilisation de matrices poreuses montrent des performances bien plus élevées que les études en lit de sel. Des températures comprises entre 2 et $8,5^\circ\text{C}$ ont été obtenues avec les matrices poreuses qui contenaient en moyenne entre 0,3 et 0,66 g de sel, alors que des températures maximales d'à peine 2°C ont été obtenues en lit de sel (contenant en moyenne 1,5 g de réactif). L'utilisation de tels matériaux hôtes semble effectivement palier les problèmes mis en évidence avec la configuration en lit de sel. Néanmoins, les résultats obtenus avec les matrices céramiques sont disparates, et non reproductibles. De plus, les puissances sensibles dégagées sont (certes plus élevées qu'en lit de sel) mais elles restent plus faibles que les valeurs théoriques de puissances de réaction. Un débit total de $2 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ semble favoriser la réaction. L'humidité du gaz n'a quant à elle aucun impact (positif ou négatif) sur le dégagement final de chaleur. Malgré leur très hautes densités énergétiques théoriques et leur puissances de réactions, les échantillons en cyclage présentent des fragilités mécaniques qui perturbent le déroulement de la réaction chimique. La fragilité intrinsèque du matériau et son manque de tenue mécanique conduisent progressivement le composite à sa destruction. Ces fissures matricielles entraînent la perte de matériau et créent ainsi des passages préférentiels pour le gaz humide. De même, l'essai réalisé sur les deux mousses d'alumine dans le réacteur thermochimique n'a pas été concluant. Les mousses n'ont pas résisté au premier cycle d'hydratation et se sont toutes les deux détruites. La friabilité est encore plus élevée pour les mousses de céramique que pour les matrices poreuses imprimées en 3D.

Ces deux premières études permettent de conclure sur la nécessité d'utiliser un matériau hôte. Néanmoins, ce type de céramique ne semble pas propice pour une utilisation en tant que matériau hôte dans une application de stockage de chaleur. D'un point de vue énergétique, il est en effet, difficile de conclure.

Suite à ces premiers résultats expérimentaux sur des matériaux composites à base de céramiques imprégnées de sels réactif, des essais ont été poursuivis sur un autre matériau hôte non actif : une mousse de polyuréthane. Les détails et résultats de ces expériences sont présentés dans le chapitre suivant (Chapitre 5).

Étude de composites à base de polyuréthane

*Ce que nous prévoyons arrive rarement,
ce à quoi nous nous attendions le moins
se produit souvent.*

B. Disraeli

Le chapitre précédent (cf. chapitre 4) a permis de mettre en évidence l'amélioration des transferts de masse et de chaleur au sein des sels réactifs (et en particulier le LaCl_3) grâce à l'utilisation de matériaux poreux. L'utilisation de ces matrices hôtes, non actives, permet de pallier les phénomènes d'agglomération qui souvent se produisent lors des essais en configuration lit de sel. Néanmoins, les essais réalisés sur les deux types de céramiques (zircone pour les matrices poreuses fabriquées au laboratoire MATEIS, et les mousses commerciales d'alumine) n'ont pas donné satisfaction en termes de reproductibilité des essais et longévité des échantillons. C'est pourquoi, l'utilisation d'un troisième matériau hôte a été envisagée. Ainsi, dans ce chapitre, le polyuréthane sous forme de mousse est étudié en tant que matériau hôte non réactif. Contrairement aux céramiques qui sont dures et fragiles, le polyuréthane est souple, malléable et à mémoire de forme. Il peut ainsi être temporairement déformé sans perdre ses propriétés et son maillage alvéolé.

Les performances de nouveau matériau composite sont évaluées pour différents pourcentages massiques de LaCl_3 dans les mousses. De même que dans le chapitre 4, différents débits et humidités relatives d'azote sont testés et comparés. Des études de cyclabilité et reproductibilité des essais sont présentées.

Ce réacteur a également permis de comparer les performances thermiques et énergétiques du LaCl_3 , avec celles du SrBr_2 , un des deux autres sels identifié comme prometteur pour le stockage de chaleur à long terme dans un contexte bâtiment.

Sommaire

5.1 Étude du LaCl_3	177
5.1.1 Mise en œuvre du matériau composite	177
5.1.2 Résultats expérimentaux	177
5.1.2.1 Étude des températures maximales	177
5.1.2.2 Reproductibilité des essais	180
5.1.3 Puissance et énergie	182
5.1.4 Perte de charge	186
5.2 Étude du SrBr_2 sous forme de matériau composite	188
5.2.1 Comparaison de deux matériaux composites	188
5.2.1.1 Étude des températures maximales dégagées	188
5.2.1.2 Puissances et énergies	189
5.2.1.3 Perte de charge	191
5.2.2 Étude en cyclage	192
5.2.2.1 Étude des températures maximales	192
5.2.2.2 Puissances et énergies	194
5.3 Étude de cas pour un système réel	196
5.3.1 Système de stockage de chaleur à base de mousse polyuréthane impré- gnée de LaCl_3	196
5.3.2 Système de stockage de chaleur à base de mousse polyuréthane impré- gnée de SrBr_2	197
5.4 Conclusion	198
Bibliographie	203

5.1 Étude du LaCl_3

Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées sur de nouveaux matériaux composites constitués d'une autre matrice non-active : de la mousse de polyuréthane. Contrairement aux céramiques qui sont relativement dures et fragiles, le polyuréthane est très malléable. Même après avoir été écrasé ou compressé, ce matériau est capable de revenir dans sa forme initiale, ce qui facilite grandement sa mise en œuvre.

5.1.1 Mise en œuvre du matériau composite

Une fois imprégnées, les mousses polyuréthane sont disposées dans les cassettes et déshydratées dans l'étuve à 100°C . De par sa maniabilité et sa facilité d'utilisation, aucune mise en œuvre particulière n'est préconisée, mis à part une découpe aux dimensions de la cassette.

5.1.2 Résultats expérimentaux

Deux campagnes expérimentales ont été réalisées sur des échantillons de mousse polyuréthane imprégnée de LaCl_3 . Dans la première, quatre débits d'hydratation (de 1 à $4 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$) sont testés avec une mousse imprégnée à 71,7% de sel, tandis que dans la deuxième, plusieurs mousses, dont le taux d'imprégnation varie entre de 71,7 et 92,8% de LaCl_3 , sont testées pour des débits de 2 et $3 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$.

5.1.2.1 Étude des températures maximales

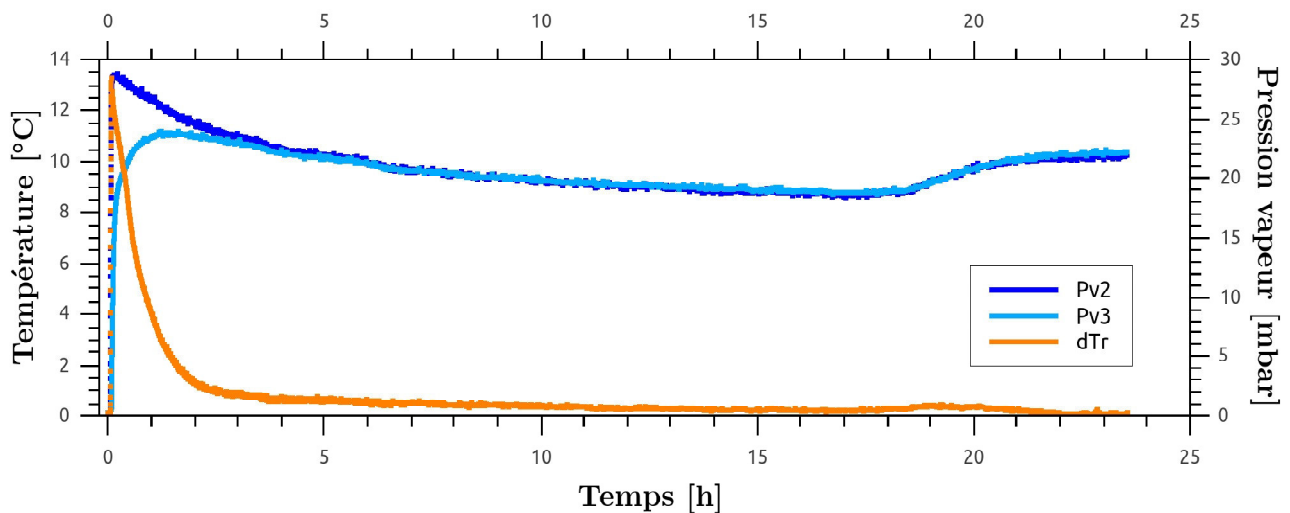


FIGURE 5.1 – Résultats d'une étude en hydratation d'un matériau composite de mousse polyuréthane imprégnée de LaCl_3 . Essai réalisé avec un débit d'azote de $2 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour une humidité relative de 70% et pour lequel la température est la plus élevée

La figure 5.1 présente un des résultats expérimentaux obtenu. L'essai présenté ici a été réalisé avec un matériau composite constitué d'une mousse polyuréthane imprégnée à 92,8%

de LaCl_3 . L'hydratation a été réalisée avec un débit d'azote de $2 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ contenant 70% d'humidité relative. La variation de température présente un pic à $13,3^\circ\text{C}$. Une hydratation de près de 24h consécutives a permis de former le composé heptahydraté.

a) Influence du débit

Une étude de débits est réalisée sur une mousse de polyuréthane imprégnée pendant 40 minutes dans une solution de chlorure de lanthane sursaturée, pour un taux de sel imprégné final de 71,7%. Il est à noter que la totalité des cycles d'hydratation et déshydratation a été réalisée avec le même échantillon. Quatre débits de gaz ont été étudiés : de 1 à $4 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$, et ce, pour les trois humidités relatives : 50, 60 et 70%. Pour des raisons techniques liées à la gamme de mesure des deux débitmètres, les essais à 70% d'humidité relative avec un débit de $1 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ n'ont pas pu être réalisés.

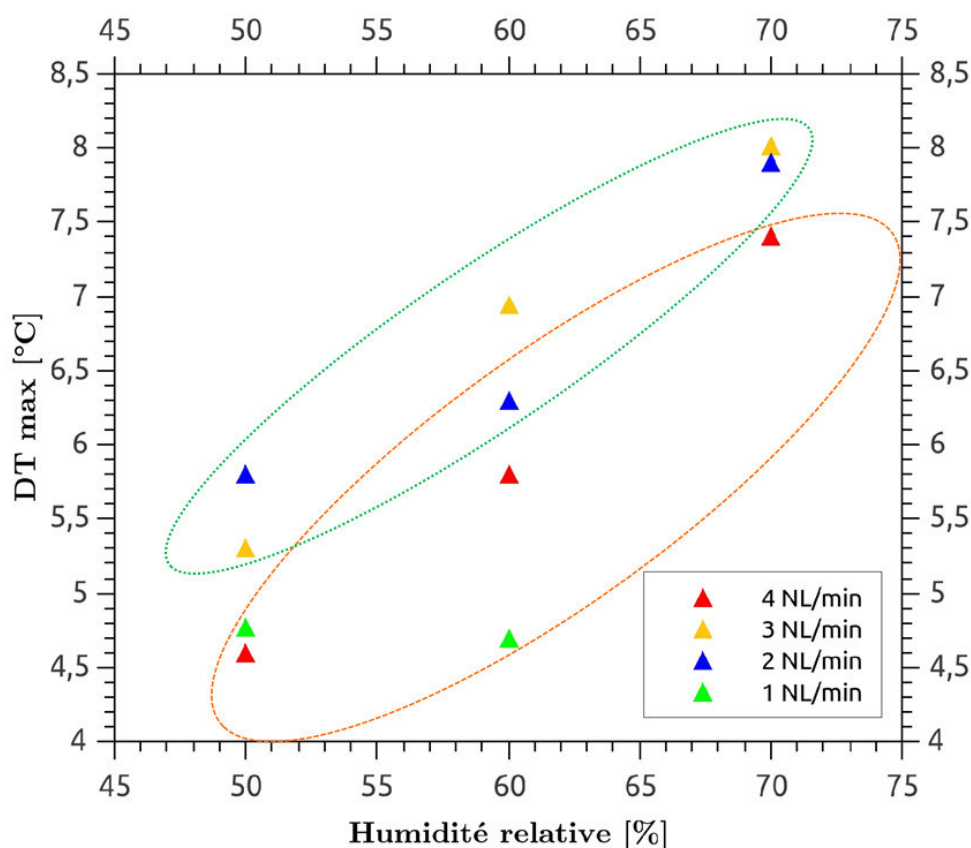


FIGURE 5.2 – Variations maximales des températures aux bornes du réacteur en fonction du taux d'humidité de l'azote et du débit : essais réalisés sur l'échantillon de mousse de polyuréthane imprégné à 71,7% de LaCl_3

La figure 5.2 présente les variations maximales enregistrées aux bornes du réacteur thermo-chimique pour les quatre débits étudiés. Ces résultats montrent l'influence importante du débit - couplé au taux d'humidité du gaz - sur le dégagement maximal de température. Contrairement aux essais réalisés sur les matrices céramiques (en zircone), où les résultats étaient disparates et le lien entre eux difficile à établir, le dégagement de température ici semble linéaire avec les taux d'humidité relative du gaz. Cette linéarité est également observable en fonction des débits. Néanmoins, il peut être constaté que le débit a un impact sur les variations de températures maximales dégagées, et l'augmentation du débit n'entraîne pas forcément un dégagement de chaleur plus important. En effet, les études menées à 2 et $3 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ per-

mettent d'obtenir des dégagements de températures plus importants que les deux extrêmes. Des résultats identiques en température sont obtenus à $1 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ malgré la variation d'humidité relative. Contrairement aux matrices céramiques, bien plus petites, les mousses polyuréthanes permettent l'imprégnation d'une plus grande quantité de sel. Ainsi, une quantité plus importante de molécules d'eau est nécessaire pour atteindre les molécules de sels déshydratées. De même, les résultats des essais réalisés à $4 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ présentent de plus faibles variations maximales de températures que les débits intermédiaires (2 et $3 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$) pour ces trois mêmes humidités relatives testées. Contrairement au premier cas, le débit semble être trop élevé. Le matériau n'a pas suffisamment le temps de réagir au passage du gaz, si bien qu'en sortie, le gaz est finalement un mélange entre la proportion de gaz ayant réagi et du gaz n'ayant pas réagi.

Ainsi, comme il peut être vu avec les ellipses de couleurs sur la figure 5.2, les deux meilleurs débits pour étudier la réaction chimique d'hydratation du chlorure de lanthane sont de 2 et $3 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ (ellipse vertes). Des valeurs de températures légèrement supérieures sont obtenues à $3 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour ce taux d'imprégnation de mousse (à avoir $71,7\%$ de sel). Enfin, ces résultats montrent une bonne tenue en cyclage du matériau composite {mousse polyuréthane + LaCl_3 } puisque ces onze essais ont été réalisés sur la même mousse imprégnée.

b) Influence de la quantité de sel imprégné dans les matrices

Suite à ces résultats, des essais ont été réalisés à ces deux débits optimums (2 et $3 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$). Ainsi, plusieurs matériaux composites de taux d'imprégnation différents ont été réalisés par simple, double ou triple imprégnations. Sur les résultats présentés avec la figure 5.3, l'augmentation progressive des variations maximales de températures avec le taux d'humidité du gaz est toujours très visible. La température maximale dégagée augmente avec l'humidité mais également avec le taux d'imprégnation de la mousse polyuréthane. Par exemple, un écart de température de $5,2^\circ\text{C}$ est obtenu entre la mousse imprégnée à $71,7\%$ et $92,8\%$ à 50% d'humidité relative. Cet écart est relativement constant, avec une différence de $5,4^\circ\text{C}$ obtenue pour 70% d'humidité relative. De même, à $3 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ des écarts de $2,2$ et $2,9^\circ\text{C}$ sont obtenus entre les mousses imprégnées à $71,7$ et $90,5\%$ pour les humidités relatives respectives de 50 et 70% . Les incertitudes ayant été considérées constantes, n'ont pas été représentées sur les graphiques (cf. 3.4.3).

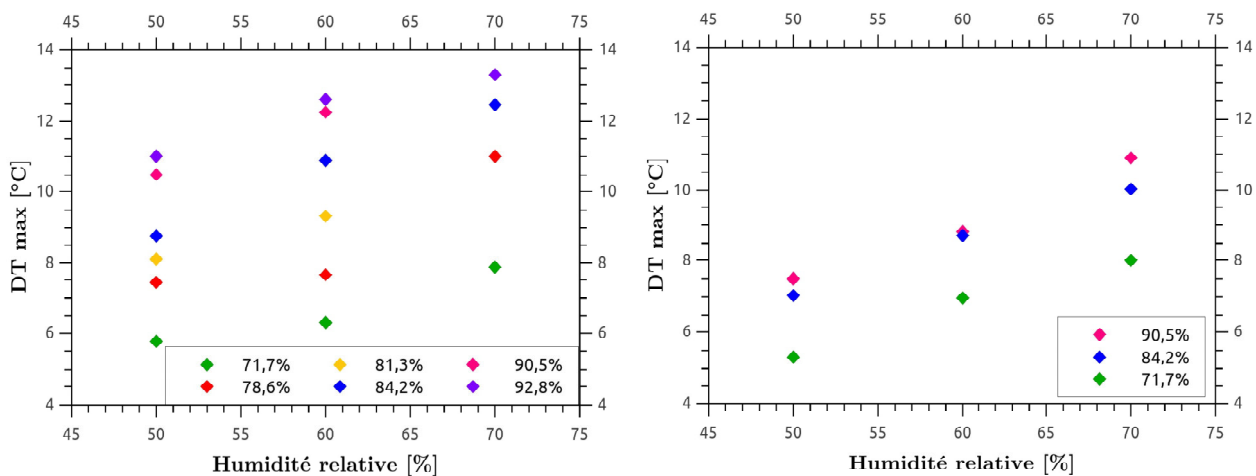


FIGURE 5.3 – Écart de température maximale dégagée en fonction du taux d'humidité de l'azote et du taux d'imprégnation des mousses polyuréthane. Comparaison des résultats obtenus à 2 et $3 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Une autre étude a été réalisée sur trois mousses de taux d'imprégnation différents pour les deux débits identifiés précédemment comme optimums. La première mousse a été imprégnée une fois, pour une prise totale de 71,7% de sel (mousse 1), tandis que les deux suivantes ont subi une double et triple imprégnation pour un taux de sel imprégné de 84,2 (mousse 2) et 90,5% (mousse 3) respectivement. Les études des débits présentés sur la figure 5.4 montrent une inversion des températures maximales dégagées entre les deux débits en fonction du taux d'imprégnation. En effet, la quantité de sel dans la matrice semble avoir un impact sur les résultats obtenus. L'étude de la mousse en simple imprégnation à 71,7% montre que les variations de températures aux bornes du réacteur sont plus importantes à 3 NL.min⁻¹ alors que les deux études suivantes contre-disent la première. Pour des taux d'imprégnation supérieurs (84,2 et 90,5%) les variations de températures maximales obtenues sont supérieures avec un débit plus faible. Les écarts entre ces deux débits, pour une même humidité relative sont d'ailleurs plus importants pour les mousses dont le taux d'imprégnation est plus élevé. Finalement, un débit plus faible (de 2 NL.min⁻¹) est à préférer pour des études thermochimiques.

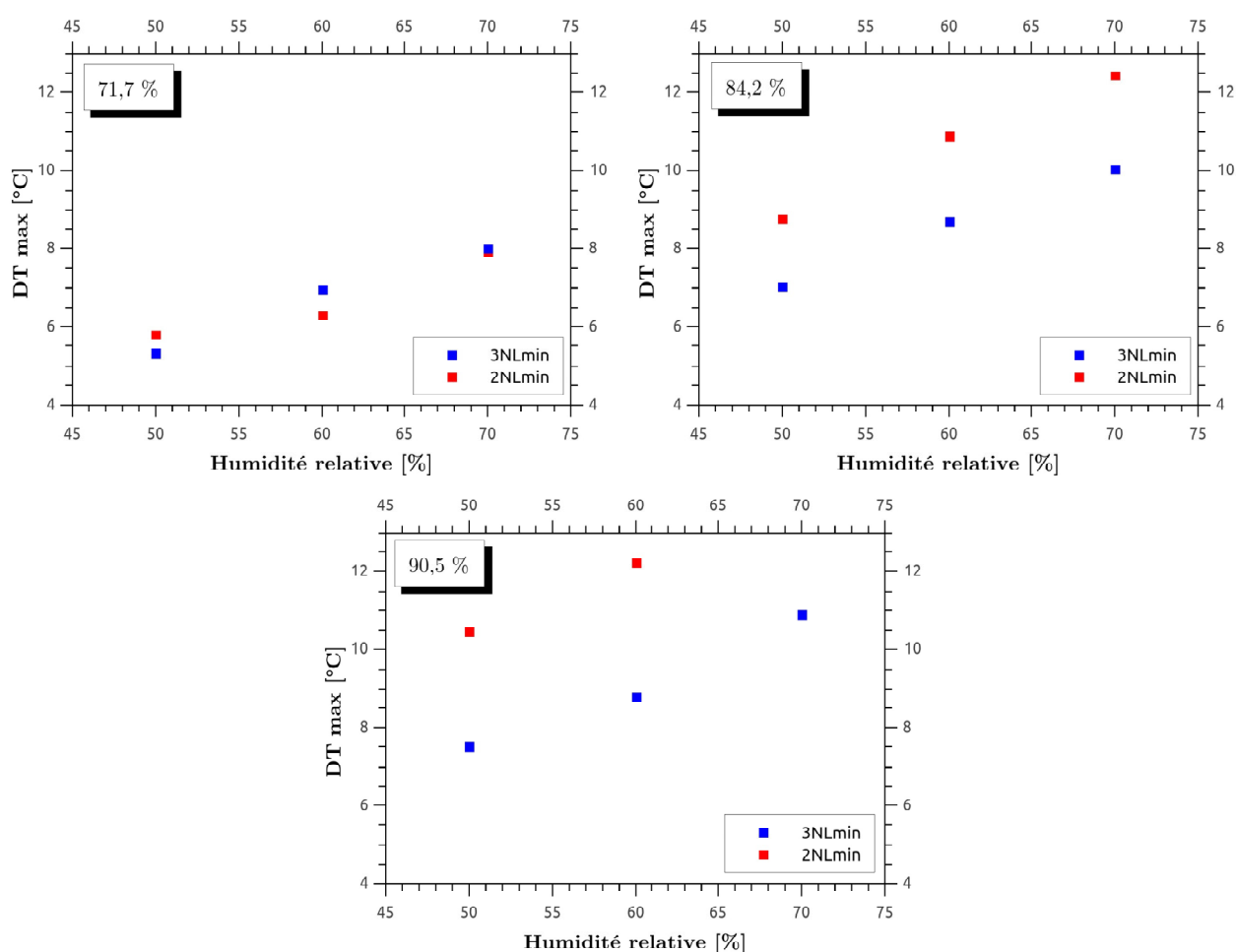


FIGURE 5.4 – Température maximale dégagée en fonction du taux d'humidité de l'azote et du débit : essais réalisés à 2 et 3 NL.min⁻¹. Comparaison des résultats obtenus pour différents taux d'imprégnation

5.1.2.2 Reproductibilité des essais

Même si les résultats précédents montrent une bonne cyclabilité des échantillons de mousse polyuréthane imprégnée, il est important de vérifier également la reproductibilité des résultats.

