

Développement du matériau de stockage et caractérisation à l'échelle microscopique

3.1. Préambule

3.1.1. Objectifs

3.1.2. Précis de vocabulaire

3.2. La genèse du matériau de stockage

3.2.1. Les constituants de base

3.2.2. La préparation du composite zéolithe-MgSO₄

3.2.3. Performances théoriques du matériau composite

3.3. Caractérisation du composite zéolithe-MgSO₄ à l'échelle microscopique

3.3.1. Microscopie électronique à balayage

3.3.2. Analyses thermiques

3.3.3. Etude de l'équilibre de sorption isotherme

3.3.4. Mesure des chaleurs de sorption par micro-calorimétrie

3.3.5. Porosimétrie

3.4. Conclusion de l'étude à l'échelle microscopique

3.1. Préambule

3.1.1. Objectifs de l'étude

Un nouveau matériau de stockage, issu de l'alliance d'un matériau d'adsorption et d'un sel hygroscopique, a été développé au cours de cette thèse. Ce composé est le résultat de l'insertion du sulfate de magnésium (MgSO_4) dans une zéolithe. L'objectif sous-jacent d'une telle combinaison est de créer un système performant où le type de stockage est double : d'une part, la zéolithe permet de stocker / déstocker de la chaleur par désorption/adsorption de vapeur d'eau, d'autre part, le sulfate de magnésium permet de stocker/déstocker de la chaleur par réaction chimique de déshydratation/ hydratation. Ce matériau "hybride" présente a priori des propriétés intermédiaires entre les caractéristiques propres aux zéolithes, et celles propres au sulfate de magnésium. Les travaux de caractérisation menés ces trois dernières années ont démontré que la réalité physique n'est pas si aisée.

Après une description de la méthode de synthèse du matériau zéolithe- MgSO_4 , les diverses techniques de caractérisation mises en œuvre à l'échelle microscopique et les résultats associés seront présentés. L'étude de la structure du matériau par microscopie électronique a constitué une première étape. Dans un second temps, la phase de déshydratation du matériau a été étudiée par analyses thermiques. La suite des travaux, reposant sur l'analyse des isothermes de sorption du système vapeur d'eau / matériau zéolithe- MgSO_4 , s'est concentrée sur la mesure des données d'équilibre de sorption, notamment par micro-calorimétrie. La chaleur de sorption mise en jeu a également été évaluée par cette méthode. Enfin, des mesures de porosité ont été effectuées, en vue d'apprécier l'impact du traitement chimique de la zéolithe sur la porosité du matériau.

Avant toute chose, quelques éléments de vocabulaire seront définis. En effet, le développement d'une innovation requiert l'emploi de termes spécifiques pour désigner de manière précise les objets et les phénomènes.

3.1.2. Précis de vocabulaire

3.1.2.1. Sorption et désorption

Le terme de *sorption* est employé pour désigner le phénomène mixte adsorption / réaction chimique de fixation de la vapeur d'eau dans la porosité d'une bille de matériau composite zéolithe – sulfate de magnésium. Une partie de la vapeur d'eau s'*adsorbe physiquement* sur les sites de la zéolithe ; une autre partie de la vapeur d'eau se lie *chimiquement* au sulfate de magnésium, ce qui implique une véritable réaction chimique d'hydratation avec la création d'une liaison covalente. A l'inverse, lorsqu'un échantillon est soumis à un flux de chaleur à haute température, la *désorption* de la vapeur d'eau a lieu. Par abus de langage, les termes génériques d'*hydratation* et de *déshydratation* seront parfois utilisés pour décrire les phénomènes de sorption et de désorption de la vapeur d'eau sur le composite.

3.1.2.2. Sorbant, sorbat et espèce sorbable

Par analogie avec le vocabulaire relatif à la physisorption, le composite zéolithe-MgSO₄ est qualifié de *matériau sorbant*. Quant au terme de *sorbat*, il représente l'eau à l'état condensé dans les pores du *sorbant composite*. Dans le cas précis de ce matériau, la définition de cette phase condensée n'est pas triviale, car une partie de l'eau *sorbée* peut être incluse dans un véritable composé chimique de type MgSO₄.H₂O.

3.1.2.3. Enthalpie de sorption

La *chaleur* ou *enthalpie de sorption* correspond à la chaleur dégagée par sorption de la vapeur d'eau sur le matériau composite ; il s'agit d'une grandeur mixte rendant compte de l'adsorption physique de la vapeur d'eau sur les sites de la zéolithe et de la chimisorption (réaction d'hydratation) dans le sulfate de magnésium, avec formation de liaisons covalentes.