Pour ce faire, deux mousses polyuréthane de dimensions et masses quasiment égales ont été préparées et imprégnées pendant une heure dans une solution aqueuse sursaturée de LaCl_3 . Le tableau 5.1 donne les caractéristiques d'imprégnations des deux échantillons comparés. Les mousses obtenues présentent des résultats similaires en termes de pourcentage de sel imprégné, à savoir respectivement 81,3 et 83,3% de sel, ce qui confirme déjà la bonne reproductibilité des essais d'imprégnation. A noter que les densités énergétiques obtenues ne sont pas similaires mais ceci doit être nuancé. Le calcul de la densité énergétique prend en compte le volume de l'échantillon et la masse de sel imprégnée. Pour simplifier, le volume a été considéré constant mais il est clair qu'en réalité ceci n'est pas parfaitement le cas, car les mousses ont été découpées avec le plus grand soin au laboratoire, mais certes, sans la précision d'une machine industrielle. De plus, même si la quantité de sel imprégnée est similaire entre les deux échantillons, celle-ci n'est pas non plus parfaitement identique et est sûrement, en partie, à l'origine de cet écart.

TABLE 5.1 – Reproductibilité du taux d'imprégnation des échantillons par rapport au temps

Éch.	Temps d'imp.	Masse mousse initiale [g]	Masse comp. déshydraté [g]	Masse de sel déshydraté [g]	% imp.	Densité sel [$\text{mol LaCl}_3 \cdot \text{m}^{-3}$]
1	1h	0,1695	0,9041	0,7346	81,3	468
2		0,1719	1,030	0,8581	83,3	547

Les résultats obtenus, présentés sur la figure 5.5, montrent un pic de chaleur où la valeur de température maximale est identique pour les deux échantillons. Les courbes se superposent très bien dans la partie haute du pic, mais la pente de décroissance de la température n'est pas identique pour la fin des réaction. Ceci peut s'expliquer par le fait que le taux d'imprégnation est légèrement plus important pour l'échantillon 2. La surface d'échange est alors quelque peu réduite, ce qui diminue légèrement les transferts de masse et de chaleur. Néanmoins, compte tenu de ces résultats et des écarts de variations maximaux des températures quasiment identiques (respectivement 8,12 et 7,94°C pour les échantillons 1 et 2), la reproductibilité des essais peut être validée, du point de vue du dégagement de chaleur.

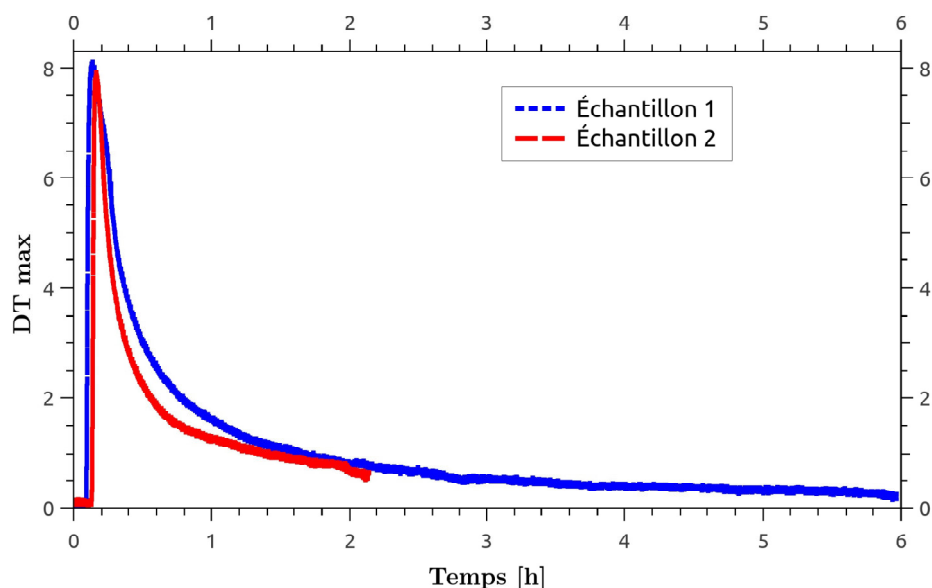


FIGURE 5.5 – Reproductibilité des essais sur mousse polyuréthane imprégnée de LaCl_3 : essais menés à $2 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ avec 50% d'humidité relative sur deux mousses polyuréthane imprégnées respectivement à 81,3 (échantillon 1) et 83,8% (échantillon 2)

5.1.3 Puissance et énergie

Compte tenu du grand nombre d'essais réalisés en fonction des débits et taux d'imprégnation, seules les puissances des essais menées à 2 et 3 NL.min⁻¹ ont été calculées et comparées. Pour le calcul de la puissance en [W.m⁻³], le volume de la mousse polyuréthane a été considéré, soit 20 mm de côté pour une épaisseur de 16 mm. Les puissances de réactions sur le sel et enthalpique sur l'azote humide ont été calculées pour la mousse imprégnée avec 71,7%. Les résultats sont présentés sur la figure 5.6. Les puissances sensibles sont quant à elles, directement comparées pour les trois échantillons. Les résultats montrent que les puissances volumiques de réaction ainsi que les puissances volumiques enthalpiques obtenues sur les mousses polyuréthane sont proches des résultats en lit de sel.

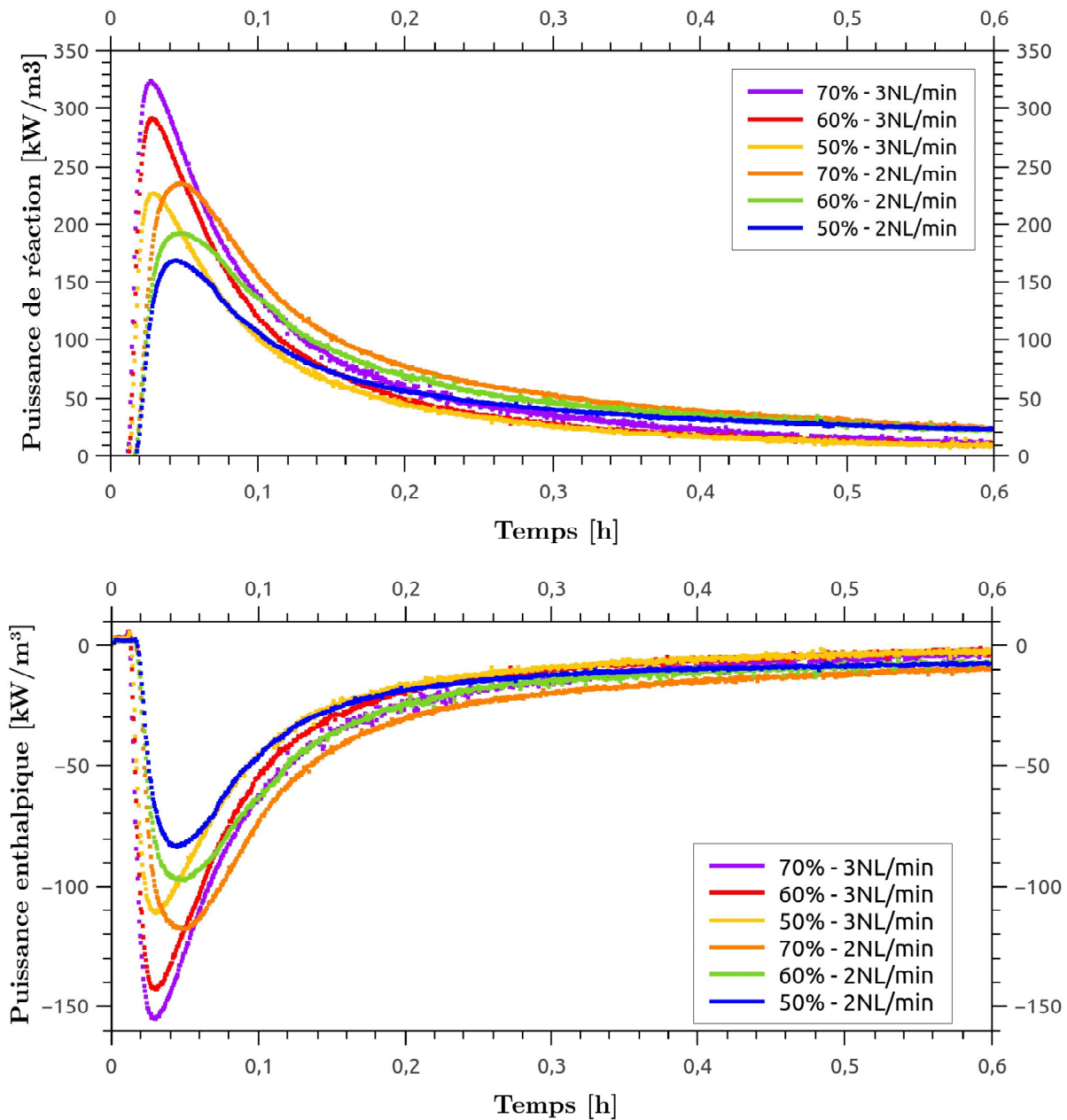


FIGURE 5.6 – Puissance de réaction et puissance enthalpique par m³ du matériau composite constitué de mousse polyuréthane imprégnée de 71,7% de LaCl₃ : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 et 3 NL.min⁻¹

La figure 5.7 compare les résultats des études des trois mousses polyuréthane de taux d'imprégnation différents. Il peut être observé que les puissances sensibles volumiques augmentent avec le débit d'azote ainsi que son humidité relative. Les puissances sensibles maximales dégagées à 70 et 50% d'humidité pour des débits de 2 et 3 NL.min⁻¹ respectivement sont identiques. Néanmoins, l'aire sous leur courbe respective, qui traduit l'énergie dégagée par le système ne semble pas elle, être la même. Le tableau 5.2 comparant les énergies sensibles réellement dégagées lors des réactions chimiques avec les énergies théoriques mises en œuvre (densité énergétique théorique), valide que l'énergie dégagée par l'échantillon hydraté à 70% avec un débit de 2 NL.min⁻¹ est plus importante que celle de l'échantillon hydraté à 50% avec un débit supérieur de 3 NL.min⁻¹. De même, pour les autres essais, des énergies plus élevées sont observées à 2 NL.min⁻¹, en comparaison de celles obtenues à 3 NL.min⁻¹. La comparaison des trois mousses pour des mêmes conditions expérimentales (2 NL.min⁻¹ et 50% d'humidité) montre que la puissance sensible par unité de volume augmente avec le taux d'imprégnation de la matrice. L'utilisation d'une matrice avec un taux d'imprégnation de matériau réactif plus élevé semble plus intéressante du point de vue de la puissance dégagée. Des résultats similaires en termes d'évolution du pic de chaleur en fonction de l'humidité et du débit du gaz ont été obtenues dans la thèse de S. Hongois [17, 80].

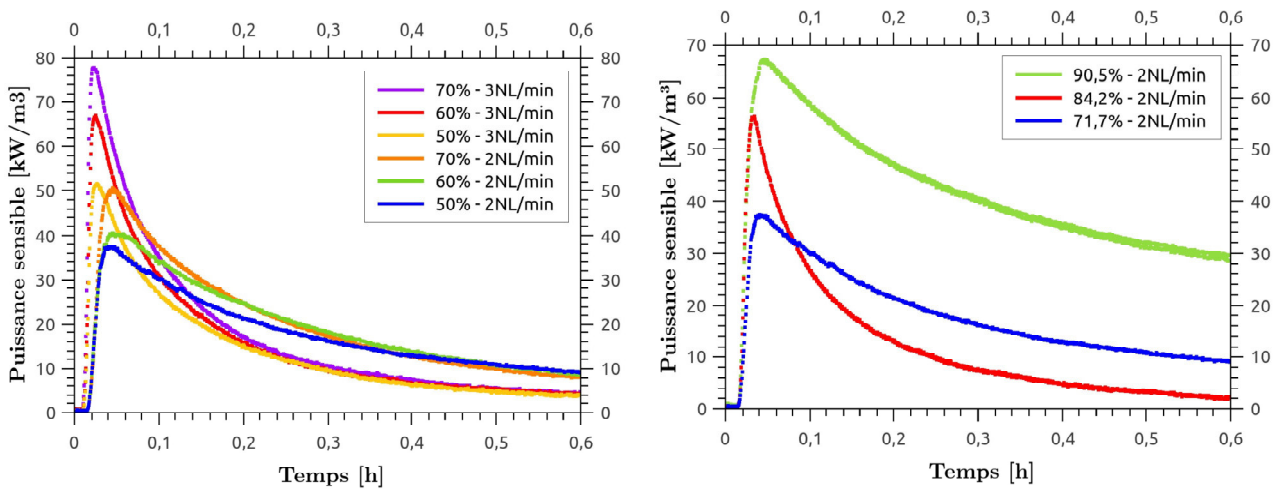


FIGURE 5.7 – Puissance sensible en kilowatt par m³ de matériau composite : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 et 3 NL.min⁻¹ sur la mousse polyuréthane imprégnée à 71,7% de sel (gauche) et comparaison des puissances sensibles obtenues à 2 NL.min⁻¹ pour chacune des trois mousses 71,7 ; 84,2 et 90,5% d'imprégnation (droite)

TABLE 5.2 – Energie libérée lors des études sur la mousse polyuréthane imprégnée à 71,7% de sel

Débit NL.min ⁻¹	HR %	Avancem. [0 - 1]	Énergie obtenue			Dec (A) MJ.m ⁻³	Écart %	Dec Théo. MJ.m ⁻³
			J	MJ.m ⁻³	kWh.m ⁻³			
2	50	1	561	88	24	148	41 %	148
	60	1	600	94	16	146	36 %	146
	70	1	582	91	25	148	39 %	148
3	50	0.66	325	51	14	78	35 %	117
	60	0.73	337	53	15	87	39 %	118
	70	1	425	66	18	131	49 %	131

Les puissances spécifiques (par kilogramme de sel) sont représentées sur les graphiques de la figure 5.8. Le premier graphique compare les puissances obtenues pour la mousse imprégnée de 71,7% de LaCl_3 en fonction des deux débits et trois humidités relatives étudiées. Les trois mousses - de taux d'imprégnation différents - sont comparées sur le deuxième graphique (à gauche). Pour plus de lisibilité, seules les puissances obtenues à 2 NL.min pour une humidité relative de 50% sont présentées. L'ensemble des résultats sur les mousses imprégnées à 84,2 et 90,5% de LaCl_3 est disponible en annexe 4.

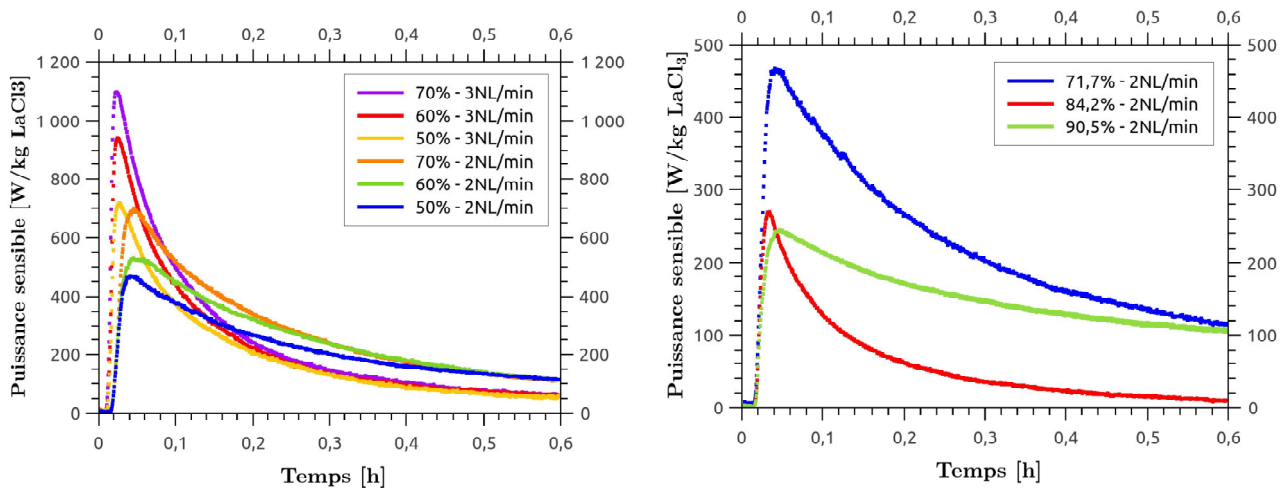


FIGURE 5.8 – Puissance sensible en Watt par kg de sel initial (anhydre) pour les matériaux composites fabriqués à partir d'une mousse polyuréthane : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 et 3 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ sur la mousse polyuréthane imprégnée à 71,7% de sel (gauche) et comparaison des puissances sensibles obtenues à 2 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ et 50% d'humidité pour chacune des trois mousses 71,7 ; 84,2 et 90,5% d'imprégnation (droite)

De même que les résultats des puissances volumiques, les puissances spécifiques augmentent avec le débit et le taux d'humidité relative de l'azote. La comparaison de ces trois mousses pour des essais réalisés à 2 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ et 50% d'humidité montre que la puissance spécifique diminue quand le taux d'imprégnation augmente, contrairement aux puissances volumiques qui montrent des résultats croissants avec le taux d'imprégnation. En effet, la quantité de sel contenue dans chacune des mousses varie avec le nombre d'imprégnations successives. La mousse imprégnée à 71,7% contient **0,45 g** de sel, celle dont le taux est 84,2% contient **2,2 g** de sel et la dernière à 90,5% contient **2,8 g** de sel. Les pics de puissances spécifiques sont similaires pour les mousses imprégnées à 84,2 et 90,5% mais l'évolution de ces puissances n'est pas identique, et de fait, les énergies volumiques sont bien différentes. Elles sont très faibles pour la mousse imprégnée à 84,2% de sel (comprises entre 29 et 56 $\text{GJ}\cdot\text{m}^3$) tandis que les énergies des essais menés avec la mousse 3 sont cinq à six fois supérieures (comprises entre 165 et 268 $\text{GJ}\cdot\text{m}^3$) (cf. tableaux 5.3 et 5.4). La mousse imprégnée à 84,2% a réagit très rapidement, si bien qu'après seulement 2h d'hydratation, la variation de température était quasiment nulle, et ce pour tous les essais sur cet échantillon. A contrario, des temps d'hydratation bien supérieurs (environ 8h) étaient nécessaires pour les mousses imprégnées à 71,7 et 90,5%. Malgré des variations de température négligeables, les réactions d'hydratation n'étaient pas finies pour la mousse 2 (84,4%). La répartition du sel au sein de cette matrice n'était probablement pas homogène et des passages préférentiels devaient exister. Ainsi un bout de 2h, le gaz en sortie de l'échantillon était probablement un mélange entre de l'azote humide et ayant réagit. Ce qui pourrait expliquer les très faibles variations de températures aux bornes du réacteur. Un temps d'hydratation plus long aurait alors été nécessaire pour les essais menés sur la mousse imprégnée avec 84,2% .

TABLE 5.3 – Energie libérée lors des essais sur la mousse polyuréthane imprégnée à 84,2% de sel

Débit NL.min ⁻¹	HR %	Avancem. [0 - 1]	Énergie obtenue			Dec (A) MJ.m ⁻³	Écart %	Dec Théo. MJ.m ⁻³
			J	MJ.m ⁻³	kWh.m ⁻³			
2	50	0,13	185	29	8	31	6 %	192
	60	0,26	355	55	15	57	4 %	190
	70	0,27	356	56	16	58	3 %	193
3	50	0,10	238	37	10	44	15 %	161
	60	0,13	225	35	9,8	42	15 %	162
	70	0,11	187	29	8	35	18 %	176

Néanmoins, compte tenu du faible avancement des essais menés sur la mousse à 84,2% de sel, l'écart entre l'énergie réellement dégagée et la densité énergétique théorique rapportée à l'avancement de la réaction est relativement petit (entre 3 et 18 %), en comparaison de ceux obtenus avec la première mousse (compris entre 35 et 49%). La quantité de sel étant presque cinq fois supérieure dans cette deuxième matrice, le temps d'hydratation, est de fait, bien plus long. Ce qui laisse ainsi penser que finalement, la quantité d'énergie dégagée n'est pas si faible, rapportée à l'avancement. De même, les énergies obtenues avec la dernière mousse (90,5% de sel) sont comparables aux résultats de la première mousse. Néanmoins, contrairement aux essais sur la première mousse dont le temps d'hydratation avait été suffisant pour obtenir une hydratation quasi totale des matériaux, les avancements des réactions de la dernière mousse sont très faibles (<0,3). Les écarts entre les énergies dégagées et la densité énergétique théorique par rapport à l'avancement sont comparables à ceux obtenus avec la mousse 2.

TABLE 5.4 – Energie libérée lors des études sur la mousse polyuréthane imprégnée à 90,2% de sel

Débit NL.min ⁻¹	HR %	Avancem. [0 - 1]	Énergie obtenue			Dec (A) MJ.m ⁻³	Écart %	Dec Théo. MJ.m ⁻³
			J	MJ.m ⁻³	kWh.m ⁻³			
2	50	0,53	1 072	167	47	223	25 %	421
	60	0,86	1 713	268	74	401	33 %	468
3	50	0,43	1 186	185	51	209	12 %	488
	60	0,46	1 414	221	61	230	4 %	503
	70	0,36	1 057	165	46	177	7 %	496

Afin de pouvoir évaluer l'influence du taux d'imprégnation sur les énergies finales potentiellement dégagées, une extrapolation a été faite en considérant que les pertes thermiques sont constantes au cours de la réaction thermochimique. Bien évidemment ces résultats ne peuvent pas être considérés "vrais" car des erreurs sont faites lors de l'extrapolation, mais ceux-ci permettent d'avoir une première idée des performances potentielles de ce type de système pour une application donnée.

Suivant le tableau 5.5, les densités énergétiques qui auraient pu être obtenues avec une hydratation complète des matériaux montrent que la mousse 3 imprégnée avec le taux le plus élevé

de sel réactif permettrait de dégager le plus d'énergie. Ainsi, si tous les échantillons avaient été hydratés jusqu'à sept molécules d'eau et que rien n'empêchait l'hydratation, les énergies obtenues auraient été en moyenne de 81 MJ.m^{-3} pour la mousse 1, de 161 MJ.m^{-3} pour la mousse 2 et 401 MJ.m^{-3} pour la mousse 3, soit respectivement 22,5 ; 44,7 et 111,4 kWh.m^{-3} .

TABLE 5.5 – Étude des densités énergétiques obtenues (réelles) et potentiellement obtenues si tous les avancement avaient été de 1 : comparaison pour les trois mousses de taux d'imprégnation de LaCl_3 différents. Les densités réelles obtenues et potentielles sont exprimées en MJ.m^{-3}

Débit NL.min^{-1}	HR %	Mousse 71,7%		Mousse 84,2%		Mousse 90,5%	
		Dec réelle	Dec Potentielle	Dec réelle	Dec Potentielle	Dec réelle	Dec Potentielle
2	50	88	88	29	180	167	316
	60	94	94	55	183	268	313
	70	91	91	56	187	-	-
3	50	51	76	37	136	185	432
	60	53	72	35	136	221	483
	70	66	66	29	145	165	462

5.1.4 Perte de charge

Les pertes de charge au sein des échantillons de mousse polyuréthane ont été évaluées. Le tableau 5.6 présente les résultats obtenus sur la même mousse imprégnée à 71,7% testée pour quatre débits d'azote humide, tandis que le tableau 5.7 compare les pertes de charge en fonction du taux d'imprégnation des mousses. Pour un débit de 4 NL.min^{-1} , la perte de charge du réacteur à vide étant déjà proche de la borne supérieure de la gamme du capteur de pression différentielle, les pertes de charge de l'échantillon testé à ce même débit pour différents taux d'humidité n'ont pas pu être évalués.

TABLE 5.6 – Perte de charge au sein d'un échantillon constitué de mousse polyuréthane imprégnée à 71,7% de LaCl_3 sous un flux d'azote de 1, 2 et 3 NL.min^{-1}

Débit	% HR	ΔP_{totale} [Pa]	$\Delta P_{\text{échantillon}}$ [Pa]
1 NL.min^{-1}	50	10	1
	60	11	2
2 NL.min^{-1}	50	28	4,5
	60	28	4,5
	70	29	5 5
3 NL.min^{-1}	50	70	16
	60	69	15
	70	70,8	16,8

TABLE 5.7 – Perte de charge au sein des échantillons constitués de mousse de polyuréthane imprégnée de LaCl_3 sous un flux d'azote de 2 et 3 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$: comparaison des mousses imprégnées à 71,7 ; 84,2 et 80,5% de sel réactif

Débit	Mousse % imp.	% HR	ΔP_{totale} [Pa]	$\Delta P_{\text{échantillon}}$ [Pa]
2 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$	71,7	50	28	4,5
		60	28	4,5
		70	29	5,5
	84,2	50	34	10,5
		60	35	11,5
		70	34,6	11,1
	90,5	50	60	36,5
		60	59	35,5
	3 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$	71,7	50	70
60			69	15
70			70,8	16,8
84,2		50	81	27
		60	82	28
		70	82	28
90,5		50	94	40
		60	94,6	40,6
		70	95,2	41,2

En comparaison des pertes de charge observées avec les échantillons de matrices poreuses en céramique qui sont relativement élevées (du moins pour leurs premiers cycles avec environ 85 Pa de pertes de charge), les mousses polyuréthane génèrent de faibles pertes de charge. En effet, la perte de charge maximale a été obtenue pour la mousse avec la plus grande quantité de sel, à savoir : 41,2 Pa. Il peut être noté que les pertes de charge augmentent très légèrement avec l'humidité. Le débit d'azote et le taux d'imprégnation des mousses ont, quant à eux, une influence prépondérante sur la perte de charge générée par l'échantillon.

5.2 Étude du SrBr_2 sous forme de matériau composite

5.2.1 Comparaison de deux matériaux composites

Le bromure de strontium (SrBr_2) identifié comme candidat prometteur pour le stockage de chaleur dans un contexte bâtiment [14] a été étudié sous forme de matériau composite dans le réacteur de test. Deux échantillons ont été fabriqués à partir de mousse polyuréthane imprégnée de sel. La première mousse a été plongée pendant quarante minutes dans une solution aqueuse sursaturée de SrBr_2 tandis que la deuxième a été imprégnée pendant une heure. Leurs taux massiques d'imprégnation sont respectivement de 73,4% (mousse 1) et 76% (mousse 2). En comparaison des études précédentes, ces taux d'imprégnation sont similaires à ceux obtenus sur le LaCl_3 , pour les mêmes temps de trempage. La quantité de sel imprégnée dans chacune des mousses est de 0,58 g pour la mousse 1 et de 0,77 g pour la mousse 2.

Ces deux mousses ont été testées à différentes humidités et pour un débit total de 2 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$. La première mousse, imprégnée à 73,4% de sel a été hydratée à 50 et 60% d'humidité relative, tandis que la deuxième à 50, 60 et 70% également.

5.2.1.1 Étude des températures maximales dégagées

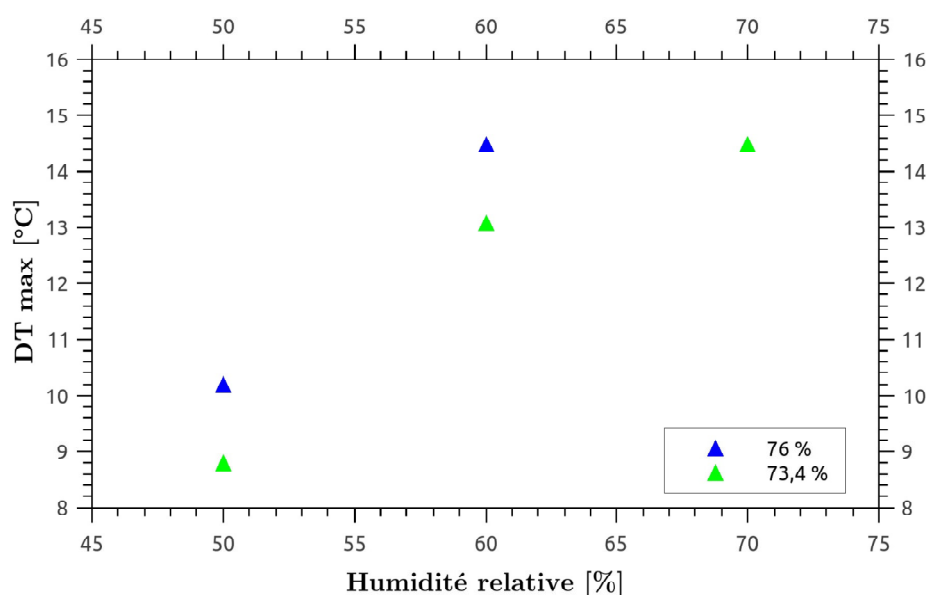


FIGURE 5.9 – Évolution des écarts de températures maximales dégagées en fonction de l'humidité relative de l'azote et du débit - Essais en hydratation à 2 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour des humidités de 50, 60 et 70%

Les dégagements maximaux de températures, repérés pour chaque essai sur la figure 5.9, montrent des résultats similaires à ceux obtenus sur le LaCl_3 avec les mousses polyuréthane. La variation maximale de température augmente avec le taux d'imprégnation des matrices ainsi que l'humidité de l'azote. Par comparaison avec les échantillons de LaCl_3 de taux d'imprégnation similaires (c'est-à-dire les mousses imprégnées à 71,7 et 78,6%), les variations de températures sont un peu plus élevées avec ce dernier sel réactif (entre 3 et 6 °C de différence).

5.2.1.2 Puissances et énergies

De même que pour les configurations précédentes, les puissances de réaction sur le sel, enthalpiques sur l'azote humide et sensibles ont été calculées et comparées.

Au cours de l'expérience menée à 60% avec la mousse imprégnée à 76% de SrBr_2 , la régulation des débitmètres a connu de fortes perturbations quelques minutes après le début de la réaction chimique. C'est pourquoi cet essai a été représenté en pointillé (vert) sur les graphiques qui suivent. Étant donné que ces perturbations sont arrivées après le pic de dégagement de chaleur, cette expérience a été conservée pour les études graphiques comme la variation maximale de température aux bornes de l'échantillon. L'étude des puissances permet également de visualiser le dégagement de chaleur autour du pic. Par contre, pour les études énergétiques, cette expérience n'a pas été gardée car l'avancement de la réaction, avant les perturbations, n'a pu être connue et les résultats auraient alors été faussés.

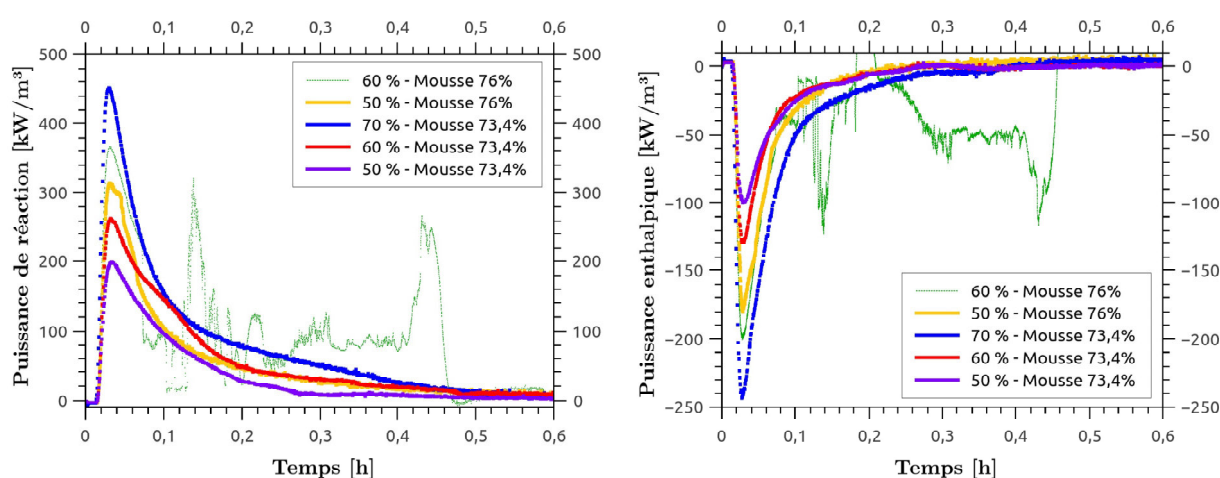


FIGURE 5.10 – Comparaison des puissances de réaction (gauche) et enthalpiques (droite) par m^{-3} de matériaux composites constitués de mousses polyuréthane imprégnées respectivement de 71,7 et 78,6% de SrBr_2 : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de $2 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$

Les puissances de réactions, ont été calculées en considérant l'enthalpie de réaction du SrBr_2 égale à $67\,400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{H}_2\text{O}}$. Dans le cas des mousses imprégnées de bromure de strontium, les puissances de réactions obtenues sont légèrement supérieures à celles obtenues avec le chlorure de lanthane, mais l'ordre de grandeur reste identique, comme le montre la figure 5.10 (gauche). Ces puissances étant bien plus faibles que celles observées avec les matrices céramiques. Il en est de même pour les puissances enthalpiques. Celles-ci sont légèrement plus importantes que celles observées précédemment avec les études sur le LaCl_3 (cf. figure 5.10 (droite)). Pour ces deux puissances, l'ordre des échantillons - pour une même mousse - est croissant avec l'humidité relative testée et le taux d'imprégnation des matériaux hôtes. Par comparaison des deux mousses, il peut être noté que la puissance de réaction de la mousse 2 testée à 50% d'humidité est plus importante que celles obtenues à 50 et 60% pour la première mousse. Ainsi, ces résultats confirment qu'un matériau hôte avec un taux de sel imprégné élevé est plus prometteur en termes de dégagement de chaleur.

Conformément aux résultats des études de variations maximales de températures, les puissances sensibles obtenues avec le SrBr_2 sont légèrement plus élevées par comparaison avec le

LaCl₃. Les figures 5.11 et 5.12 présentent les puissances sensibles volumiques et spécifiques obtenues. Les augmentations croissantes des puissances avec l'humidité du gaz sont en accord avec les résultats sur le LaCl₃. Pour l'étude menée sur la première mousse, les pics de puissances s'élargissent quand l'humidité du gaz diminue. Comme référencé dans le tableau 5.8, les énergies des essais menés à 60 et 70% sont relativement proches avec respectivement 478 et 485 J (soit 74 et 75,8 MJ.m⁻³).

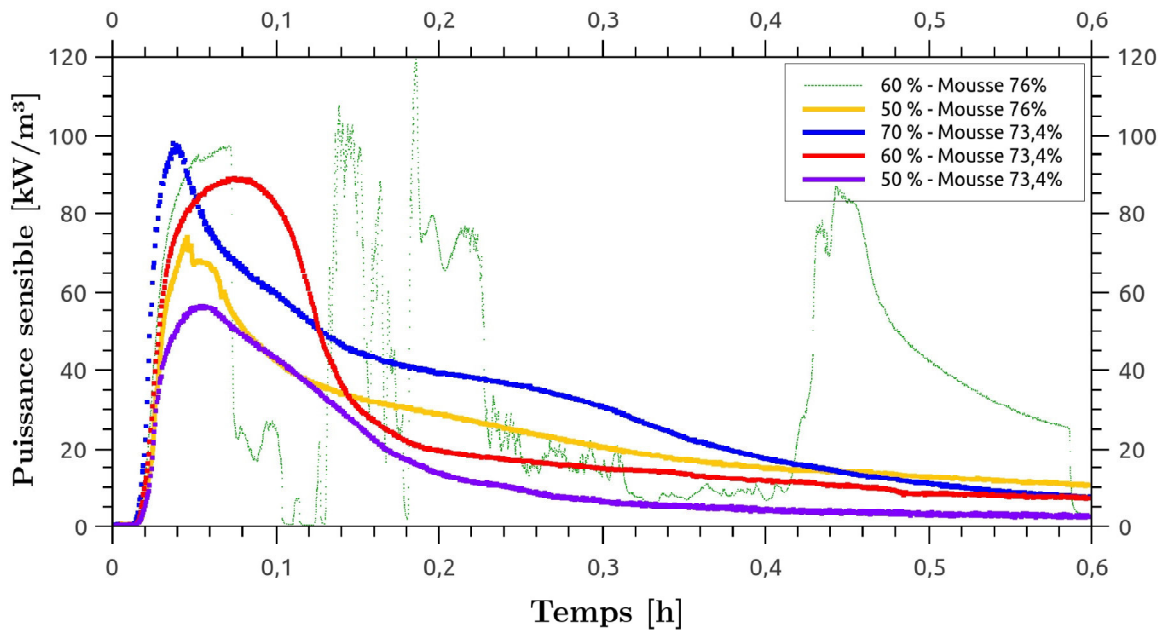


FIGURE 5.11 – Puissance sensible par m³ : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 NL.min⁻¹

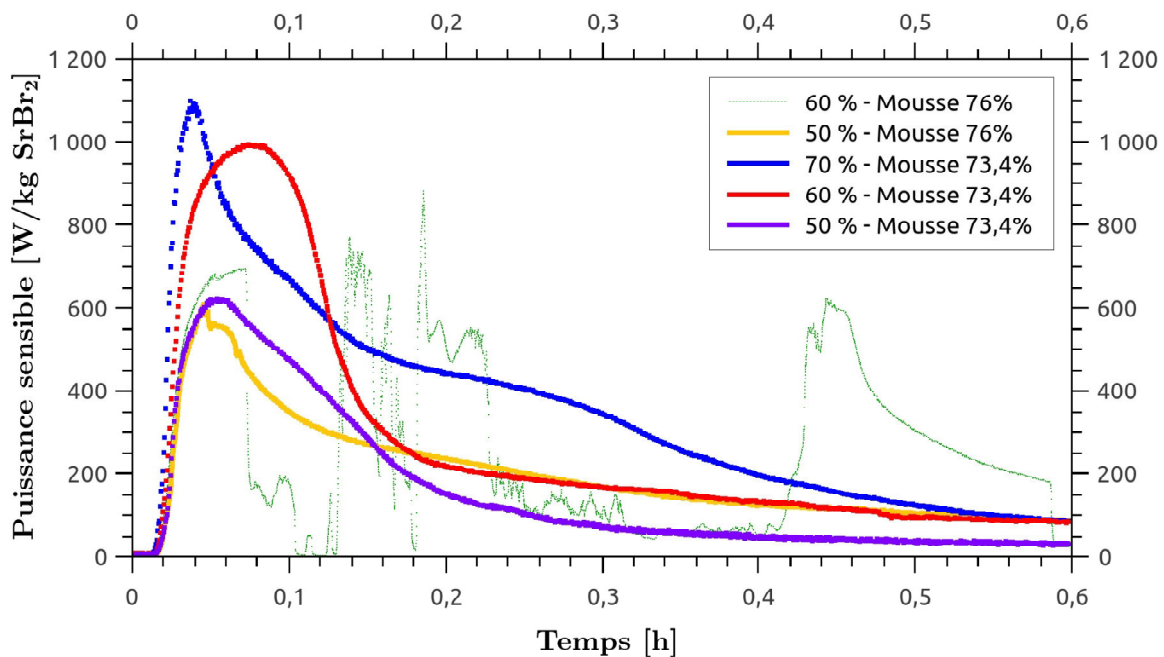


FIGURE 5.12 – Puissance sensible par kg : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 NL.min⁻¹

Les énergies libérées lors des réactions chimiques sont exprimées en Joule et kilowattheure volumique dans le tableau 5.8. Les densités réelles des échantillons ont été calculées à l'aide de l'équation 4.15. De même que précédemment, étant donné que tous les échantillons n'ont pas atteint la forme hexahydraté du bromure de strontium, les densités ont été recalculées par rapport à l'avancement réel de chaque réaction. La forme hydratée du bromure de strontium est le $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ainsi, les densités potentielles qui auraient pu être obtenues si toutes les réactions avaient atteint leur terme (c'est-à-dire six molécules d'eau) ont pu être déduites. Les écarts entre les densités énergétiques rapportées aux avancement et les densités réellement obtenues sont exprimés en pourcentage et représentent les pertes thermiques du réacteur. Les énergies et densité énergétique de la mousse 2 n'ont pas été calculées à cause des variations de températures dues au dysfonctionnement des débitmètres qui faussent les résultats.

Les densités énergétiques obtenues (notées Dec réelle) avec la mousse imprégnée à 73,4% en masse de réactif sont loin des valeurs théoriques envisageables (notées Dec Théo.) alors que les résultats de la deuxième sont bien meilleurs. L'écart avec les valeurs théoriques est plus faible. Ce qui valide le fait que le taux d'imprégnation a un rôle important sur les résultats finaux et les énergies dégagées lors des réactions chimiques. Les énergies obtenues avec la mousse imprégnée à 73,4% de SrBr_2 sont plus faibles que celles obtenues avec le LaCl_3 . La différence est surtout visible avec les études menées à 50 et 60% où les énergies libérées sont quasiment deux fois plus faibles.

TABLE 5.8 – Comparaison des énergies libérées par les deux mousses imprégnées à 73,4 et 76% de SrBr_2 : étude menée à $2 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$

Échan. %imp	HR %	Avance. [0 - 1]	Énergie libérée		Dec réelle	Dec (A)	Dec Potent.	Écart (A)	Dec Théo.
			J	$\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$	%	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$
73,4	50	1	230	10	36	136	36	74	136
	60	1	478	21	75	163	75	39	123
	50	0,92	485	21	76	151	83	50	165
76	50	0,65	592	26	92	96	142	4	148
	60	-	-	-	-	-	-	-	-

5.2.1.3 Perte de charge

TABLE 5.9 – Perte de charge au sein d'un échantillon constitué des mousses polyuréthane imprégnées à 73,4 et 76% de SrBr_2 sous un flux d'azote de $2 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$

Mousse	% HR	ΔP_{totale} [Pa]	$\Delta P_{\text{échantillon}}$ [Pa]
73,4%	50	28	4,5
	60	29	5,5
	70	28,5	5
76%	50	30	6,5
	60	28,5	5

Le tableau 5.9 montre que les pertes de charge obtenues sur les échantillons imprégnés de SrBr_2 sont faibles et quasiment identiques à celles obtenues avec le LaCl_3 . Ce qui est normal car la perte de charge est pour une bonne partie, liée à la structure poreuse de la matrice. En effet, pour un débit de $2 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$, des pertes de charge comprises entre 4,5 et 5,5 Pa ont été obtenues avec l'échantillon imprégné à 71,7% de LaCl_3 .

5.2.2 Étude en cyclage

Une étude en cyclage est réalisée sur une mousse polyuréthane imprégnée à 73,8% de SrBr_2 . Huit cycles consécutifs d'hydratation et de déshydratation sont réalisés. Les hydratations sont menées avec un débit total de $3 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ à 70% d'humidité tandis que pour leur déshydratation, les échantillons sont placés dans une étuve à 100°C . Les durées d'hydratation sont quasiment identiques et égales à 8h30 pour chaque essai.

5.2.2.1 Étude des températures maximales

L'évolution des variations de températures aux bornes de l'échantillon est représentée pour chaque cycles sur la figure 5.13. Le pic de température du premier cycle est large et symétrique en partie haute, tandis que pour les cycles suivants, les pics sont marqués par de plus rapides chutes de température après que la variation maximale de température ait été atteinte. Après les cinq premières minutes de réaction, tous les échantillons convergent vers une même température.

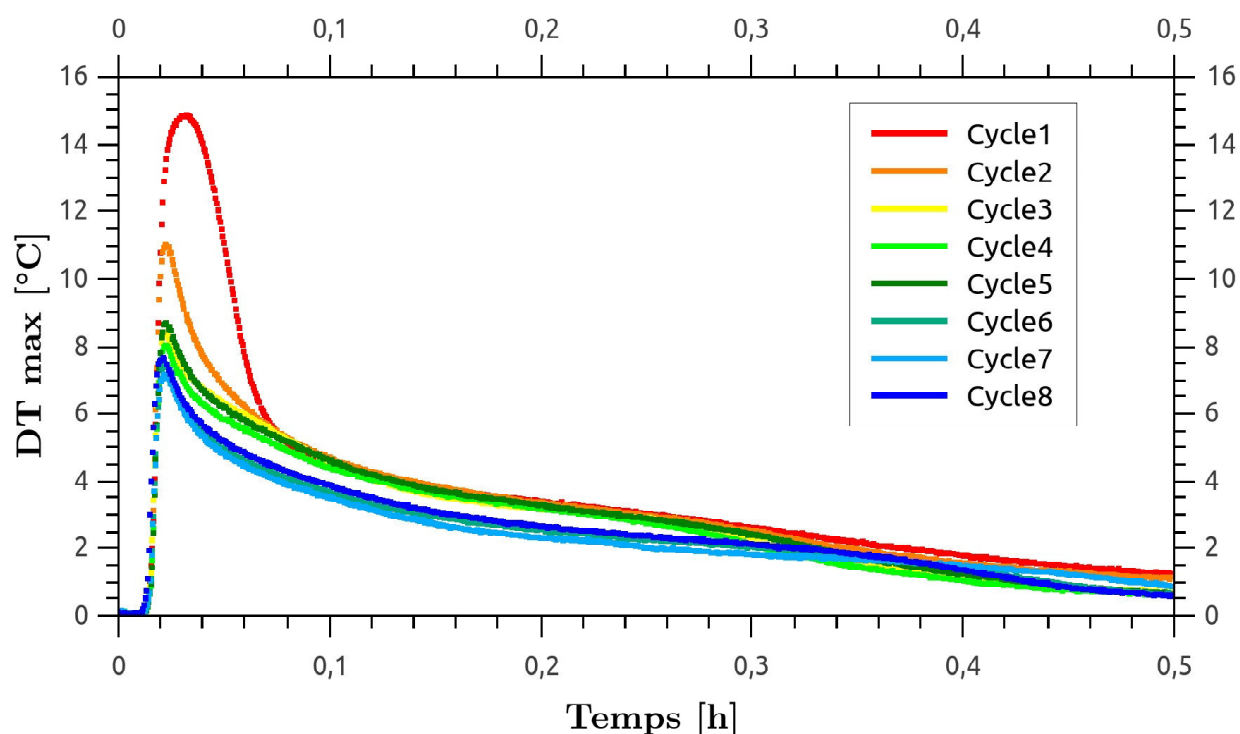


FIGURE 5.13 – Variation de température aux bornes de l'échantillon - Essais en hydratation à $3 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ et 70%HR sur 8 cycles consécutifs

En complément à la figure 5.13, la figure 5.14 donne les évolutions des températures maximales dégagées, de la masse initiale de l'échantillon, de la masse finale et la variation de masse des échantillons pour chacun des huit cycles d'hydratation / déshydratation. Le premier cycle permet un dégagement de près de 15 °C tandis que le suivant de 11 °C. La température maximale dégagée semble se stabiliser à partir du troisième cycle et les évolutions des températures se superposent. On peut ainsi formuler l'hypothèse qu'après le premier cycle d'hydratation et de déshydratation, la structure cristalline du sel change, des craquements se forment et des passages préférentiels peuvent se créer (cf. étude cinétique en cyclage par ATG-DSC à la section 2.4.1.4). Une étude menée par Ndiaye et al (2018) sur un matériau réactif à base d'ettringite montre des résultats de réversibilité similaires sur deux cycles consécutifs, avec toutefois un l'écart de variation de températures entre les deux essais plus faible [100, 120]. Ces phénomènes de modification structurelle sont visibles les quelques premiers cycles et se traduisent souvent par une diminution des températures en sortie [90]. De plus, les performances intrinsèques du matériau à sorber ou désorber des molécules d'eau au cours de l'hydratation, ne semblent pas se détériorer avec les cycles. Les variations de masses entre les états hydratés et déshydratés sont quasiment identiques pour tous les cycles.