3.1.2.4. Densité énergétique ou capacité de stockage

Le terme *densité énergétique* ou *capacité de stockage* sera employé pour décrire la quantité d'énergie que peut stocker un matériau par unité de masse (*densité d'énergie massique*) ou par unité de volume (*densité d'énergie volumique*). Dans le domaine du stockage de chaleur, cette grandeur est fondamentale, car elle permet de comparer les performances des différentes technologies de stockage de chaleur.

3.2. La genèse du matériau de stockage

3.2.1. Les constituants de base

3.2.1.1. Le sel : le sulfate de magnésium

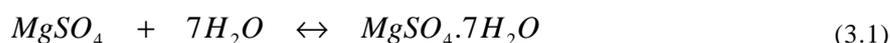
Le sulfate de magnésium est un sel minéral de formule chimique $MgSO_4$, se présentant sous la forme de fins cristaux blancs ou de poudre. Cette substance, très hygroscopique, est le plus souvent rencontrée sous sa forme heptahydratée, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, plus connue sous le nom de sel amer ou sel d'Epsom. Depuis des siècles, le sel d'Epsom est réputé pour son efficacité dans le traitement des problèmes de peau et ses propriétés laxatives. Ce produit est également un additif alimentaire (additif E518), utilisé comme épaississant. A l'état anhydre, le sulfate de magnésium est couramment utilisé comme agent dessiccant, notamment en chimie organique.

Quelques propriétés physiques et chimiques du sulfate de magnésium sont regroupées dans le Tableau 3.1.

Formule brute	$MgSO_4$
Forme	Solide
Couleur	Incolore
Odeur	Inodore
Masse molaire	120.4 g.mol^{-1}
Densité (<i>crystal</i>)	2660 kg.m^{-3}
Densité apparente (<i>poudre</i>)	500 kg.m^{-3}
Solubilité dans l'eau	363 g.L^{-1} (à 25°C)
Température de fusion	1124°C (décomposition)
Inflammabilité	Produit ininflammable

Tableau 3.1 : Propriétés physiques et chimiques du sulfate de magnésium

La réaction d'hydratation totale du sulfate de magnésium correspond à l'échange de 7 molécules d'eau :



Cette réaction est fortement exothermique. Le calcul de l'enthalpie de réaction à partir des données thermodynamiques donne une valeur de 410 kJ.mol^{-1} d'eau. Cette réaction est a priori réversible. L'utilisation du sulfate de magnésium pour le stockage de chaleur repose sur la déshydratation de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. La densité de stockage théorique de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ s'élève alors à 2.8 GJ.m^{-3} , soit 0.78 MWh.m^{-3} , si les 7 molécules d'eau sont échangées. Cependant, la dernière molécule d'eau du sulfate de magnésium heptahydraté est éliminée à des températures très élevées, supérieures à 300°C . Dans la gamme de température $[20, 150^\circ\text{C}]$, compatible avec l'utilisation de capteurs solaires pour le bâtiment, le cycle hydratation/

déshydratation du sulfate de magnésium peut être exploité dans la limite de 6 molécules d'eau, ce qui permet de stocker 2.3 GJ.m^{-3} (0.64 MWh.m^{-3}), soit neuf fois plus qu'un stockage d'eau chaude entre 25 et 85°C . Les données thermodynamiques correspondant aux différentes étapes de déshydratation sont reportées dans le Tableau 3.2 (Wagman et al., 1982).

	Enthalpie de réaction $\Delta_r H$ (kJ.mol^{-1})	Densité d'énergie* (GJ.m^{-3}) / (MWh.m^{-3})
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(s) \leftrightarrow \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$	59.9	0.4 / 0.1
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(s) \leftrightarrow \text{MgSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}(s) + 5.9\text{H}_2\text{O}(g)$	340.7	2.3 / 0.64
$\text{MgSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}(s) \leftrightarrow \text{MgSO}_4(s) + 0.1\text{H}_2\text{O}(g)$	6.1	0.04 / 0.01

*Calcul basé sur la masse volumique du solide $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 1680 kg.m^{-3}

Tableau 3.2 : Enthalpies de réaction et densité d'énergie des étapes de déshydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Dans le système $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$, l'epsomite $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est la phase cristalline la plus répandue dans la nature. L'hexa-, le penta- (*allenite*), le tétra- (*leonhardite*) et le mono-hydrate (*kieserite*) sont plus rarement rencontrés. En pratique, un grand nombre d'hydrates intermédiaires non stœchiométriques a été obtenu expérimentalement (Hamad, 1975, Paulik et al., 1981, Emons et al., 1990). La nature et le nombre des hydrates formés au cours de l'hydratation ou de la déshydratation dépendent de multiples paramètres, tels que la forme du récipient, l'épaisseur de l'échantillon, la taille des grains, la vitesse de balayage en température, ou le caractère continu/discontinu de la déshydratation.