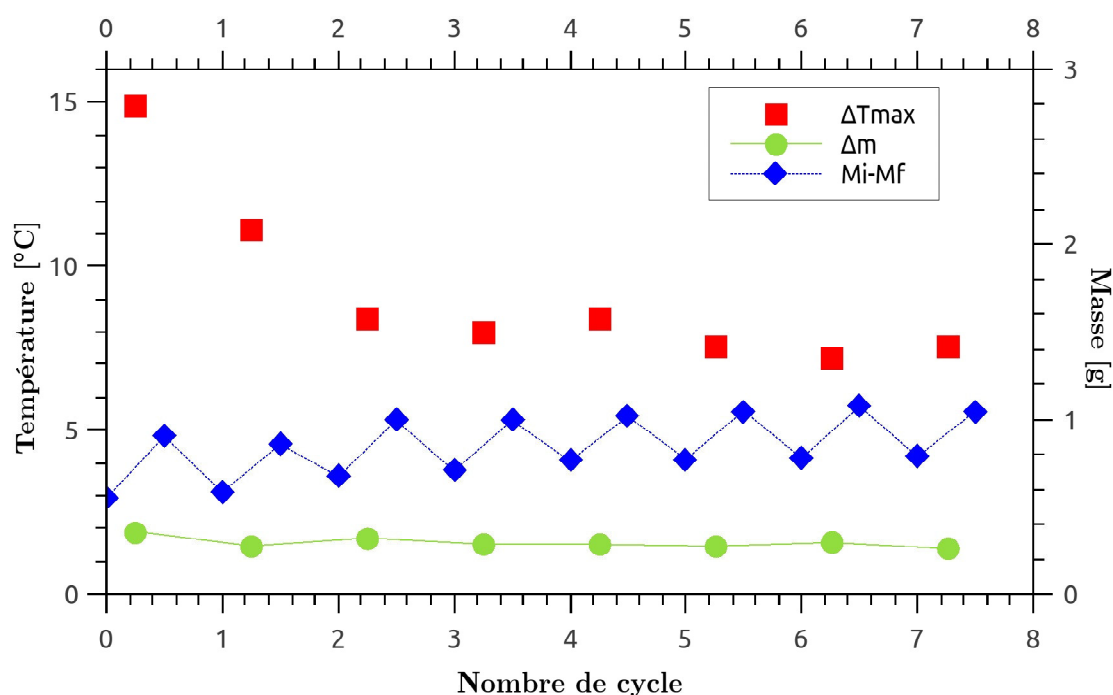


FIGURE 5.14 – Évolution des températures maximales dégagées en fonction des cycles - Essais en hydratation à $3NL.min^{-1}$ et 70%HR sur 8 cycles consécutifs

Contrairement aux matrices poreuses en céramiques qui se détruisent au cours des cycles d'hydratation, la mousse polyuréthane ne semble subir aucun changement structurel. La figure 5.15 montre la mousse imprégnée de $SrBr_2$ après le huitième cycle d'hydratation et déshydratation. La structure alvéolée est toujours bien visible avec le sel (en blanc) accroché dans ses pores.

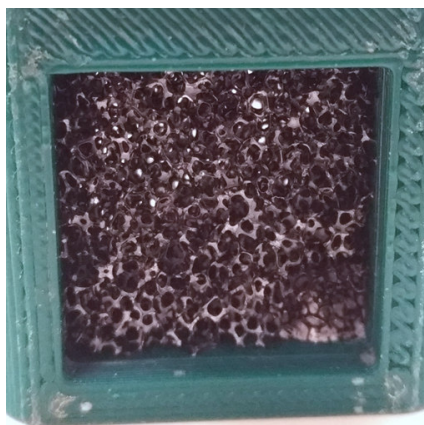


FIGURE 5.15 – Apparence physique de la mousse de polyuréthane après 8 cycles d'hydratation et déshydratation à $3\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $70\%\text{HR}$

5.2.2.2 Puissances et énergies

Les puissances de réaction sur le sel et enthalpiques sur l'azote humide donnent des résultats décroissants avec le nombre de cycles. En effet, pour le premier cycle, la puissance de réaction théorique sur le sel est de $520\text{ kW}\cdot\text{m}^{-3}$ environ, alors qu'elle n'est plus que de $375\text{ kW}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le dernier cycle.

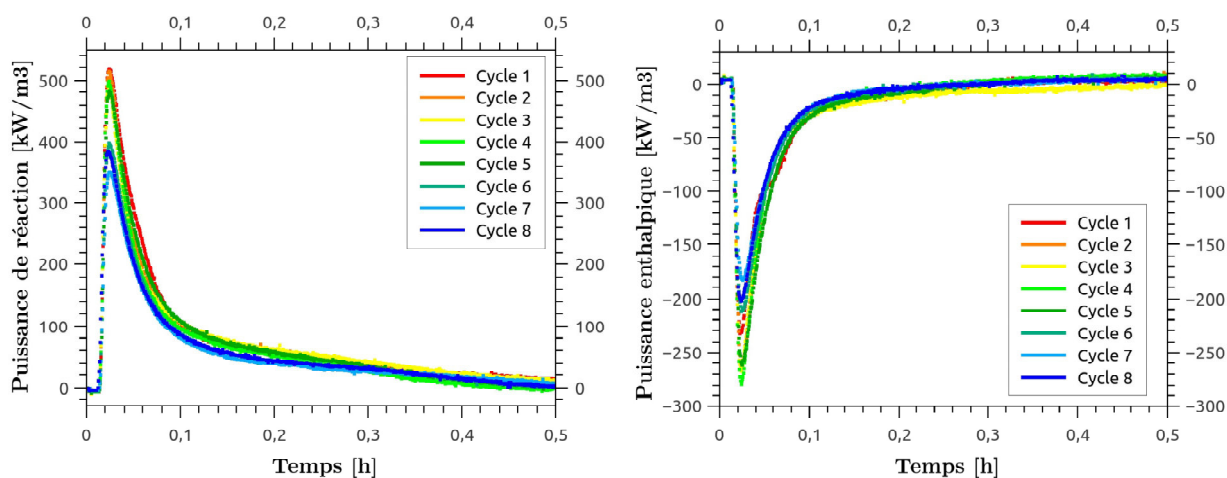


FIGURE 5.16 – Puissance de réaction (gauche) et enthalpique (droite) par m³ de matériau composite - Essais en hydratation à $3\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $70\%\text{HR}$ sur 8 cycles consécutifs

Conformément aux évolutions des températures étudiées précédemment, les puissances sensibles volumiques et spécifiques sont très élevées pour les deux premiers cycles, tandis qu'elles sont deux fois plus faibles pour les derniers cycles. Les puissances des six derniers cycles sont très proches. D'ailleurs les courbes des cycles 3/4/5 et 6/7/8 se superposent. Ce qui est confirmé par les calculs énergétiques puisque les énergies libérées lors des cycles 3/4/5 et 6/7/8 sont approximativement de 400 et 450 Joules respectivement.

Aussi, les avancements montrent que seuls les trois premiers cycles ont permis d'atteindre la forme hexahydratée du bromure de strontium pendant les 8h30 d'hydratation. De même, plus le nombre de cycles augmente et plus l'avancement final diminue. Le temps nécessaire

pour hydrater le matériau semble ainsi augmenter avec le nombre de cycles. En s'hydratant le sel gonfle et certains cristaux se collent malgré la matrice. Lors de la déshydratation, ces cristaux collés peuvent possiblement former une croûte et ainsi rendre plus long et difficile, la réhydratation du matériau.

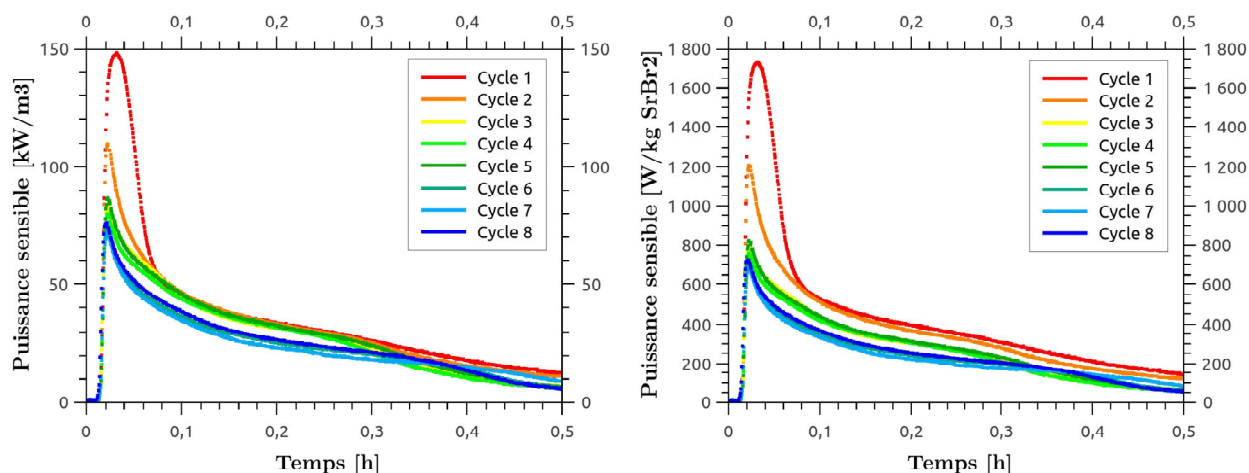


FIGURE 5.17 – Puissances sensibles par m^3 de composite (gauche) et kg de sel réactif (droite) - Essais en hydratation à $3NL.min^{-1}$ et 70%HR sur 8 cycles consécutifs

De même que pour les études sur le $LaCl_3$, les densités rapportées aux avancements de chaque essai ont été calculées. Les écarts entre l'énergie libérée et la densité énergétique par rapport à l'avancement sont relativement élevés (entre 45 et 70% d'écart), ce qui est supérieur aux résultats obtenus avec la mousse imprégnée à 71,7% de $LaCl_3$.

TABLE 5.10 – Comparaison des énergies libérées pour chacun des cycles d'hydratation d'une mousse de polyuréthane imprégnée à 73,8% de $SrBr_2$: étude menée à $3 NL.min^{-1}$

Cycle	Avance. [0 - 1]	Énergie libérée		Dec réelle $MJ.m^{-3}$	Dec (A) $MJ.m^{-3}$	Dec Pot. $MJ.m^{-3}$	Écart (A) %	Dec Théo. $MJ.m^{-3}$
		J	$kWh.m^{-3}$					
1	1	626	27	98	178	98	45	178
2	1	540	23	84	169	84	50	169
3	1	397	17	62	195	62	68	195
4	0,92	378	16	59	179	64	67	195
5	0,85	400	17	62	174	74	64	206
6	0,81	349	15	55	166	68	67	206
7	0,86	350	15	55	181	64	70	211
8	0,75	359	16	55	155	74	64	206

L'évaluation des pertes de charge en cyclage a montré une évolution oscillante entre les bornes 20 et 22 Pa. La structure physique de l'échantillon ne semble pas être modifiée au cours des cycles, comme c'était le cas pour les matrices céramiques où il y avait formation de passages préférentiels dus à la destruction de la matrice hôte. Enfin, les pertes de charge obtenues sur une mousse imprégnée de $SrBr_2$ sont quasiment identiques à celles obtenues avec du $LaCl_3$. La nature du sel réactif n'a pas d'influence sur ce paramètre.

5.3 Étude de cas pour un système réel

5.3.1 Système de stockage de chaleur à base de mousse polyuréthane imprégnée de LaCl_3

Afin d'évaluer la faisabilité d'une installation thermochimique constituée de matériaux composites pour assurer le chauffage à court terme d'un habitat, une étude de puissance à mi-réaction a été réalisée. La réglementation thermique de 2012 fixe les besoins en énergie des habitations à $50 \text{ kWh}_{\text{EP}} \cdot (\text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1})$ [129]. Cette valeur prend en compte le chauffage mais également les autres postes consommateurs d'énergie. Néanmoins, cette valeur ne tenant pas compte de la région climatique, une estimation plus précise, issue d'une étude numérique a été utilisée. Cette étude menée par Gondre et al. (2014) a donné une corrélation permettant de prendre en considération les contraintes climatiques liées à la localisation du bâtiment. Ainsi, il existe une relation linéaire entre les besoins annuels en énergie et le degré journalier de chauffage. L'étude donne une estimation de l'énergie annuelle nécessaire et de la puissance maximale de consommation. Pour cette étude de cas, une maison résidentielle de 100 m^2 située à proximité de Lyon est considérée, en prenant l'hypothèse d'un stockage à court terme sur deux semaines. Selon l'étude, le degré journalier de chauffage à Lyon est de 1741. Les besoins énergétiques annuels sont donc de $1070 \text{ kWh} \cdot \text{an}^{-1}$ avec une puissance de $21,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, soit dans le présent cas $2,15 \text{ kW}$. La quantité de sel à mettre en œuvre est obtenue via l'énergie nécessaire de chauffage. Ainsi, dans le cas d'une application de stockage à court terme, avec un stock de deux semaines, les besoins du bâtiment sont de $73,3 \text{ kWh} \cdot (2 \text{ semaines})^{-1}$ soit d'environ $0,29 \text{ GJ} \cdot (2 \text{ semaines})^{-1}$. L'enthalpie moyenne de réaction du chlorure de lanthane étant de $64\,000 \text{ J} \cdot \text{mol}_{\text{eau}}^{-1}$ soit $448\,000 \text{ J} \cdot \text{mol}_{\text{sel}}^{-1}$, un stock de **236 kg de sel** serait nécessaire et ainsi, une **puissance spécifique de 9,1 $\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$** recherchée.

Pour ce cas d'étude, les échantillons hydratés à 60% d'humidité relative sont considérés. D'après les résultats expérimentaux obtenus sur les composites {mousse polyuréthane + LaCl_3 } hydraté à 60% d'humidité relative, des puissances maximales comprises entre 300 et $450 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ peuvent être obtenues pour différents taux d'imprégnation des mousses. Les puissances spécifiques maximales et à mi-réaction (c'est-à-dire les puissances dégagées lorsque 3,5 moles de sel ont réagi) obtenues sont présentées dans le tableau 5.11.

TABLE 5.11 – Puissances spécifiques des échantillons constitués de mousse polyuréthane imprégnée de LaCl_3 : essais menés à 60% d'humidité relative pour un débit de $2 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$

Mousse % imp.	Puissance spécifique max $\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$	Puissance (A/2) $\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$	Temps (A/2) min
71,7	530	363	9
90,5	293	82	55

Les résultats montrent qu'à mi-réaction, les puissances spécifiques maximales sont encore élevées, ce qui est prometteur pour une application de stockage de chaleur à court terme. En effet, des puissances de 238 et $82 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ sont obtenues respectivement pour les mousses 1 et 3. La mousse 1, imprégnée avec 71,7% de LaCl_3 admet une puissance spécifique à mi-réaction 4,5 fois plus élevée, proportionnellement à son taux de sel beaucoup plus faible. La mise en œuvre sous forme de matériau composite diminue la densité mais augmente les transferts de masse et

de chaleur. Un compromis est donc à trouver pour obtenir un matériau à haute densité avec les puissances spécifiques recherchées.

Pour les deux mousses, les puissances spécifiques obtenues sont supérieures à la puissance nécessaire calculée pour un logement de type RT 2012 de 100 m² (à savoir 9,1 W.kg⁻¹). En conjuguant, les résultats des puissances sensibles volumiques et spécifiques dégagées, une mousse avec un taux plus élevé de matériaux réactifs semble alors plus adaptée pour cette application. En effet, un matériau à haute densité énergétique est préférable pour des applications de stockage à court terme. Ainsi, si on considère un stockage de chaleur constitué de la mousse de polyuréthane imprégnée à 90,5% de LaCl₃, un volume de 0,54 m³ serait nécessaire (contre 3.4 m³ pour une mousse imprégnée avec seulement 71,7% en masse de LaCl₃).

Il est bien évident que ces résultats ne sont pas à considérer tels quel car ce n'est qu'une étude de faisabilité. Il existe en effet, un facteur de 1 à 10 entre des résultats obtenus à l'échelle du matériau et celle du réacteur [130]. Néanmoins, même en prenant en compte cet effet d'échelle, un tel système semble réalisable et prometteur pour une application bâtiment.

5.3.2 Système de stockage de chaleur à base de mousse polyuréthane imprégnée de SrBr₂

La même étude de cas que précédemment a été réalisée sur le SrBr₂. Un logement de 100 m² RT 2012 avec un stockage de chaleur sur deux semaines a été considéré. L'enthalpie de réaction du SrBr₂·6H₂O étant légèrement plus faible que celle du LaCl₃·7H₂O, à savoir 67 400 J.mol⁻¹_{eau} soit 337 000 J.mol⁻¹_{sel}, un stock de 314 kg de sel serait nécessaire et une puissance spécifique de 6,9 W.kg⁻¹ recherchée.

À 60% d'humidité relative, des puissances spécifiques maximales et à mi-réaction de 995 et 289 W.kg⁻¹ ont été obtenues respectivement pour la mousse imprégnée avec 73,4% de SrBr₂. De même que précédemment, les puissances obtenues sont largement supérieures aux 6,9 W.kg⁻¹ requis, ce qui valide l'utilisation d'un tel système pour le stockage de chaleur dans le bâtiment. Aussi, des puissances si élevées ne sont pas nécessaires pour cette application de stockage, il serait donc préférable d'utiliser des mousses à plus fort taux d'imprégnation, comme il a été montré avec le LaCl₃, afin d'augmenter la densité énergétique du matériau. Pour ce cas d'étude, un stockage de 3,5 m³ de mousse imprégnée à 73,4% en masse de SrBr₂ serait nécessaire.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, de nouveaux matériaux composites ont été fabriqués à partir de mousse de polyuréthane. Les résultats obtenus sur du LaCl_3 se sont montrés très prometteurs d'un point de vue dégagement de température, cyclage et reproductibilité. Des variations de températures maximales dégagées comprises entre 5,8 et 13,3°C ont été obtenues pour des mousses polyuréthane dont le taux d'imprégnation variait de 71,7 à 82,8% en masse de LaCl_3 . Les puissances sensibles volumiques obtenues sont plus faibles que celles évaluées avec les matrices céramiques car il existe un rapport de huit entre les volumes des deux échantillons. Par contre, les puissances spécifiques qui prennent en compte la quantité de sel réactif dans le matériau et non sa géométrie, sont bien plus élevées pour les échantillons constitués de mousse de polyuréthane. Entre 400 et 1000 $\text{W.kg}_{\text{LaCl}_3}^{-1}$ sont obtenus avec les mousses polyuréthane, contre seulement entre 100 et 300 $\text{W.kg}_{\text{LaCl}_3}^{-1}$ pour les matrices céramiques. Grâce à leur souplesse et bonne résistance mécanique, les mousses polyuréthane permettent des imprégnations successives, ce qui n'est pas le cas avec les matrices en céramiques. Une quantité de sel réactif plus importante peut ainsi être imprégnée dans les mousses. D'ailleurs les études énergétiques en fonction du taux d'imprégnation ont montré de bons résultats. Les températures et énergies dégagées augmentent avec le taux de sel réactif imprégné dans la mousse.

Les études sur le deuxième sel identifié comme prometteur, le SrBr_2 ont montré des résultats très positifs et même légèrement meilleurs que ceux obtenus avec le LaCl_3 en termes de variations de températures et puissances sensibles maximales dégagées. En effet, une mousse imprégnée seulement de 76% en masse de SrBr_2 a permis de dégager 14,5°C, tandis que les puissances spécifiques obtenues sont comprises entre 600 et 1500 $\text{W.kg}_{\text{SrBr}_2}^{-1}$. Les études énergétiques montrent des densités plus élevées avec le SrBr_2 , en comparaison avec le LaCl_3 . Aussi, l'étude en cyclage menée sur huit cycles consécutifs d'hydratation / déshydratation pour des mêmes conditions opératoires confirment les résultats obtenus en cyclage par ATG-DSC sur le LaCl_3 (cf. 2.4.1.4). Des modifications structurelles interviennent au cours des premiers cycles (principalement les premier et deuxième), si bien que les variations de températures aux bornes du réacteur ne sont pas identiques. L'élévation de température du premier cycle est plus importante (près de 15°C) que celle du second cycle suivant, puis se stabilise autour de 8°C à partir du troisième cycle. Ces résultats sont d'ailleurs très prometteurs pour l'application recherchée, de stockage de chaleur dans le bâtiment.

Enfin, les deux études de cas menées sur les composites imprégnés de LaCl_3 et SrBr_2 montrent que ces matériaux peuvent être utilisés pour un stockage de chaleur à court terme. Les puissances spécifiques dégagées suffisent largement à compenser les puissances et besoins de chauffage. Des matériaux composites à plus haut taux d'imprégnation sont à préférer et donc des imprégnations successives à réaliser, afin d'obtenir de hautes densités énergétiques. Pour conclure, l'utilisation d'une mousse de polyuréthane semble être un bon compromis entre facilité de mise en œuvre, tenue en cyclage et énergie libérée par la réaction chimique.

Conclusion générale et perspectives

Dans un contexte de réduction de la consommation énergétique des bâtiments et de valorisation des énergies renouvelables, l'utilisation d'un stockage de chaleur se montre très prometteuse. Parmi les différents types, les performances du stockage par voie thermochimique sont bien meilleures que celles des stockages communément utilisés comme les stockages d'énergie sensible et latente.

Les performances des systèmes de stockage de chaleur sont, pour une bonne part, directement liées au matériau. C'est pourquoi, le matériau réactif doit être identifié avec précautions en tenant compte de l'application recherchée. Dans la littérature, plusieurs études de caractérisation visent à identifier les matériaux prometteurs pour le stockage de chaleur par voie thermochimique. Pour une application dans le domaine du bâtiment, différents critères sont à prendre en compte lors de la sélection, tels que la densité énergétique du matériau, sa non-toxicité ou encore ses performances en cyclage. Suite à ces recommandations, trois sels ont été identifiés comme prometteurs par N'Tsoukpoe et al, pour le stockage de chaleur : le MgSO_4 , le SrBr_2 et le LaCl_3 . Ce dernier étant très peu étudié dans la littérature, des études de caractérisation thermique ont été réalisées.

De plus, l'un des principaux verrous de ces systèmes est la limitation des transferts de masse et de chaleur, lors de l'hydratation, due aux réactions parasites tels que les phénomènes d'agglomération et gonflement du matériau, qui peuvent avoir lieu à l'échelle du réacteur. La mise en œuvre du matériau réactif sous forme de matériau composite permet de limiter ces réactions parasites et ainsi d'augmenter les transferts de masse et de chaleur. Malgré les densités énergétiques très élevées des matériaux utilisés en thermochimie, l'association avec des matrices poreuses diminue ce paramètre. Un compromis doit alors être trouvé afin d'allier les performances thermiques et le bon déroulement de la réaction chimique. La cible fixée par l'union Européenne est de $300 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ de système de matériau pur. Étant donné que la densité diminue fortement pour les mises en œuvre composites, la cible est une puissance élevée pour ces matériaux. C'est dans ce contexte que le projet ANR DECARTH visant à développer des nouveaux matériaux de stockage à base de matériaux composites s'inscrit. Pour ce projet, des céramiques ont été choisies comme matériau hôte non-actif.

L'état de l'art a permis de comparer les différents Systèmes d'Énergie Thermique et ainsi de mettre en lumière le stockage à sorption et plus précisément les réactions chimiques solide/gaz. Les matériaux communément utilisés ont été détaillés et des exemples de projets les mettant en œuvre ont été donnés. De même, l'état de l'art des projets et prototypes à base de matériaux composites a permis de valider l'utilisation de ce type de matériau pour des applications de stockage de chaleur dans un contexte bâtiment. En effet, même si la densité énergétique du

composite est plus faible que celle du matériau pur, les transferts de masse et de chaleur sont plus importants qu'avec une mise en œuvre en lit de sel. Aussi, suite à l'état de l'art sur le LaCl_3 , les manques et les divergences dans la littérature ont pu être identifiés afin d'orienter les études de caractérisation thermique.

Les études de caractérisation thermique par ATG-DSC du LaCl_3 présentées dans le deuxième chapitre, ont validé le caractère monovariant et tri-réactionnel du matériau d'une part, et d'autre part que la température de déshydratation avait bien un impact non négligeable sur les températures de déclenchement obtenues pour chacune des trois réactions chimiques. Conformément à la méthode de détermination des températures de déclenchement mise au point dans le chapitre 2, les températures d'équilibre associées à une pression partielle de vapeur d'eau ont été obtenues. À l'aide de l'équation de Gibbs, et des enthalpies trouvées par ATG-DSC, le diagramme thermodynamique du LaCl_3 a été tracé et comparé aux résultats de la littérature. Aussi, l'hydratation de ce sel, dans des conditions similaires aux études en déshydratation, montrent une divergence dans l'ordre des réactions chimiques. En hydratation, le solide di-hydraté du LaCl_3 existe et est stable, alors qu'il n'est pas visible en déshydratation. De plus, les études cinétiques des deux premières réactions de décomposition du LaCl_3 mettent en évidence le fort impact de la température de déshydratation sur la cinétique de réaction, en comparaison avec l'influence de la pression de vapeur d'eau.

Dans le chapitre 3, des études préliminaires visant à dimensionner un banc expérimental d'un prototype de réacteur thermochimique à l'échelle du laboratoire ont été menées. Plusieurs séries de tests évaluant le taux d'imprégnation en pourcentage massique de sel ont été réalisées. Différents paramètres tels que la porosité de la matrice, le temps d'imprégnation ou encore le nombre d'imprégnations successives ont été testés. Finalement, le protocole optimal, avec lequel la plus grande quantité de sel est imprégnée, nécessite une imprégnation d'une heure dans une solution sur-saturée de sel. Les essais d'imprégnations successives n'ont pas été fructueux car les matrices en céramiques ne résistaient pas à une seconde imprégnation. En effet, lors de l'hydratation, les cristaux de sel gonflent et poussent les filaments de la matrice. Les résistances mécaniques de celles-ci étant trop faibles face au gonflement rapide des sels lors de la deuxième imprégnation, les matrices n'ont pas résisté et se sont intégralement détruites.

Les études de caractérisation des performances thermiques des matériaux composites ont été réalisées avec le prototype expérimental reproduit à l'échelle du laboratoire. Les résultats présentés dans le chapitre 4, comparent la mise en œuvre en lit de sel et celle avec les matrices poreuses en céramiques. Même si les résultats obtenus avec les matrices céramiques ne sont pas reproductibles (d'un point de vue des écarts de températures maximaux en fonction du débit et de l'hygrométrie du gaz), globalement, l'ordre de grandeur des puissances sensibles obtenues est bien supérieur à aux puissances dégagées avec la configuration en lit de sel. Des puissances sensibles volumiques d'environ 35 kW.m^{-3} ont été obtenues en lit de sel, contre 260 kW.m^{-3} avec les composites à base de céramique. Malgré la mauvaise tenue en cyclage des matrices en céramiques, ces premiers résultats confirment ceux observés dans la littérature mettant en avant les performances thermiques des matériaux composites.

De même, les études menées sur les matériaux composites à base de mousse de polyuréthane montrent une très bonne tenue en cyclage des matériaux hôtes. La souplesse de la mousse absorbe les variations de taille des cristaux de sel imprégnés sans être endommagée. Ainsi, même après une dizaine de cycles d'hydratation / déshydratation, les mousses polyuréthane ne se détériorent pas, contrairement aux matrices céramiques qui se détruisent sous le gonflement du sel. Les puissances volumiques obtenues sur les mousses polyuréthane sont plus faibles (entre 40 et 80 kW.m^3) que celles obtenues avec les matrices céramiques, pour lesquels des puissances

de 180 W.kg^{-1} ont été obtenues en moyenne. Par contre, au regard des puissances spécifiques, l'utilisation de mousse de polyuréthane donne des puissances plus élevées : environ 250 W.kg^{-1} pour les céramiques, contre 700 W.kg^{-1} pour le polyuréthane. Aussi, les mousses présentent l'avantage de tenir les imprégnations successives. Ainsi une seconde mousse fabriquée par une double imprégnation et une troisième élaborée avec trois imprégnations successives ont été obtenues et comparées. Les résultats montrent des densités énergétiques bien plus élevées pour la troisième mousse (possédant le taux de sel imprégné le plus élevé). Toutefois, comme la quantité de sel augmente avec le nombre d'imprégnation, la puissance spécifique en $[\text{W.kg}^{-1}]$ diminue. Un compromis entre haute densité énergétique et puissance est nécessaire. De même, les études menées sur le composite à base de SrBr_2 , candidat prometteur pour le stockage de chaleur également, montrent des résultats légèrement meilleurs à ceux obtenus avec le LaCl_3 en termes d'écart maximaux en température. Une variation maximale de température de $13,3^\circ\text{C}$ a été obtenue avec une mousse à fort taux d'imprégnation de LaCl_3 (à savoir 92,8%) tandis, qu'un dégagement de $14,5^\circ\text{C}$ a été observé avec une mousse imprégnée avec seulement 76% de SrBr_2 . Les essais de cyclabilité du SrBr_2 , montrent des résultats très prometteurs pour le stockage de chaleur dans le bâtiment. Néanmoins, les deux premiers cycles diffèrent des suivants. Des variations de températures maximales de $14,9$ et $11,1^\circ\text{C}$ sont obtenues pour les cycles 1 et 2 respectivement, tandis que cette variation maximale de températures se stabilise autour de 8°C pour les cycles suivants. Ces différences observées lors des premiers cycles peuvent s'expliquer par la formation de passages préférentiels qui se créent lors des premières hydratations.

Compte tenu des faibles densités énergétiques obtenues, la cible de 300 kWh.m^{-3} système semble difficile à atteindre. Néanmoins, des puissances relativement élevées ont pu être obtenues avec les matériaux composites constitués de mousse de polyuréthane. De plus, les études de cas ont permis de valider la potentielle faisabilité de la mise en place de tels systèmes pour des applications bâtiment. Certaines améliorations peuvent encore être réalisées afin d'augmenter la densité énergétique du composite. Tout d'abord, le mode opératoire utilisé lors de l'imprégnation joue un rôle important. La technique d'imprégnation sous vide permet, en général, d'imprégner une plus grande quantité de matériau réactif dans la matrice hôte. Cette méthode n'avait pas été choisie dans cette thèse afin de simplifier le processus d'élaboration du composite. De plus, pour une utilisation bâtiment, il semblait important de déterminer une technique d'imprégnation simple et rapide. Plusieurs imprégnations consécutives seraient également à prévoir afin d'atteindre un taux d'imprégnation le plus élevé possible et ainsi permettre d'allier densité énergétique et puissances spécifiques élevées.

Aussi, les résultats de l'étude de la mousse polyuréthane au microscope optique montrent que la répartition du sel au sein du matériau hôte n'est pas homogène. Globalement, le sel est présent en concentration importante sur les bords du matériau, tandis que le centre est quasiment dépourvu de sel. Ainsi, la conception d'un réacteur à plus grande échelle (de quelques dizaines de centimètres de côté par exemple) constitué d'une série de très petits échantillons de mousse polyuréthane, et disposés en lit serait une technique pour augmenter la densité énergétique du composite. De même que précédemment, des imprégnations successives seraient nécessaire pour permettre d'imprégner la plus grande quantité de sel au sein des matériaux hôtes.

Enfin, une modification du design des matrices hôtes pourraient également être une solution prometteuse. Comme l'a montré, Alexandre Malley-Ernewein du laboratoire LMDC, partenaire du projet ANR-DECARTH, une conception en Y (à contrario d'une conception en I) serait préférable pour diminuer les pertes de charge lors du passage du flux humide au sein du matériau composite et ainsi maximiser les transferts de chaleur. En effet, ces structures dites "dendritiques" permettent d'obtenir des résistances à l'écoulement plus faibles que pour les canaux

droits, à condition que le niveau de bifurcation soit supérieur à 4 pour la même épaisseur globale de matériau poreux [127]. Les configurations en I et Y sont présentées sur la figure 5.18. Mise au point à l'aide de la méthode constructale, le module réactionnel serait alors constitué de pores cylindriques (ou canaux), recouverts de fines couches de sels réactifs imprégnés, permettant ainsi le passage du fluide caloporteur. Une structure en forme de Y permettrait ainsi d'augmenter les surfaces d'échanges entre le gaz humide et le matériau réactif et ainsi permettre d'améliorer les performances thermiques du système.

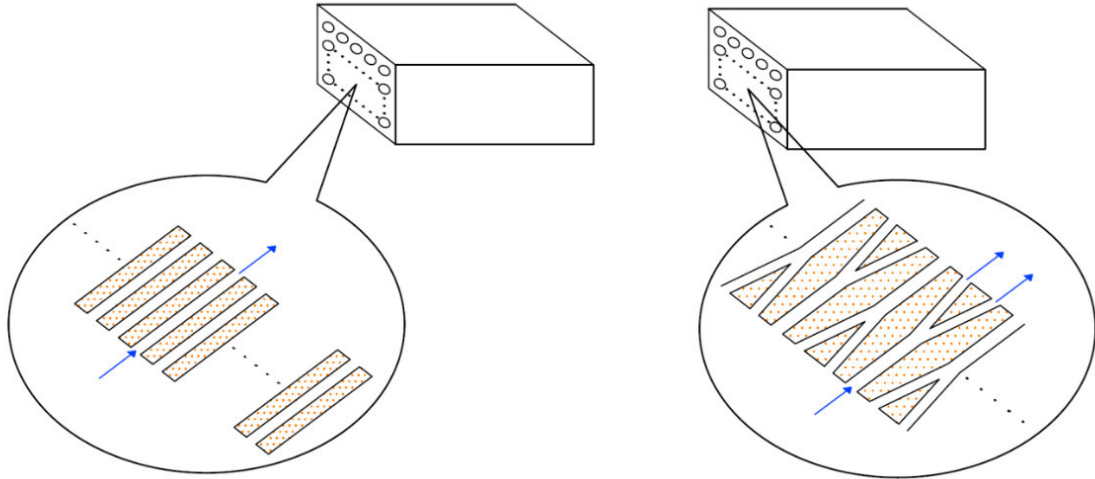


FIGURE 5.18 – Configuration en I (à gauche) et Y (à droite) [127]

Bibliographie

- [1] Ministère de la transition écologique. Chiffres clés de l'énergie - Édition 2020. page 80, 2020-09.
- [2] ADEME. Eau et énergie : quelles consommations. infographie-economiser-eau-energie-2019.pdf. 2019-01.
- [3] K. Edem N'Tsoukpoe, Nolwenn Le Pierrès, and Lingai Luo. Numerical dynamic simulation and analysis of a lithium bromide/water long-term solar heat storage system. *Energy*, 37(1) :346–358, 2012-01-01.
- [4] Ganesh Balasubramanian, Mehdi Ghommem, Muhammad R. Hajj, William P. Wong, Jennifer A. Tomlin, and Ishwar K. Puri. Modeling of thermochemical energy storage by salt hydrates. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53(25) :5700–5706, 2010-12.
- [5] K. Edem N'Tsoukpoe, Hui Liu, Nolwenn Le Pierrès, and Lingai Luo. A review on long-term sorption solar energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9) :2385–2396, 2009-12.
- [6] Gwennyn Tanguy, Philippe Papillon, and Cedric Paulus. Seasonal storage coupled to solar combisystem : Dynamic simulations for process dimensioning. In *Proceedings of the EuroSun 2010 Conference*, pages 1–8. International Solar Energy Society, 2010.
- [7] Kokouvi Edem N'Tsoukpoe. Etude du stockage à long terme de l'énergie solaire thermique par procédé d'absorption LiBr-h₂O pour le chauffage de l'habitat, phd thesis, université de grenoble, 2012.
- [8] Benoit Michel, Pierre Neveu, and Nathalie Mazet. Comparison of closed and open thermochemical processes, for long-term thermal energy storage applications. *Energy*, 72 :702–716, 2014-08.
- [9] Luca Scapino, Herbert A. Zondag, Johan Van Bael, Jan Diriken, and Camilo C. M. Rindt. Sorption heat storage for long-term low-temperature applications : A review on the advancements at material and prototype scale. *Applied Energy*, 190 :920–948, 2017-03-15.
- [10] A.I. Fernandez, M. Martínez, M. Segarra, I. Martorell, and L.F. Cabeza. Selection of materials with potential in sensible thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(10) :1723–1729, 2010-10.
- [11] Parfait Tatsidjodoung, Nolwenn Le Pierrès, and Lingai Luo. A review of potential materials for thermal energy storage in building applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18 :327–349, 2013-02.
- [12] Shamseldin A. Mohamed, Fahad A. Al-Sulaiman, Nasiru I. Ibrahim, Md. Hasan Zahir, Amir Al-Ahmed, R. Saidur, B.S. Yilbaş, and A.Z. Sahin. A review on current status and challenges of inorganic phase change materials for thermal energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70 :1072–1089, 2017-04.
- [13] Gorazd Krese, Rok Koželj, Vincenc Butala, and Uroš Stritih. Thermochemical seasonal solar energy storage for heating and cooling of buildings. *Energy and Buildings*, 164 :239–253, 2018-04.
- [14] Kokouvi Edem N'Tsoukpoe, Thomas Schmidt, Holger Urs Rammelberg, Beatriz Amanda Watts, and Wolfgang K.L. Ruck. A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage. *Applied Energy*, 124 :1–16, 2014-07.

- [15] Luisa F. Cabeza, Aran Solé, and Camila Barreneche. Review on sorption materials and technologies for heat pumps and thermal energy storage. *Renewable Energy*, 110 :3–39, 2017-09.
- [16] Dongsheng Zhu, Huijun Wu, and Shengwei Wang. Experimental study on composite silica gel supported CaCl₂ sorbent for low grade heat storage. *International Journal of Thermal Sciences*, 45(8) :804–813, 2006-08.
- [17] Stéphanie Hongois. Stockage de chaleur inter-saisonnier par voie thermochimique pour le chauffage solaire de la maison individuelle, phd thesis, institut national des sciences appliquées de lyon, université lyon 1, 2012.
- [18] Luca Scapino, Herbert A. Zondag, Johan Van Bael, Jan Diriken, and Camilo C.M. Rindt. Energy density and storage capacity cost comparison of conceptual solid and liquid sorption seasonal heat storage systems for low-temperature space heating. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76 :1314–1331, 2017-09.
- [19] Armand Fopah-Lele, Christian Rohde, Karsten Neumann, Theo Tietjen, Thomas Rönnebeck, Kokouvi Edem N'Tsoukpoe, Thomas Osterland, Oliver Opel, and Wolfgang K.L. Ruck. Lab-scale experiment of a closed thermochemical heat storage system including honeycomb heat exchanger. *Energy*, 114 :225–238, 2016-11.
- [20] A.A. Dehghan and A. Barzegar. Thermal performance behavior of a domestic hot water solar storage tank during consumption operation. *Energy Conversion and Management*, 52(1) :468–476, 2011-01.
- [21] Hui Liu. Inter-seasonal solar energy storage for buildings by absorption, phd thesis, université de grenoble, 2010.
- [22] Larysa Okhrimenko. Stockage d'énergie thermique par un composite zéolite/MgSO₄ : étude thermocinétique du système MgSO₄ – h₂o et étude expérimentale des composites, phd thesis, école des mines de saint-etienne, université lyon 1, 2017.
- [23] Ioan Sarbu and Calin Sebarchievici. A comprehensive review of thermal energy storage. *Sustainability*, 10(2) :191, 2018-01-14.
- [24] Atul Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, and D. Buddhi. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(2) :318–345, 2009-02.
- [25] L.F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A. de Gracia, and A.I. Fernández. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3) :1675–1695, 2011-04.
- [26] Andreas Hauer. *Sorption theory for thermal energy storage*, In : *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption*, volume 234 of *NATO Science Series*. Springer Netherlands, 2007.
- [27] sorption in colloid chemistry. In Miloslav Nič, Jiří Jirát, Bedřich Košata, Aubrey Jenkins, and Alan McNaught, editors, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. IUPAC, 2.1.0 edition, 2009-06-12. Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) - GoldBook.
- [28] W. James and M.A. McBain. The mechanism of the adsorption (“sorption”) of hydrogen by carbon. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 18(108) :916–935, 1909-12-01. Publisher : Taylor & Francis _eprint : <https://doi.org/10.1080/14786441208636769>.
- [29] N. Yu, R.Z. Wang, and L.W. Wang. Sorption thermal storage for solar energy. *Progress in Energy and Combustion Science*, 39(5) :489–514, 2013-10.

- [30] Frédéric Kuznik, Kevyn Johannes, Christian Obrecht, and Damien David. A review on recent developments in physisorption thermal energy storage for building applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94 :576–586, 2018-10.
- [31] Sean P. Casey, Jon Elvins, Saffa Riffat, and Andrew Robinson. Salt impregnated desiccant matrices for ‘open’ thermochemical energy storage—selection, synthesis and characterisation of candidate materials. *Energy and Buildings*, 84 :412–425, 2014-12-01.
- [32] Kokouvi Edem N’Tsoukpoe, Maxime Perier-Muzet, Nolwenn Le Pierrès, Lingai Luo, and Denis Mangin. Thermodynamic study of a LiBr–h₂o absorption process for solar heat storage with crystallisation of the solution. *Solar Energy*, 104 :2–15, 2014.
- [33] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W Sing, P. Llewellyn, and G. Maurin. Adsorption by powders and porous solids. *Academic Press, San Diego. Vakuum in Forschung und Praxis vol. 11*, page 191, 1999.
- [34] R. Aveyard and D. A. Haydon. *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*. CUP Archive, 1973-08-30.
- [35] Pengfei Zhang. Adsorption and desorption isotherms. ke group presentation. 2016-09.
- [36] Andrew K Galwey. Structure and order in thermal dehydrations of crystalline solids. *Thermochimica Acta*, 355(1) :181–238, 2000-07.
- [37] A. K. Galwey and M. E. Brown. *Thermal Decomposition of Ionic Solids : Chemical Properties and Reactivities of Ionic Crystalline Phases*. Elsevier, 1999-02-25. Google-Books-ID : i9nyvTYBQtAC.
- [38] Stavros G. Pouloupoulos and Vassilis J. Inglezakis. *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis : Design of Operations and Environmental Applications*. Elsevier, 2006-08-23. Google-Books-ID : nbLp07ReR50C.
- [39] Frédéric Kuznik, Kévyn Johannes, and Christian Obrecht. Chemisorption heat storage in buildings : State-of-the-art and outlook. *Energy and Buildings*, 106 :183–191, 2015-11.
- [40] Chris Bales. Thermal properties of materials for thermo-chemical storage of solar heat - a report of IEA solar heating and cooling programme - task 32 “advanced storage concepts for solar and low energy buildings”. (ReporY B2 of Subtask B) :20, 2005-05.
- [41] Lawrence Shere, Siddharth Trivedi, Samuel Roberts, Adriano Sciacovelli, and Yulong Ding. Synthesis and characterization of thermochemical storage material combining porous zeolite and inorganic salts. *Heat Transfer Engineering*, pages 1–6, 2018-03-26.
- [42] L. W. Wang, R. Z. Wang, and R. G. Oliveira. A review on adsorption working pairs for refrigeration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(3) :518–534, 2009-04-01.
- [43] Armand Fopah Lele. *State of art of Thermochemical Heat Storage Systems*, pages 15–58. Springer International Publishing, 2016.
- [44] Foivos Marias. Analyse, conception et expérimentation de procédés de stockage thermique résidentiel de longue durée par réaction thermochimique à pression atmosphérique, phd thesis, université de grenoble, 2014.
- [45] Jaume Cot-Gores, Albert Castell, and Luisa F. Cabeza. Thermochemical energy storage and conversion : A-state-of-the-art review of the experimental research under practical conditions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7) :5207–5224, 2012-09-01.
- [46] Chris Bales. Laboratory tests of chemical reactions and prototype sorption storage units - a report of IEA solar heating and cooling programme - task 32 advanced storage concepts for solar and low energy buildings. page 55, 2008-01.
- [47] Robert Weber. Long-term heat storage with NaOH. *Elsevier*, page 8, 2008.