Sous les contraintes d'une utilisation en conditions réelles, la mise en œuvre du sulfate de magnésium pur sous forme solide s'avère particulièrement difficile. Sa forme de poudre fine engendre des problèmes d'agglomération des grains à l'état hydraté. Il y a formation d'une barrière au transfert de matière, empêchant l'accès de la vapeur au matériau déshydraté. Ce phénomène représente un inconvénient majeur pour un matériau de sorption, où la porosité doit être préservée au fil des cycles. En conséquence, la puissance dégagée par l'hydratation du matériau est faible, et les capacités de stockage réelles du matériau sont relativement limitées, voire inexploitable pour le chauffage. Dès lors, une solution consiste à disperser le sel hygroscopique pour délivrer une puissance thermique suffisante. La surface de réaction est alors plus importante et la réaction plus rapide. La dispersion de MgSO_4 dans un matériau poreux causant une augmentation de volume, ce gain de puissance se paie au niveau de la densité d'énergie.

La suite de l'étude s'est concentrée sur la recherche d'une matrice poreuse conduisant à une densité de stockage maximale et des cinétiques rapides. Les investigations se sont rapidement orientées vers des matériaux d'adsorption, afin de bénéficier d'une libération de chaleur par *adsorption physique* et par *réaction chimique* d'hydratation.

3.2.1.2. La matrice poreuse

a. Arguments heuristiques

Parmi les matériaux à adsorption (présentés dans le chapitre 2, partie 2.4.3. *Les matériaux d'adsorption*), deux matrices poreuses ont été testées : le gel de silice et la zéolithe. Avant tout développement, une brève étude expérimentale a été menée afin de sélectionner une combinaison matériau à adsorption – sulfate de magnésium des plus intéressantes. Le dispositif expérimental comprend un enceinte thermiquement isolée, siège de la réaction d'hydratation, alimentée par de l'air humide saturé (montage analogue à celui du chapitre 4, partie 4.2. *Expérimentation à petite échelle*). Les paramètres d'essais sont regroupés dans le Tableau 3.3.

Masse des échantillons	25g
Débit	1.5 L.min ⁻¹
Température de l'air en entrée	20°C
Humidité relative de l'air en entrée	90%

Tableau 3.3 : Caractéristiques du dispositif expérimental

L'hydratation d'échantillons de matériaux composites zéolithe – sulfate de magnésium et gel de silice sulfate de magnésium a été suivie, puis comparée aux mêmes essais réalisés sur les matériaux hôtes purs (Figure 3.1).

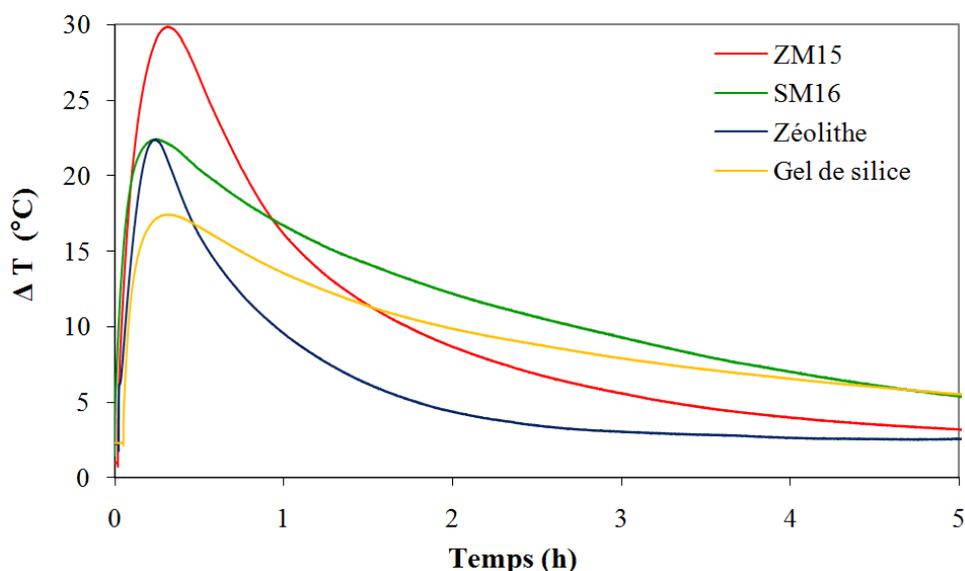


Figure 3.1 : Profils de température au cours de l'hydratation

La différence de température ΔT ($T_{\text{sortie}} - T_{\text{entrée}}$) la plus élevée est enregistrée au cours de la sorption de vapeur d'eau sur la zéolithe imprégnée de sulfate de magnésium. Or, l'application du stockage thermique dans au chauffage du bâtiment requiert une élévation de température minimale de 20°C. L'énergie utile, proportionnelle à l'aire sous la courbe, est donc plus conséquente dans le cas du matériau zéolithe – sulfate de magnésium.