- [48] X. Q. Zhai and R. Z. Wang. A review for absorption and adsorption solar cooling systems in china. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6) :1523–1531, 2009-08-01.
- [49] Hasan Demir, Moghtada Mobedi, and Semra Ülkü. A review on adsorption heat pump : Problems and solutions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(9) :2381–2403, 2008-12.
- [50] W Wongsuwan, S Kumar, P Neveu, and F Meunier. A review of chemical heat pump technology and applications. *Applied Thermal Engineering*, 21(15) :1489–1519, 2001-10.
- [51] T.L. Pryor and D.J. Close. Measurements of the behaviour of adsorbent energy storage beds. *Solar Energy*, 20(2) :151–155, 1978.
- [52] M.A. Tahat. Heat-pump/energy-store using silica gel and water as a working pair. *Applied Energy*, 69(1) :19–27, 2001-05.
- [53] Barbara Mette, Henner Kerskes, and Harald Drück. Concepts of long-term thermochemical energy storage for solar thermal applications – selected examples. *Energy Procedia*, 30 :321–330, 2012.
- [54] Ralph T. Yang. Adsorbents - fundamentals and applications.pdf. *A John Wiley and Sons, INC., Publication*, 2003.
- [55] R Aiello, A Nastro, and C Colella. Solar energy storage through water adsorption/desorption cycles in zeolites tuffs. *Thermochimica Acta*, 79 :8, 1984.
- [56] S. Ülkü. Natural zeolites in energy storage and heat pumps. In Y. Murakami, A. Iijima, and J. W. Ward, editors, *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 28 of *New Developments in Zeolite Science and Technology*, pages 1047–1054. Elsevier, 1986-01-01.
- [57] Andreas Hauer. Adsorption systems for TES—design and demonstration projects. In *Thermal energy storage for sustainable energy consumption*, pages 409–427. Springer, 2007.
- [58] Günter Gartler, Dagmar Jähnig, Gottfried Purkarthofer, and Waldemar Wagner. Development of a high energy density sorption storage system. *Eurosun proceedings*, page 10, 2004.
- [59] D Jaehnig, R Hausner, W Wagner, and C Isaksson. Thermo-chemical storage for solar space heating in a single-family house. AEE – INTEC (Austria) Ecos- tock Conf, New :7, 2006.
- [60] Heike Schreiber, Stefan Graf, Franz Lanzerath, and André Bardow. Adsorption thermal energy storage for cogeneration in industrial batch processes : Experiment, dynamic modeling and system analysis. *Applied Thermal Engineering*, 89 :485–493, 2015-10.
- [61] Y Z Lu, R Z Wang, M Zhang, and S Jiangzhou. Adsorption cold storage system with zeolite–water working pair used for locomotive air conditioning. *Energy Conversion and Management*, page 11, 2003.
- [62] Ruud Cuypers, Nazli Maraz, Jacco Eversdijk, Christian Finck, Ellemieke Henquet, Henk Oversloot, Hans van’t Spijker, and Aart de Geus. Development of a seasonal thermochemical storage system. *Energy Procedia*, 30 :207–214, 2012.
- [63] H. Kerskes, W. Heidemann, and H. Müller-Steinhagen. MonoSorp - ein weiterer schritt auf dem weg zur vollständig solarthermischen gebäudeheizung. *Tagungsband Zum 14. Symp. Thermische Solarenergie*, pages 169–173, 2004.
- [64] Kévy Johannes, Frédéric Kuznik, Jean-Luc Hubert, Francois Durier, and Christian Obrecht. Design and characterisation of a high powered energy dense zeolite thermal energy storage system for buildings. *Applied Energy*, 159 :80–86, 2015-12.

- [65] A. Hauer. Evaluation of adsorbent materials for heat pump and thermal energy storage applications in open systems. *Adsorption*, 13(3) :399–405, 2007-11-29.
- [66] Guillaume Rambaud. Problématiques des transferts en milieux poreux réactif déformable pour procédés de rafraîchissement solaire, phd thesis, université de perpignan, 2009.
- [67] Benoit Michel, Nathalie Mazet, Sylvain Mauran, Driss Stitou, and Jing Xu. Thermochemical process for seasonal storage of solar energy : Characterization and modeling of a high density reactive bed. *Energy*, 47(1) :553–563, 2012-11-01.
- [68] Yukitaka Kato, Rui Takahashi, Toshiya Sekiguchi, and Junichi Ryu. Study on medium-temperature chemical heat storage using mixed hydroxides. *International Journal of Refrigeration*, 32(4) :661–666, 2009-06-01.
- [69] J. Xu, R.Z. Wang, and Y. Li. A review of available technologies for seasonal thermal energy storage. *Solar Energy*, 103 :610–638, 2014-05.
- [70] Q. Ma, L. Luo, R. Z. Wang, and G. Sauce. A review on transportation of heat energy over long distance : Exploratory development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6) :1532–1540, 2009-08-01.
- [71] L G Gordeeva', J J Malinowskib, and Yu L Aristov. Selective water sorbents for multiple applications, 8. sorption properties of CaCl₂ - SiO₂ sol-gel composite. *Jointly published by Elsevier Science B.V., Amsterdam and Akadémiai Kiado, Budapest*, page 8, 1999.
- [72] L. G. Gordeeva and Yu. I. Aristov. Composites 'salt inside porous matrix' for adsorption heat transformation : a current state-of-the-art and new trends. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 7(4) :288–302, 2012-12.
- [73] Fanny Trausel, Ard-Jan de Jong, and Ruud Cuyppers. A review on the properties of salt hydrates for thermochemical storage. *Energy Procedia*, 48 :447–452, 2014-01-01.
- [74] Margarethe Richter, Eva-Maria Habermann, Eleonore Siebecke, and Marc Linder. A systematic screening of salt hydrates as materials for a thermochemical heat transformer. *Thermochimica Acta*, 659 :136–150, 2018-01.
- [75] K Visscher. Simulation of thermo chemical seasonal storage of solar heat—material selection and optimum performance simulation. *Proceedings of workshop 2004 2nd workshop Matlab/Simulink for building simulation*, 2004.
- [76] K Visscher and J B J Veldhuis. Comparison of candidate materials for seasonal storage of solar heat through dynamic simulation of building and renewable energy system. *The Buildings Simulations 2005 (The Ninth International Building Performance Simulation Association)*, page 9, 2006.
- [77] P. A. J. Donkers, L. C. Sögütöglü, H. P. Huinink, H. R. Fischer, and O. C. G. Adan. A review of salt hydrates for seasonal heat storage in domestic applications. *Applied Energy*, 199 :45–68, 2017-08-01.
- [78] Hicham Lahmidi. Stockage d'énergie solaire par procédé à sorption solide-gaz : application au chauffage et à la climatisation, phd thesis, université de perpignan, 2005-01-01.
- [79] H. Lahmidi, S. Mauran, and V. Goetz. Definition, test and simulation of a thermochemical storage process adapted to solar thermal systems. *Solar Energy*, 80(7) :883–893, 2006-07.
- [80] S Hongois, F Kuznik, and Ph Stevens. Development and characterisation of a new MgSO₄-zeolite composite for long-term thermal energy storage. *HAL archives-ouvertes*, page 33, 2014.
- [81] H. Zondag, M.V. Essen, Z. He, R. Schuitema, and W.V. Helden. Comparison of reactor concepts for thermochemical storage of solar heat. *Third International Renewable Energy Storage Conference, IRES 2008*, 2008.

- [82] V.M.v Essen and H. A. Zondag. Characterization of salt hydrates for compact seasonal thermochemical storage. *Proceedings of the ASME 3rd International Conference on Energy Sustain- ability 2009 San Francisco, USA*, 2009.
- [83] H. A. Zondag, V. M. Van Essen, L. P. J. Bleijendaal, B. W. J. Kikkert, and M. Bakker. Application of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for thermochemical seasonal solar heat storage. *ETDE web*, 2010-11-15.
- [84] Herbert Zondag, Benjamin Kikkert, Simon Smeding, Robert de Boer, and Marco Bakker. Prototype thermochemical heat storage with open reactor system. *Applied Energy*, 109 :360–365, 2013-09.
- [85] R. de Boer, W. G. Haije, J. B. J. Veldhuis, and S. F. Smeding. Solid-sorption cooling with integrated thermal storage. the sweat prototype. *EDTE web*, 2004-08-01.
- [86] F Bertsch, B Mette, S Asenbeck, H Kerskes, and H Müller-Steinhagen. Low temperature chemical heat storage – an investigation of hydration reactions. *Effstock conference*, page 8, 2009.
- [87] S. Maurant, H. Lahmidi, and V. Goetz. Solar heating and cooling by a thermochemical process. first experiments of a prototype storing 60kwh by a solid/gas reaction. *Solar Energy*, 82(7) :623–636, 2008-07.
- [88] Armand Fopah Lele. A thermochemical heat storage system for households : Thermal transfers coupled to chemical reaction investigations, phd thesis, faculté de développement durable de lüneburg. page 215, 2015.
- [89] Benoit Michel, Nathalie Mazet, and Pierre Neveu. Experimental investigation of an innovative thermochemical process operating with a hydrate salt and moist air for thermal storage of solar energy : Global performance. *Applied Energy*, 129 :177–186, 2014-09.
- [90] Benoît Michel. Procédé thermochimique pour le stockage intersaisonnier de l'énergie solaire : modélisation multi-échelles et expérimentation d'un prototype sous air humide, phd thesis, université via domitia perpignan, 2013.
- [91] Armand Fopah-Lele and Jean Gaston Tamba. A review on the use of $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a potential material for low temperature energy storage systems and building applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 164 :175–187, 2017-05.
- [92] Y. N. Zhang, R. Z. Wang, Y. J. Zhao, T. X. Li, S. B. Riffat, and N. M. Wajid. Development and thermochemical characterizations of vermiculite/ SrBr_2 composite sorbents for low-temperature heat storage. *Energy*, 115 :120–128, 2016-11-15.
- [93] Emilie Courbon, Pierre D'Ans, Anastasia Permyakova, Oleksandr Skrylnyk, Nathalie Steunou, Marc Degrez, and Marc Frère. A new composite sorbent based on SrBr_2 and silica gel for solar energy storage application with high energy storage density and stability. *Applied Energy*, 190 :1184–1194, 2017-03.
- [94] Henner Kerskes, B. Mette, F. Bertsch, S. Asenbeck, and H. Drück. Development of a thermo-chemical energy storage for solar thermal applications. In *Proceedings of the ISES Solar World Congress 2011*, pages 1–12. International Solar Energy Society, 2011.
- [95] Henner Kerskes, Barbara Mette, Florian Bertsch, Sebastian Asenbeck, and Harald Drück. Chemical energy storage using reversible solid/gas-reactions (CWS) – results of the research project. *Energy Procedia*, 30 :294–304, 2012.
- [96] Barbara Mette, H. Kerskes, and H. Drück. Process and reactor design for thermo-chemical energy stores. In *Proceedings of the ISES Solar World Congress 2011*, pages 1–12. International Solar Energy Society, 2011.
- [97] Barbara Mette, Henner Kerskes, Harald Drück, and Hans Müller-Steinhagen. New highly efficient regeneration process for thermochemical energy storage. *Applied Energy*, 109 :352–359, 2013-09.

- [98] Asnakech Lass-Seyoum, Mike Blicher, Dimitry Borozdenko, Thomas Friedrich, and Timo Langhof. Transfer of laboratory results on closed sorption thermo-chemical energy storage to a large-scale technical system. *Energy Procedia*, 30 :310–320, 2012.
- [99] Kantima Iammak, Wipawadee Wongsuwan, and Tanongkiat Kiatsiriroj. Investigation of modular chemical energy storage performance. *The Joint International Conference on “Sustainable Energy and Environment (SEE)*, page 4, 2004.
- [100] Khadim Ndiaye, Stéphane Ginestet, and Martin Cyr. Experimental evaluation of two low temperature energy storage prototypes based on innovative cementitious material. *Applied Energy*, 217 :47–55, 2018-05.
- [101] B. Chen, K. Johannes, M. Horgnies, V. Morin, and F. Kuznik. Characterization of an ettringite-based thermochemical energy storage material in an open-mode reactor. *Journal of Energy Storage*, 33 :102159, January 2021.
- [102] K. Posern and Ch. Kaps. Influences of salt hydrate mixtures and pore sizes on the sorption heat of composite TES materials. *Effstock 2009, Thermal Energy Storage for Efficiency and Sustainability : 11th International Conference on Thermal Energy Storage*, page 6.
- [103] Wesley W Wendlandt. The thermal decomposition of yttrium, scandium, and some rare-earth chloride hydrates. *Journal of Inorganic Nuclear and Chemistry*, 5 :118–122, 1957.
- [104] S. J. Ashcroft and C. T. Mortimer. The thermal decomposition of lanthanide(III) chloride hydrates. *Journal of the Less Common Metals*, 14(4) :403–406, 1968-04-01.
- [105] Guohao Ren, Yu Pei, Xiaofeng Chen, Dongmin Yao, Laishun Qin, and Zhongbo Li. Growth, thermo-stability and radiation damage of cerium-doped lanthanum chloride (LaCl₃:ce) scintillation crystal. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 579(1) :11–14, 2007-08.
- [106] J.E Powell and H. R Burkholder. The solubility of LaCl₃.7h₂o and LaCl₃.6h₂o in water and a study of the thermal decomposition. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1959.
- [107] Vu Van Hong and Johan Sundström. The dehydration schemes of rare-earth chlorides. *Thermochimica Acta*, 307(1) :37–43, 1997-11.
- [108] O.G. Polyachenok. Thermodynamic properties of ndcl₃. *XX international conference of chemical thermodynamics in Russia*, page 158, 2011.
- [109] O.G. Polyachenok, Ogorodnikova,T.G., S.I Voitenko, Ashmyanskaya,E.I, Dudkina,E.D, and Polyachenok,L.D. Synthesis and thermal stability of lanthanum chloride and sulfate lowest hydrates. *7 th International Conference on Chemistry and Chemical Education*, 2015.
- [110] Deepak Kumar Sahoo, R. Mishra, H. Singh, and N. Krishnamurthy. Determination of thermodynamic stability of lanthanum chloride hydrates (LaCl₃-xH₂o) by dynamic transpiration method. *Journal of Alloys and Compounds*, 588 :578–584, 2018-09-12.
- [111] Ronald J Roy and Georges J Kipouros. Estimation of vapour pressures of neodymium trichloride hydrates. *Thermochimica Acta*, page 15, 1990.
- [112] W Judge and G J Kipouros. Prediction of hydrogen chloride pressure to avoid hydrolysis in dehydration of dysprosium trichloride hexahydrate (DyCl₃.6h₂o). *Canadian Metallurgical Quarterly*, 52(3) :303–310, 2013-07.
- [113] D.D. Wagman, W.H. Evans, Parker, R.H. Schumm, and Halow. The NBS tables of chemical thermodynamic properties : Selected values for inorganic and c1 ans c1 organic substances in SI units. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, pages 243–244, 1982.

- [114] Maxime BOURDON. Formation sensys.pptx. 2017.
- [115] Guohao Ren, Xiaofeng Chen, Yu Pei, Huanying Li, and Hongxiang Xu. Dehydration and oxidation in the preparation of ce-doped LaCl₃ scintillation crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 467(1) :120–123, 2009-01.
- [116] M. Gaeini, A.L. Rouws, J.W.O. Salari, H.A. Zondag, and C.C.M. Rindt. Characterization of microencapsulated and impregnated porous host materials based on calcium chloride for thermochemical energy storage. *Applied Energy*, 212 :1165–1177, 2018-02.
- [117] Jean-Pierre Dumas, Stéphane Gibout, Laurent Zalewski, Kévy Johannes, Erwin Franquet, Stéphane Lassue, Jean-Pierre Bédécarrats, Pierre Tittlein, and Frédéric Kuznik. Interpretation of calorimetry experiments to characterise phase change materials. *International Journal of Thermal Sciences*, 78 :48–55, 2014-04.
- [118] O.G. Polyachenok, E.N. Dudkina, and L.D. Polyachenok. Thermal stability and thermodynamics of copper(II) chloride dihydrate. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41(1) :74–79, 2009-01.
- [119] Tim J. Tambach, Peter G. Bolhuis, and Berend Smit. A molecular mechanism of hysteresis in clay swelling. *Angewandte Chemie*, 116(20) :2704–2706, 2004-05-10.
- [120] Chen Bao. Study of an ettringite-based thermochemical energy storage for buildings. phd thesis, institut national des sciences appliquées de lyon, université lyon 1, 2020.
- [121] Margarethe Molenda. Reversible hydration behavior of CaCl₂ at high h₂o partial pressures for thermochemical energy storage. *Thermochimica Acta*, 2013.
- [122] Benoit Michel and Marc Clausse. Design of thermochemical heat transformer for waste heat recovery : Methodology for reactive pairs screening and dynamic aspect consideration. *Energy*, 211 :118042, 2020-11.
- [123] Tabard Lucie. Elaboration de éramiques architecturées pour le stockage d'énergie thermique, phd thesis, institut national des sciences appliquées de lyon, université lyon 1, 2020.
- [124] Alumine mousse - catalogue en-ligne - fournisseur de materiaux en petites quantites pour la recherche - goodfellow, 2020-10-08.
- [125] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics : A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data*. CRC Press, 1995-03-09. Google-Books-ID : q2qJId5TKOkC.
- [126] Magnesium sulfate, 2020-03-31. Page Version ID : 948350895.
- [127] Alexandre Malley-Ernewein. Vers la conception de réacteurs de stockage d'énergie thermo-chimique : une approche constructale, phd thesis, institut national des sciences appliquées de toulouse, université de toulouse. page 172, 2019.
- [128] Cours de traitement de l'air - IUT lyon 1, 2016.
- [129] Règlementation thermique : l'essentiel de la RT 2012 en 10 questions, 2012-11-18. Section : Energie, chauffage, clim.
- [130] Frédéric Kuznik and Kévy Johannes. Thermodynamic efficiency of water vapor/solid chemical sorption heat storage for buildings : Theoretical limits and integration considerations. *Applied Sciences*, 10(2) :489, 2020-01-09.

Annexes

Annexe 1 : Études préliminaires sur les matériaux composites à base de céramique

Dans le but de dimensionner le futur banc expérimental permettant de tester les trois matériaux réactifs identifiés comme prometteurs dans la littérature, et en particulier le LaCl_3 , différentes tests préliminaires ont été réalisés, afin d'avoir une idée plus précise des protocoles opératoires, notamment de la gamme de débits utiles permettant de dégager un maximum d'énergie, mais également des difficultés opératoires susceptibles d'être rencontrées avec le banc final.

1) Évaluation des débits maximaux hors réaction chimique

Les premières séries de tests préliminaires ont été réalisées sur des matériaux composites constitués de matrices poreuses imprégnées de chlorure de lanthane. En effet, une fois les matériaux hôtes imprégnés, il était important de tester la résistance à l'écoulement d'air des matrices céramiques. Une campagne expérimentale a alors été réalisée afin d'évaluer le débit maximum pouvant traverser la matrice sans l'endommager ni conduire à une perte de matière liée à la séparation des cristaux de sel avec celle-ci. Un réacteur thermochimique de quelques centimètres de long a été réalisé par impression 3D au laboratoire CETHIL. Il a été conçu pour héberger une matrice céramique de surface frontale de 1cm^2 et de $0,3\text{mm}$ d'épaisseur. La Figure 5.19 présente l'assemblage du réacteur imprimé en 3D avec une matrice céramique imprégnée.

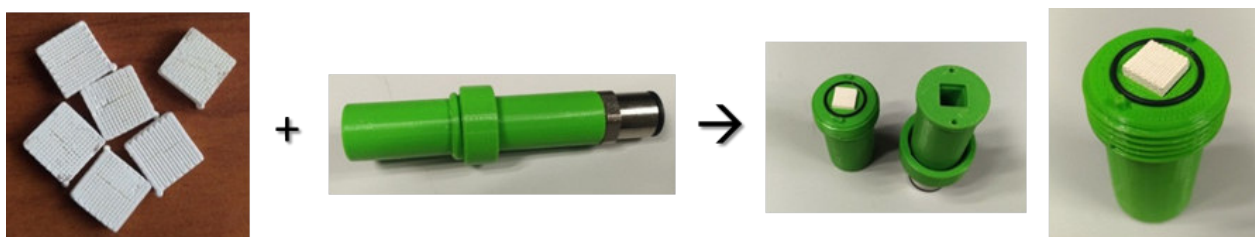


FIGURE 5.19 – Réacteur thermochimique imprimé en 3D avec des matrices poreuses en céramique de 1cm^2

Un banc d'essai a ensuite été mis en place avec la collaboration du laboratoire Ampère de l'INSA Lyon pour tester le réacteur thermochimique imprimé en 3D avec différentes matrices, imprégnées de 20 min à 1h. Grâce à leur panel de débitmètres couvrant une large gamme, cette première étude préliminaire a pu être réalisée avec du matériel précis et performant, pour des débits allant de quelques litres par minute jusqu'à $200\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le banc mis en place est présenté sur la Figure 5.20. Deux capteurs de pression ont été installés en amont et en aval du débitmètre. Le débit passant à travers la matrice était contrôlé par la pression réglée en amont. Il est à noter que la mesure pression a été effectuée en aval du débitmètre, c'est-à-dire en amont du réacteur seulement, pour ne pas risquer d'endommager les appareils de mesure au cas où des particules se décrocheraient.

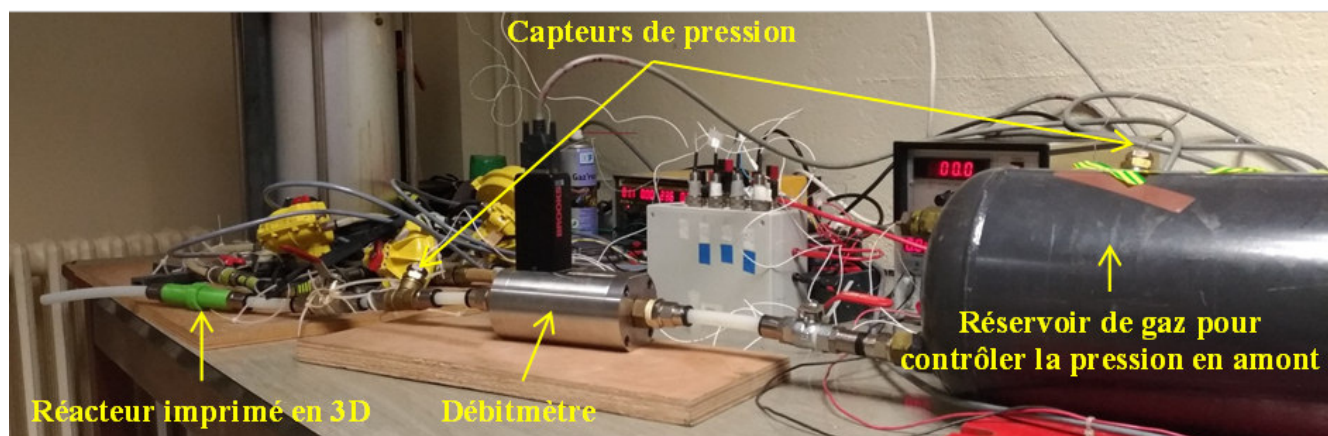


FIGURE 5.20 – Banc d'essai mis en place pour l'étude du débit maximum pouvant tracer les matrices céramiques imprimée en 3D

Cette étude a été réalisée avec de l'air, principalement sec. Les tests sont alors réalisés « hors réaction chimique ». Même si effectivement, les échantillons pouvaient s'hydrater du fait qu'ils étaient étudiés sous air ambiant, leur hydratation n'était donc pas évaluée ici. Seules les potentielles pertes de matériau et dégradation des matrices étaient étudiées. Pour évaluer et quantifier ou non la perte de matériau, les échantillons étaient pesés avant la manipulation (c'est-à-dire à l'état déshydraté). Une fois les tests de débit réalisés, les matrices étaient de nouveau déshydratées quelques heures dans une étuve afin d'éliminer les molécules d'eau potentiellement adsorbées, puis pesées une nouvelle fois. Si la seconde pesée donnait une valeur de masse inférieure à la précédente, une perte de matériau et/ou de poreux pourrait être conclue. Pour ce qui était de la destruction physique de la matrice, seule une appréciation visuelle a été réalisée.

Plusieurs campagnes expérimentales ont été menées pour étudier l'évolution de la pression en fonction du débit. La figure 5.21 présente les résultats obtenus pour différentes configurations. Tout d'abord, deux tests à « blanc » ont été réalisés : le premier sans réacteur et le second avec réacteur mais sans matrice. Les résultats sont quasiment identiques et montrent que la perte de charge dû au passage de l'air dans le réacteur et changement de section semble pour négligeable. Le même test a ensuite été réalisé avec deux matrices : une non imprégnée et l'autre imprégnée de LaCl_3 . Cette dernière a été imprégnée pendant 10 minutes dans une solution saline saturée de LaCl_3 et présentait un taux d'imprégnation final de 22,71%. La matrice a été testée deux fois consécutivement afin d'évaluer la reproductibilité de l'étude. Les résultats montrent des conclusions similaires pour les deux tests de la matrice imprégnée ce qui nous permet d'en valider la reproductibilité. De plus, on constate que pour une même valeur de pression en entrée, la pression en sortie des matrices imprégnées est supérieure à celle de la matrice vide. Les cristaux de sel imprégnés au cœur de la matrice semblent ralentir le flux d'air et ainsi créer plus de perte de charge.

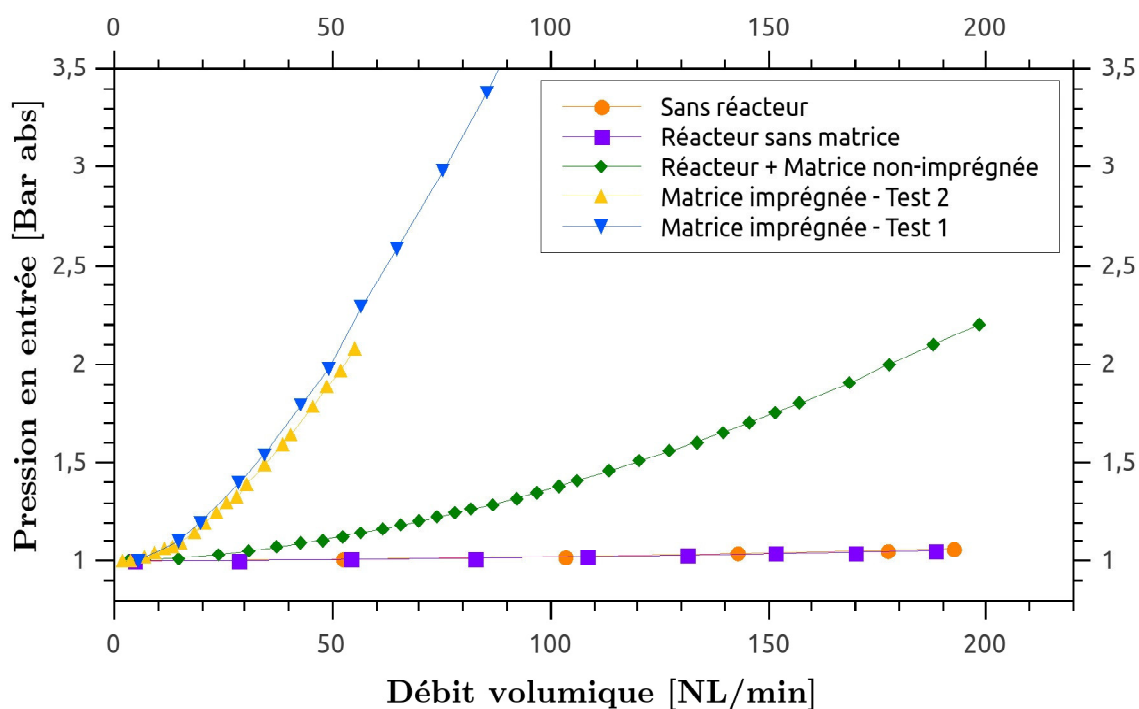


FIGURE 5.21 – Évolution de la pression en amont du réacteur en fonction du débit pour différents cas d'étude

Finalement, les résultats de cette première étude se sont montrés concluants : aucune perte de masse (et donc de matériau réactif) ou destruction de la matrice n'a été observée même à très fort débit. Le débit ne semble *à priori* pas être limitant du point de vue perte de matériau et destruction du composite. Ces résultats sont encourageants pour les prochaines études de caractérisation. Toutefois, il sera important d'étudier également l'influence du débit sur la réaction chimique, car certes, des débits importants ne semblent pas être impactant pour la matrice, néanmoins, d'après les études menées par Alexandre Malley au laboratoire LMDC à Toulouse – partenaire du projet DECARTH – il semblerait que des faibles débits soient préférables pour le bon déroulement de chaque réaction d'hydratation

2) Évaluation des débits optimum avec réaction chimique

Afin de caractériser ce matériau réactif et d'évaluer ses performances thermiques, un second banc de caractérisation a été mis en place. Le matériau a été étudié en hydratation selon deux configurations : la première sous la forme d'un composite matrice céramique + sel avec le réacteur imprimé en 3D et la seconde en « lit de sel » à l'aide d'une colonne d'hydratation. Il est à noter que pour des raisons pratiques, les deux réacteurs thermochimiques n'ont pas été isolés. Les résultats qui vont suivre ne feront donc pas l'objet de conclusions significatives en termes de puissance ou énergie dégagée par la réaction chimique mais permettront d'avoir une première approche des futurs résultats obtenus sur le réacteur thermochimique final. En effet, ces études préliminaires avaient pour objectif d'identifier les conditions expérimentales les plus favorables en termes de débit, de quantité de sel, et de comparer les deux types de mise en œuvre du matériau et de mettre en évidence les potentielles difficultés susceptibles d'être rencontrées *à posteriori*. Il semblait également important de voir les effets du débit sur la configuration en « lit de sel ». Ce qui n'aurait pas pu être possible si la colonne avait été isolée.

La variation de la température de l'azote humide en entrée et sortie du réacteur / colonne a été étudiée pour différents débits au cours de l'hydratation du composite et du lit de sel. Des premières expériences ont été réalisées sur la matrice poreuse de 1 cm², imprégnée de LaCl₃. Ensuite, ces résultats ont été comparés au lit de sel pour les mêmes conditions expérimentales.

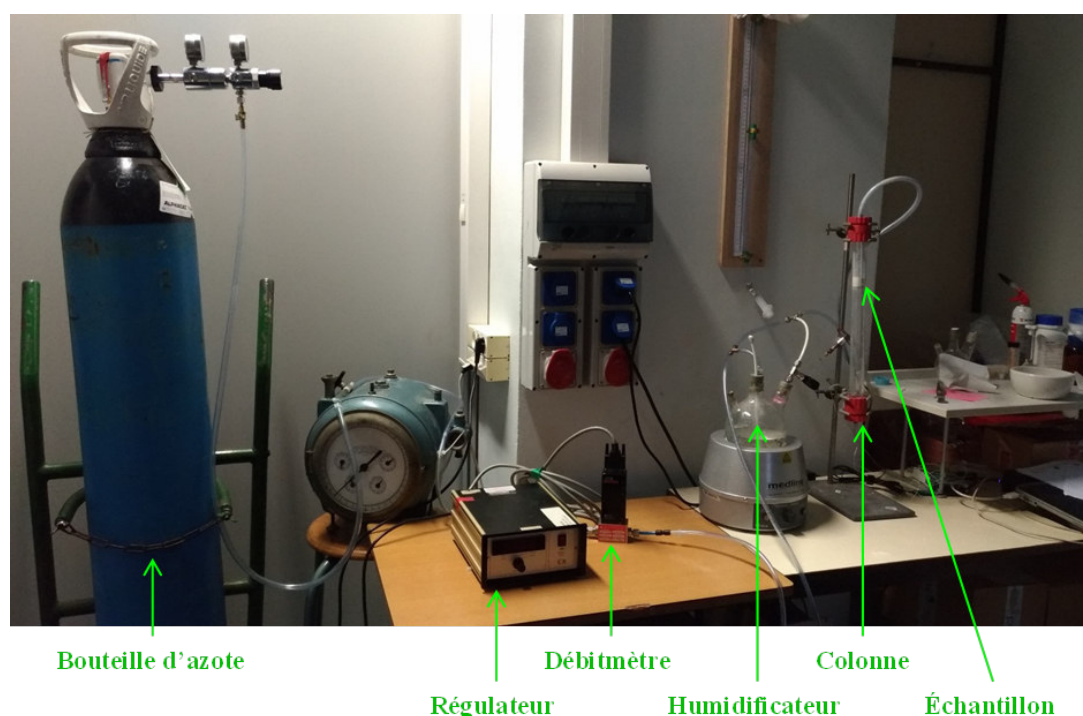


FIGURE 5.22 – Photographie du banc expérimental mis en place au laboratoire CETHIL pour les pré-tests des échantillons de sels réactifs pour les configurations : matériaux composite et « lit de sel ». Ici, seule la colonne d'hydratation est représentée

Pour ces études, le banc d'essai a été équipé d'une bouteille d'azote Air Liquide relié directement à un humidificateur, placé en amont du réacteur thermo-chimique (réacteur imprimé en 3D ou colonne d'hydratation). Pour cette première approche de caractérisation du réactif, seule l'humidité en sortie était mesurée. En effet, nous nous sommes tout d'abord placés dans des conditions « idéales » d'hydratation, en ouvrant à 100% la vis micrométrique, installée à la sortie de l'humidificateur, afin d'avoir une humidité relative la plus élevée possible en amont du réacteur. Deux thermocouples ont été installés de part et d'autre du réacteur, afin de pouvoir calculer la variation de température aux bornes du système. Enfin, un capteur d'humidité de type SHT75 a été installé à la sortie du réacteur. La Figure 5.22 donne un aperçu de l'installation du banc expérimental utilisé pour ces campagnes expérimentales.

2.1) Étude des matériaux composites avec un réacteur imprimé en 3D

La première série de tests a été réalisée sur deux matrices céramiques imprégnées de LaCl₃. La première matrice étudiée (notée M1) a été imprégnée dans une solution saline saturée de LaCl₃ pendant 1h40, pour obtenir un pourcentage d'imprégnation de 31,2% de masse de sel ; alors que la deuxième matrice (M2) n'a été imprégnée que 20 min pour un pourcentage massique de 20,8% de LaCl₃. Pour chaque matrice, plusieurs débits ont été testés successivement de quelques litres par min à environ 16 NL.min⁻¹.

Les résultats obtenus sur deux matrices sont présentés sur la Figure 5.23. Les traits pleins représentent les résultats des tests effectués sur la première matrice, tandis que les lignes en pointillés, représentent ceux obtenus avec la deuxième matrice. L'étude des températures montrent que la variation de température entre l'entrée et la sortie du réacteur thermochimique augmente lorsque le débit diminue. Avec un débit trop important, le temps passé par l'azote humide dans le réacteur semble être trop court et donc limitant. Ceci rejoint en effet les résultats de modélisation d'Alexandre Malley, le débit ne doit pas être trop élevé afin de permettre aux molécules d'eau contenue dans l'azote humide d'avoir le temps de réagir avec les cristaux de sel.

Aussi, comme il a été décrit dans les chapitres précédents, la réaction chimique d'hydratation se traduit à la fois par une variation de température (positive) mais également une variation d'humidité (respectivement négative). Ces deux phénomènes coexistant sont identifiables sur la Figure 5.23. En effet, pour la première matrice étudiée (M1), on constate que la variation de température entre l'entrée et la sortie du réacteur diffère en fonction du débit, ce qui laisse à penser que le débit a une influence sur la réaction chimique. Néanmoins, au regard de l'évolution de la pression de vapeur d'eau en sortie (P_{vout}), on constate que celle-ci reste quasiment constante, identique pour chaque débit étudié et surtout assez faible (18mbar). Ce qui signifie d'une part que la réaction chimique n'est pas terminée, car $P_{vin} > P_{vout}$ et d'autre part que le débit ne semble pas avoir d'influence sur la variation de la pression de vapeur d'eau.

L'étude de la deuxième matrice (M2) montre des résultats similaires : diminution de la variation de température avec le débit, et variation constante de la pression de vapeur d'eau en sortie. Néanmoins, le taux d'humidité en sortie de cette seconde matrice est bien plus élevé que pour la première, et cette fois, le débit semble avoir une influence car la pression de vapeur en sortie diffère avec les débits testés. Il semble y avoir plus de passage préférentiel dans cette dernière, une partie de l'azote humide traverse la matrice sans réagir avec les cristaux de sel réactifs. La quantité de sel imprégnée ne semble pas suffisante, ce qui rejoint les conclusions obtenues dans la partie précédente sur l'élaboration des matériaux composites : une imprégnation d'au moins une heure est préférable pour avoir une quantité suffisante de sel accrochée à la matrice.

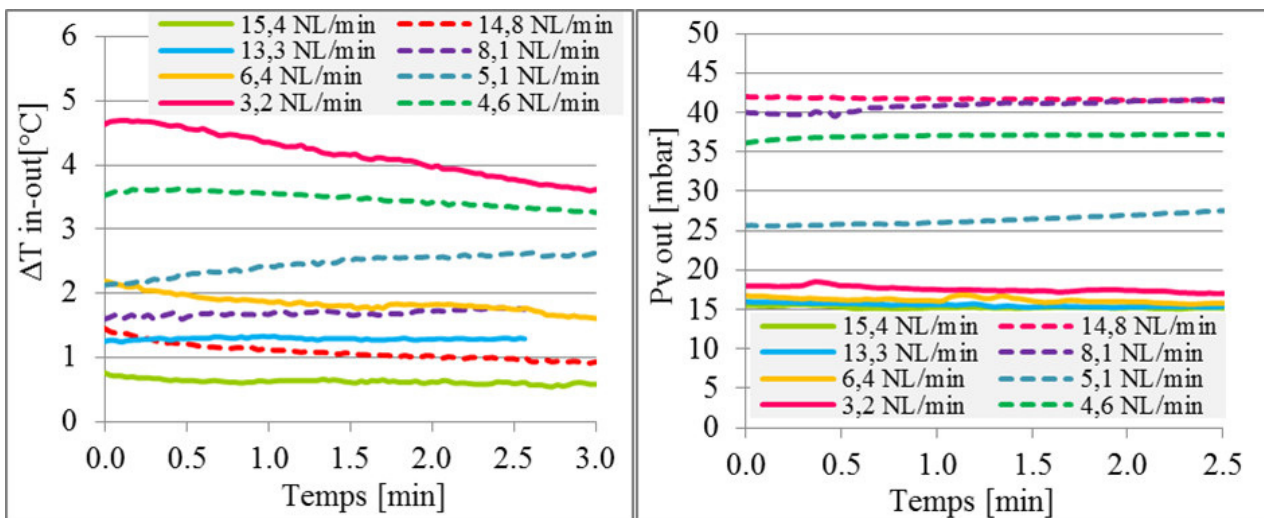


FIGURE 5.23 – Variation de la température (à gauche) et évolution de la pression de vapeur en sortie (à droite). Les traits pleins représentent la matrice n1 : imprégnée 1h40 ; les lignes en pointillés représentent la matrice n2 : imprégnée 20 min

2.2) Étude de la configuration « lit de sel » avec une colonne d'hydratation

La deuxième série de tests a été réalisée sur le LaCl_3 dans la configuration lit de sel à l'aide d'une colonne d'hydratation. La Figure 5.24 présente l'humidificateur directement connecté à la colonne d'hydratation. Deux anneaux circulaires fabriqués par impression 3D ont été positionnés dans la colonne, tandis qu'une fine grille permettant de retenir le sel tout en laissant passer le flux de gaz a été pincée entre les deux anneaux. Dans cette campagne expérimentale, plusieurs lits de sel de taille variable (entre 3 et 15 mm) ont été testés. Pour chacune des expériences, plusieurs débits ont été successivement étudiés, du plus faible au plus élevé, sans modification (brassage) du lit entre chaque débit.



FIGURE 5.24 – Photographie de l'humidificateur et la colonne d'hydratation

Les résultats des différentes quantités de sel sont quasiment similaires, c'est pourquoi seuls ceux obtenus avec une quantité de 4 mm d'hydrate de sel LaCl_3 sont présentés en Figure 5.25. Pour le premier débit testé à 4 mm (c'est-à-dire le plus faible, soit 2,7 NL/min), les résultats montrent une augmentation de température entre l'entrée et la sortie du réacteur de 3,2°C et ce dès le début de la réaction chimique. Cet écart de température se réduit ensuite brutalement, laissant apparaître un « pic », caractéristique des réactions thermo-chimiques, et notamment pour les configurations en lit de sel réactif : beaucoup de sel est prêt à réagir en même temps. Après une minute environ, un nouveau débit est testé : 5,3 NL.min⁻¹. La nouvelle réaction se traduit également par un pic, mais d'amplitude plus faible. Après ces deux premiers essais, les débits suivants ne permettent plus un dégagement de chaleur. La variation de température est quasiment nulle et dans les incertitudes de mesures des capteurs.

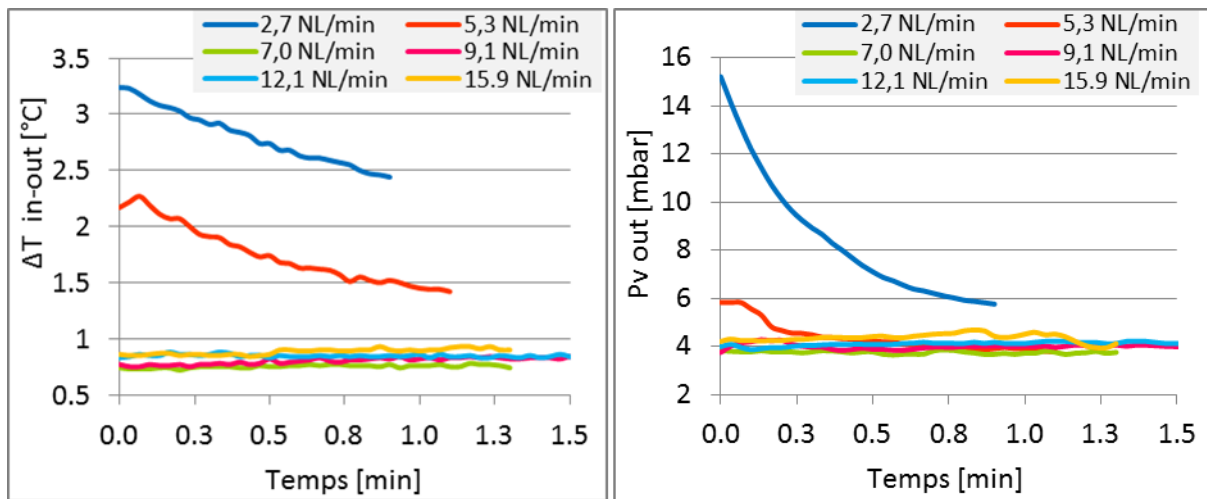


FIGURE 5.25 – Variation de température en °C (à gauche) et évolution de la pression de vapeur en sortie (à droite) – Lit de sel de 4 mm d'épaisseur

On pourrait supposer que la totalité du sel a alors réagi, mais au regard de l'évolution de la pression de vapeur d'eau en sortie (cf. Figure 5.25), il semble que la réaction chimique ne soit pas terminée : celle-ci est très faible (~ 4 mbar) et quasiment constante au cours pour chaque débit testé. L'hydratation est donc toujours en cours, mais les transferts de masses ne semblent pas suffisants pour avoir une élévation de température significative. De plus, visuellement, on constate que l'azote ne semble pas passer de manière homogène dans la colonne d'hydratation. Comme le montre la Figure 5.26, des passages préférentiels se créent au cours de la réaction. Ce phénomène s'accroît avec le débit, si bien que des particules de sels se sont vues projetées vers le sommet de la colonne.



FIGURE 5.26 – Mise en évidence de passages préférentiels dans la colonne d'hydratation

Après avoir testé consécutivement six valeurs de débit, le lit de sel a été brassé afin de modifier la répartition des cristaux de sel. Les mêmes tests que précédemment ont été réalisés et les résultats se sont montrés identiques. Cette dernière observation valide ainsi la première hypothèse intuitant que seule la première couche du lit réactif n'avait réagi et met alors en évidence le possible phénomène d'agglomération discuté dans la littérature.

Annexe 2 : Bilan de puissance au sein du réacteur thermo-chimique

1. Puissance de chaleur sensible : chaleur "utile"

La puissance sensible correspond à la chaleur issue de la réaction chimique et reçue par l'azote humide au cours de l'hydratation. En d'autres termes, c'est la chaleur "réellement" utilisée pour notre application bâtiment. Afin de simplifier les calculs, le débit massique de vapeur n'a pas été considéré. La puissance sensible est ainsi calculée par la relation :

$$P_{sensible} = \dot{m}_{N_2} \cdot Cp \cdot \Delta T \quad [\text{W}] \quad (5.1)$$

2. Puissance de charge sur l'azote humide

La puissance enthalpique représente la chaleur stockée dans le matériau (sel réactif). Elle correspond aux apports internes d'humidité en (W) ou le plus souvent en (kgeau/lgas). Elle se calcule ainsi par la variation d'humidité entre l'entrée et la sortie du réacteur thermo-chimique due à la réaction exothermique.

$$P_{enthalpique} = \dot{m}_{N_2} \cdot \Delta h \quad [\text{W}] \quad (5.2)$$

Où Δh correspond à la variation d'enthalpie spécifique de l'azote humide non saturé. L'enthalpie spécifique se calcule par la relation :

$$h = w \cdot h_v + h_a \quad (5.3)$$

Avec respectivement :

w : l'humidité spécifique du gaz

$h_a = Cp_{N_2} \cdot \theta$: l'enthalpie massique de l'azote sec

$h_v = l_v + Cp_v \cdot \theta$: l'enthalpie massique de l'eau sous forme vapeur¹

D'où la puissance de réaction sur l'azote humide peut être calculée par la relation :

$$P_{enthalpique} = \dot{m}_{N_2} \cdot [(w_{out} \cdot h_{out} - w_{in} \cdot h_{in}) + (h_{N_2-out} - h_{N_2-in})] \quad (5.4)$$

$$P_{enthalpique} = \dot{m}_{N_2} \cdot [w_{out}(L_v + Cp_v \cdot T)_{out} - w_{in}(L_v + Cp_v \cdot T)_{in} + Cp_{N_2}(T_{out} - T_{in})] \quad (5.5)$$

Soit :

$$P_{enthalpique} = \dot{m}_{N_2} \cdot [(w_{out} \cdot Cp_v \cdot T_{out} - w_{in} \cdot Cp_v \cdot T_{in}) + L_v(w_{out} - w_{in}) + Cp_{N_2}(T_{out} - T_{in})] \quad (5.6)$$

1. B. Flament. Cours de traitement d'air - INSA Strasbourg, 2014

Généralité des calculs d'air humide appliqués au cas de l'azote

Dans cette thèse, nous considérerons un gaz humide (ici de l'azote) comme mélange de gaz parfait. Nous pouvons donc appliquer la loi de Dalton qui énonce que : « la pression au sein d'un mélange de gaz parfaits est égale à la somme des pressions partielles de ses constituants ». De même pour l'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie d'un mélange de gaz parfaits sont respectivement égales à la somme des pressions partielles, des énergies internes partielles, des enthalpies partielles et des entropies partielles qu'auraient les gaz constituants s'ils occupaient seuls le volume total à la température du mélange. Nous pouvons donc écrire :

$$P_{totale} = P_{N_2} + P_v \quad (5.7)$$

Et,

$$H_{totale} = H_{N_2} + H_v \quad (5.8)$$

Avec,

$$H_{as} = m_{N_2} + h_{N_2} \quad (5.9)$$

Et,

$$H_v = m_v + h_v \quad (5.10)$$

Où P_{N_2} est la pression partielle d'azote sec et P_v la pression partielle de vapeur d'eau. De même, H_{N_2} est l'enthalpie de l'azote sec seul et H_v est l'enthalpie de la vapeur d'eau seule ; ces deux grandeurs sont données en fonction des enthalpies spécifiques massiques (h_{as} et h_v) des corps purs. Appliquant la loi des gaz parfaits pour chacun des deux gaz et pour le volume unitaire, on obtient :

$$P_{as} = m_{N_2} \cdot \frac{R}{M_{N_2}} \cdot T = n_{as} \cdot R \cdot T \quad (5.11)$$

$$P_v = m_v \cdot \frac{R}{M_v} \cdot T = n_v \cdot R \cdot T \quad (5.12)$$

La masse d'un volume gazeux est égale à la somme des masses des deux constituants et s'exprime en fonction de l'humidité spécifique w défini comme suit :

$$m = m_{N_2} + m_v = m_{N_2} \cdot \left(1 + \frac{m_v}{m_{N_2}}\right) = m_{N_2} \cdot (1 + w) \quad (5.13)$$