A l'issue de ces expériences préliminaires, le matériau hôte le plus prometteur a été retenu pour le développement d'un matériau de stockage innovant et performant, la zéolithe 13X.

b. La zéolithe 13X

Largement répandues dans les procédés de traitement des fluides, les zéolithes sont des minéraux aluminosilicates cristallins poreux, de formule générale $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].zH_2O$, où x et y sont des entiers naturels, n la valence du cation M et z le nombre de molécules d'eau dans chaque cellule unité (Yang, 2003). Le cation M , appartenant à la famille des alcalins ou des alcalino-terreux, permet d'équilibrer les charges négatives dans le réseau cristallin ; il est appelé *cation compensateur de charges*. Cette catégorie de matériaux a fait l'objet d'une description générale dans le chapitre 2, partie 2.4.3.2. *Les zéolithes*.

Parmi ces matériaux, les zéolithes synthétiques de type X présentent une structure cristalline identique à celle de la zéolithe naturelle *faujasite*. L'unité structurale de la zéolithe 13X porte donc le nom de cette zéolithe naturelle. La cage *faujasite*, composée de 192 tétraèdres de $(Si, Al)O_4$, est formée par 8 octaèdres tronqués (cages *sodalites*) reliés entre eux par des ponts de 6 ions oxygène O^{2-} (Figure 3.2). Le nombre d'ions aluminium par unité structurale peut varier de 96 à 77, ce qui correspond à un rapport Si/Al de 1 à 1.5.

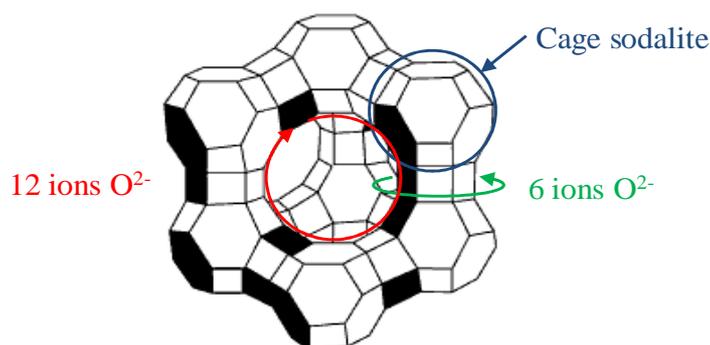


Figure 3.2 : Cage faujasite – Unité structurale des zéolithes X

Comme pour toute zéolithe, la structure cristalline détermine la taille des pores des zéolithes X, ce qui confère à ce type de matériau une porosité particulièrement uniforme. La structure faujasite présente la plus grande porosité de toutes les zéolithes : le diamètre de la cavité centrale de la cage, formées par des anneaux de 12 ions oxygène, s'élève à 13.7 Å (Yang, 2003). Lorsque le matériau est saturé en vapeur d'eau, une cage faujasite peut contenir environ 235 molécules d'eau. La nature et la distribution des cations compensateurs dans la structure cristalline détermine l'appellation de la zéolithe : par exemple, une majorité d'ions calcium Ca^+ caractérise la zéolithe 10X, tandis que la zéolithe 13X est définie par une majorité d'ions sodium Na^+ .

Le composite développé dans cette étude est préparé à partir d'un tamis moléculaire de type 13X de la marque MERCK. Ce tamis est constitué de particules sphériques d'environ 2 mm de diamètre, chacune résultant de l'agglomération de grains de zéolithe microporeux. De ce fait, chaque bille présente une structure mésoporeuse. Les principales caractéristiques de ce matériau, fournies par le fabricant, sont rassemblées dans le Tableau 3.4.