Avec,

$$w = \frac{m_v}{m_{N_2}} [\text{kg d'eau} / \text{kg d'azote sec}] \quad (5.14)$$

w peut encore s'exprimer en fonction du rapport des deux pressions partielles calculées précédemment : (cas de l'azote) :

$$\frac{P_v}{P_{as}} = \frac{m_v}{m_{N_2}} \cdot \frac{M_{N_2}}{M_v} = \frac{1}{0.643} \cdot \frac{m_v}{m_{N_2}} = \frac{w}{0.643} \quad (5.15)$$

Avec,

$$M_{N_2} \approx 28,0134 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M_v \approx 18,0153 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ soit : } \frac{M_{N_2}}{M_v} \approx \frac{1}{0,643} \quad (5.16)$$

Ainsi,

$$w = 0,643 \cdot \frac{P - P_{N_2}}{P_{N_2}} = 0,643 \cdot \frac{P_v}{P - P_v} \quad (5.17)$$

3. Puissance de réaction sur le sel : "théorique"

La puissance de réaction du sel correspond à l'énergie stockée dans le sel, qui pourra potentiellement être libérée lors de la réaction chimique. Cette puissance "théorique" est calculée à partir des résultats d'enthalpies de réactions obtenus sur l'ATG-DSC (Cf. Chapitre 2).

$$P_{sel \text{ hydraté}} = \frac{dm_{solidehydrat-solideinitial}}{dt \cdot M_{H_2O}} \cdot \frac{\Delta H_r^0}{\nu} \quad (5.18)$$

Calcul de ΔH_r^0 :

Comme le chlorure de lanthane se décompose en trois réaction chimique, le ΔH_r^0 est calculé par une moyenne pondérée des ΔH_r obtenues par ATG-DSC pour chacune des trois réaction de déshydratation du sel. Ainsi,

$$\Delta H_{r_{moyen}} = \frac{\frac{\Delta H_{r(7-3)}}{4} + \frac{\Delta H_{r(3-1)}}{2} + \frac{\Delta H_{r(1-0)}}{1}}{3} = \frac{\Delta H_r^0}{7} \quad (5.19)$$

Avec $\Delta H_{r_{moyen}}$ la moyenne pondérée des enthalpies de réactions du chlorure de lanthane en $[\text{J} \cdot \text{mol}_{eau}^{-1}]$ et ΔH_r^0 l'enthalpie de réaction du matériau en $[\text{J} \cdot \text{mol}_{sel}^{-1}]$

4. Variation de la masse au cours du temps

$$\frac{dm}{dt} = (w_{in} - w_{out}) \cdot \dot{m}_{N_2} \quad (5.20)$$

5. Densité énergétique :

$$Dec = \frac{m_{LaCl_3 \cdot 7H_2O} \cdot \Delta H_r^0}{Volume \cdot M_{LaCl_3 \cdot 7H_2O}} \quad [\text{J} \cdot \text{m}^3] \quad (5.21)$$

Où, l'enthalpie de réaction du matériau ΔH_r^0 est exprimée en $[\text{J} \cdot \text{mol}_{sel}^{-1}]$, le volume de l'échantillon en $[\text{m}^3]$ et la masse molaire du $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ en $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$

Annexe 3 : Mise en oeuvre des matrices céramiques

Initialement ces adaptateurs ont été réalisés en aluminium (même matériau que la cassette initiale du réacteur). Plusieurs essais d'assemblage de matrice et adaptateur ont été réalisés. Des premiers essais d'assemblage ont été effectués avec de la colle époxy. Toutes les matrices ont d'abord été imprégnées de matériau réactif puis déshydratées dans une étuve à 140 °C avant d'être assemblées avec les adaptateurs. La figure 5.27 présente des photos du montage. Deux configurations ont été testées : la première permettant la mise en œuvre d'une seule matrice par adaptateur (figure 5.27 (a)) et la seconde adaptant deux matrices côte à côte (figure 5.27 (b)). La colle époxy présente l'avantage d'être fluide et ainsi facilement applicable. Sa prise relativement lente permet de ne mettre qu'une faible quantité de matière et ainsi de bien positionner les échantillons à coller. Néanmoins, après quelques heures de séchage, les résultats ne sont pas du tout satisfaisants. La force mécanique créée par la colle lors de son durcissement est trop importante par rapport à la résistance mécanique des matrices poreuses en céramique. Les matrices collées à l'adaptateur n'ont pas résisté et se sont cassées, comme le montre la figure 5.27 (c).

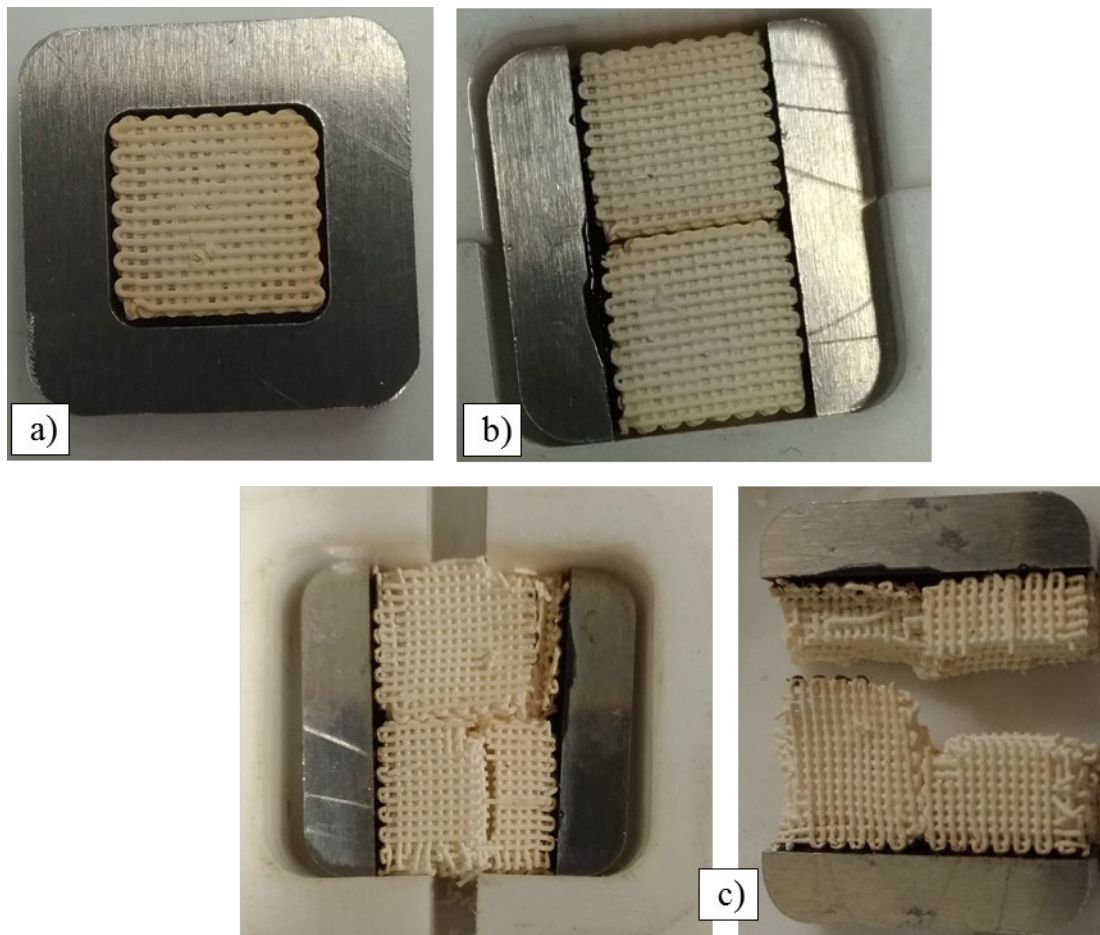


FIGURE 5.27 – Assemblage avec de la colle époxy : une fois l'assemblage réalisé pour une matrice (a) et deux matrices (b), après quelques heures de séchage (c)

Afin de pallier à ce problème mécanique, une pâte de céramique a été testée pour assembler les matrices aux adaptateurs. Le processus de mise en œuvre est identique au précédent : les matrices sont d'abord imprégnées et déshydratées avant d'être installées dans l'adaptateur. Contrairement à la colle époxy, très facile d'utilisation, la pâte de céramique est beaucoup plus

épaisse et difficile à étaler. Une couche plus épaisse est nécessaire pour bien fixer les deux parties. Ce qui donne un résultat final beaucoup moins propre mais qui surtout bouche plus de pores qu'avec la technique précédente. Pour éviter ce problème, la matrice est installée dans l'adaptateur avec 0,5 mm de jeu de part et d'autre. La pâte de céramique est alors ajoutée seulement sur les bords supérieurs et sur une seule face seulement afin de limiter l'obstruction des pores. Les résultats de cette technique n'ont pas non plus été satisfaisants et plutôt aléatoires. Certaines matrices ont pu être collées et ainsi testées dans le réacteur thermochimique, tandis que la majorité des autres échantillons se sont fracturés suite au séchage, comme avec la colle époxy. La figure 5.28 présente une matrice et son adaptateur après plusieurs heures de séchage. De même qu'avec la colle époxy, la résistance mécanique des matrices est trop faible par rapport à l'étirement causé par le séchage de la pâte. Après seulement quelques heures de séchage, certaines matrices se sont cassées en deux dans le sens de la longueur comme présentée sur la photo 5.28 (a). La résistance sur la face supérieure de la matrice a été tellement importante que la face inférieure s'est désolidarisée. De même l'étirement des filaments de la matrice vers les bords de l'adaptateur a créé un trou en son centre. Au bout de 24h de séchage, ce trou s'est accentué, comme le montre la figure 5.28 (b). Ainsi, quelques tests dans le réacteur thermochimique ont pu être réalisés avec les quelques matrices ayant résisté à l'assemblage.

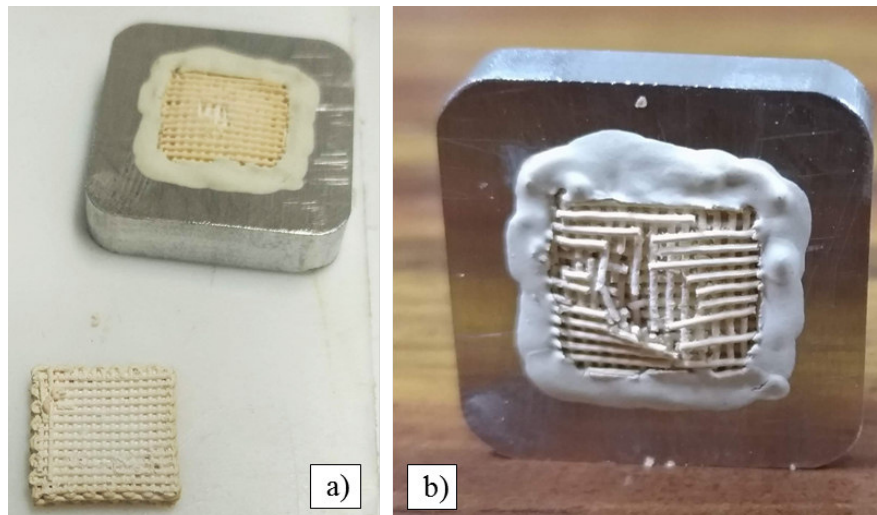


FIGURE 5.28 – Assemblage de matrices céramiques et adaptateur avec de la pâte de céramique : après quelques heures de séchage (a), après plus de 24h de séchage (b)

Annexe 4 : Puissances sensibles, puissances de réaction et puissances enthalpiques - Étude des mousses polyuréthane

1) Puissances sensibles

Puissances sensible volumiques

Les figures 5.29 et 5.30 donnent les puissances sensibles volumiques obtenues pour les études de la mousse imprégnée avec 84,2 et 90,5% de LaCl_3 .

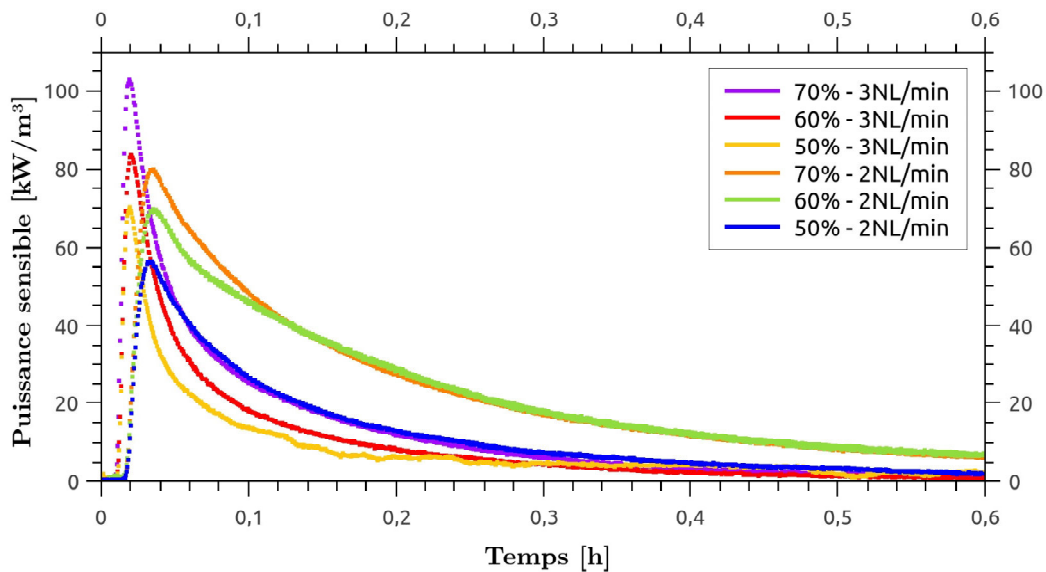


FIGURE 5.29 – Puissance sensible par m^3 de matériau composite : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 et 3 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ - Mousse 84,2%

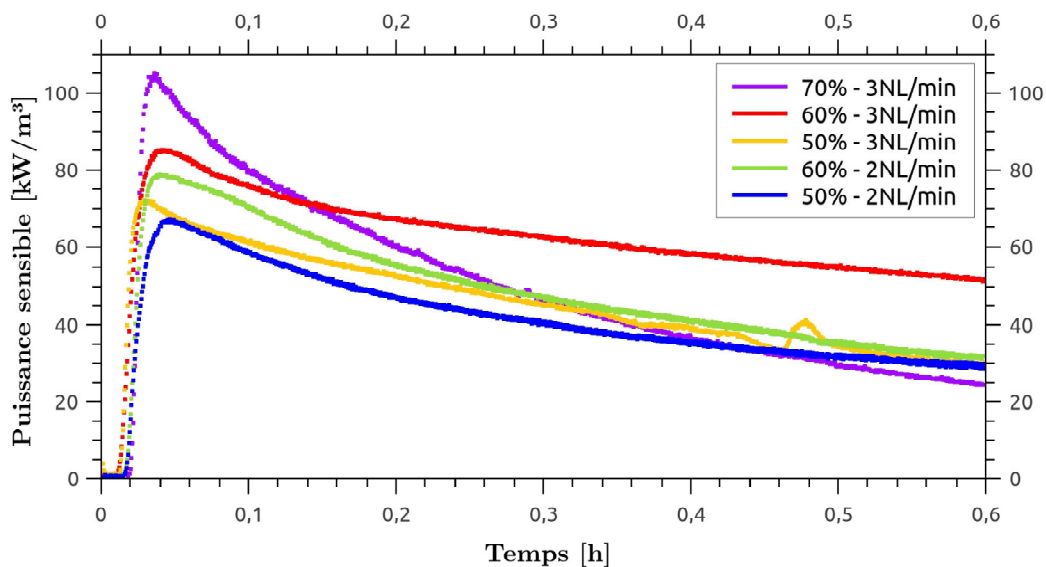


FIGURE 5.30 – Puissance sensible par m^3 de matériau composite : essais menés à 50, 60 et 70% d'humidité relative pour des débits de 2 et 3 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ - Mousse 90%

Puissances sensible spécifiques

Les figures 5.31 et 5.32 donnent les puissances sensibles spécifiques obtenues pour les études de la mousse imprégnée avec 84,2% de LaCl_3

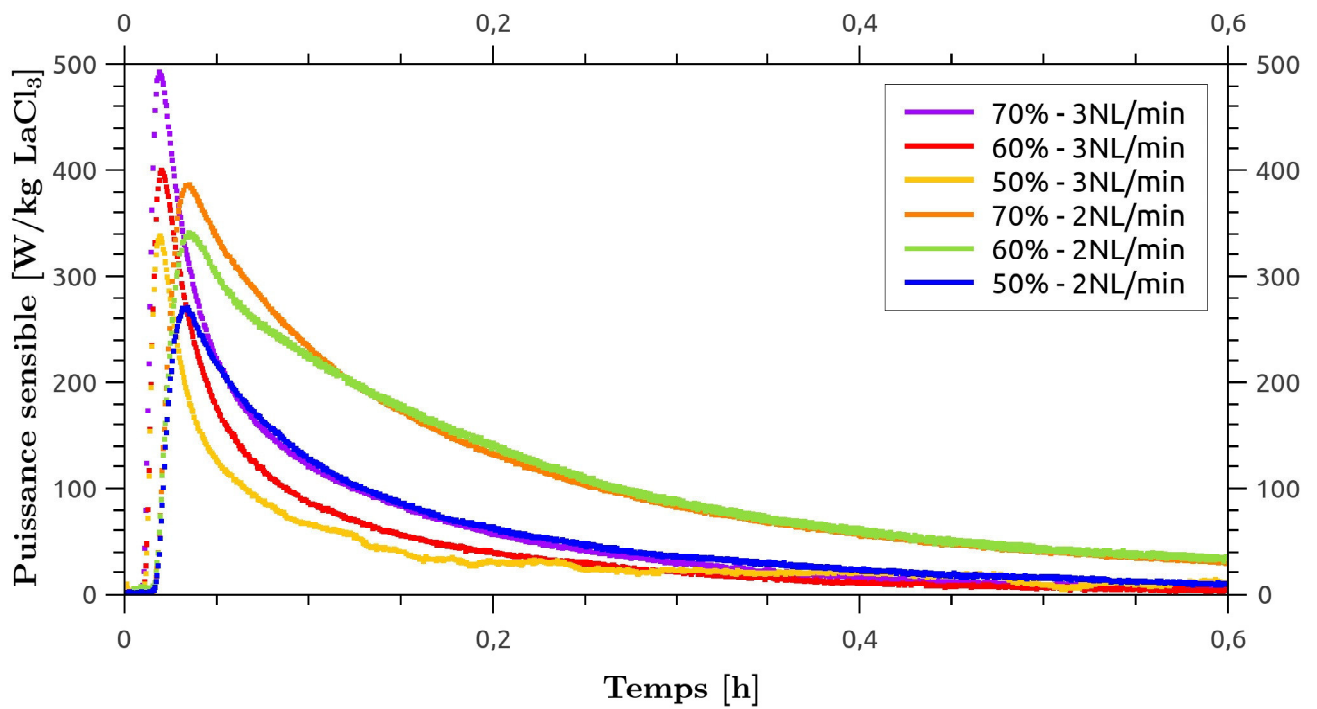


FIGURE 5.31 – Puissance sensible par kg de sel : essais menés à 50, 60 et 70% d’humidité relative pour des débits de 2 et 3 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ - Mousse 84,2%

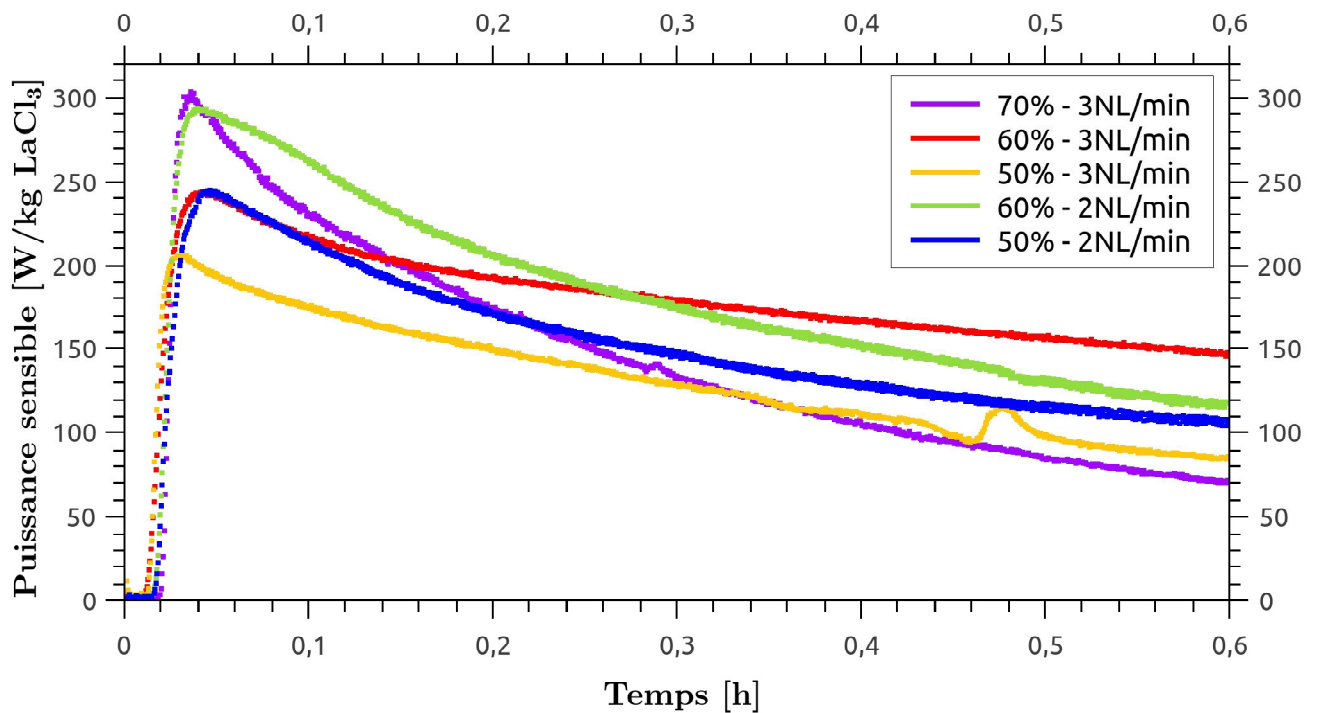


FIGURE 5.32 – Puissance sensible par kg de sel : essais menés à 50, 60 et 70% d’humidité relative pour des débits de 2 et 3 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ - Mousse 90%