Composition	Sodium aluminium silicate
Forme	Billes de 2mm de diamètre
Couleur	Blanc
Odeur	Inodore
Diamètre des pores	1 nm
Densité apparente	750 kg.m ⁻³
Volume poreux	0.3 cm ³ .g ⁻¹
Chaleur d'adsorption	4200 kJ.kg ⁻¹ d'eau adsorbée
Capacité d'adsorption d'eau	15-24% à 25°C

Tableau 3.4 : Propriétés la zéolithe MERCK

Le choix s'est porté sur une zéolithe 13X pour ses propriétés remarquables, notamment sa grande porosité et sa chaleur d'adsorption élevée. De plus, sa mise en forme en billes permet une plus grande maniabilité du matériau de stockage. La suite des travaux a consisté à mettre au point un mode opératoire pour la synthèse d'un matériau de sorption innovant à base de zéolithe et de sulfate de magnésium.

3.2.2. La préparation du composite zéolithe-MgSO₄

Le protocole de synthèse du matériau composite zéolithe – sulfate de magnésium développé au cours de cette thèse, ainsi que son utilisation dans un procédé de stockage thermique, a conduit au dépôt d'un brevet (Hongois and Stevens, 2008). La méthode générale repose sur l'imprégnation de la matrice zéolithe par le sulfate de magnésium, à partir d'une solution aqueuse de ce sel. Diverses options ont été envisagées :

- soit la concentration de la solution en MgSO₄ est progressivement augmentée jusqu'à complète incorporation du sel par la zéolithe
- soit la solution est filtrée après une période d'imprégnation d'au moins 2h, pour atteindre la fraction de sulfate de magnésium désirée ; la concentration initiale de la solution correspond exactement à la masse de sel cible du composite final
- soit la solution est éliminée par évaporation après le temps d'imprégnation.

Cette dernière option a finalement été retenue. Durant cette phase d'imprégnation, le système est maintenu à une température comprise entre 70 et 90°C, pour assurer une bonne solubilité du sel. La zéolithe ainsi imprégnée est ensuite séchée dans une étuve à 150°C sous air. A cette température, le matériau hôte n'est que partiellement déshydraté, puisque la déshydratation totale de la zéolithe intervient au-delà de 200°C. Cependant, ce niveau de température est suffisant pour ôter 6 molécules d'eau au sulfate de magnésium heptahydraté $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. La phase de déshydratation du matériau est poursuivie jusqu'à stabilisation de la masse de l'échantillon. La température de consigne de 150°C est choisie en accord avec l'application solaire du matériau de stockage thermique. En effet, ce niveau de température peut être aisément atteint avec des capteurs solaires à tubes sous vide à air.

L'apparence du matériau composite obtenu est très proche de la forme des billes de zéolithe pure (Figure 3.3). Par cette méthode, des matériaux composites zéolithe- $x\%MgSO_4$, de fractions massiques x variant de 5 à 25% de sulfate de magnésium, ont été élaborés.



Zéolithe

MgSO₄

Composite zéolithe- MgSO₄

Figure 3.3 : Zéolithe, sulfate de magnésium et composite ZM15

3.2.3. Performances théoriques du composite

Après quelques études exploratoires, les travaux se sont rapidement focalisés sur le développement du matériau composite à matrice zéolithe contenant 15% en masse de sulfate de magnésium. La teneur en sulfate de magnésium dans le matériau composite doit se situer entre deux extrêmes : une quantité de sel excessive conduit à l'obstruction de la porosité du matériau hôte ; à l'inverse, une teneur en sel trop faible ne génère que très peu de bénéfice énergétique par rapport à l'utilisation de la zéolithe pure. La recherche de la formulation optimale, conciliant grande densité de stockage d'énergie et tenue au cyclage satisfaisante, nécessite un travail approfondi de sciences des matériaux, impliquant des techniques de caractérisation pointues, telles que la diffraction aux rayons X ou la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. L'objectif de cette thèse est moins de mettre au point un matériau de stockage de chaleur idéal que de développer une méthodologie d'évaluation d'un système de stockage thermique de longue durée adapté au chauffage solaire de la maison individuelle. En ce sens, les travaux de cette thèse se sont concentrés sur le matériau zéolithe-15%MgSO₄ en vue d'étudier la faisabilité et la pertinence d'un tel système. Quelques tests de caractérisation ont toutefois été réalisés sur d'autres composites zéolithe-MgSO₄ à différentes teneurs en sulfate de magnésium, afin d'étayer notre choix et d'étudier les spécificités de cette nouvelle famille de matériaux innovants.

Avant toute mesure, il convient de positionner la limite théorique. La capacité de stockage maximale du matériau composite est estimée à partir de l'enthalpie d'hydratation du sulfate de magnésium et de la chaleur d'adsorption de la vapeur d'eau par la zéolithe 13X. Sous l'hypothèse d'un mélange de deux phases pures sans interaction, l'insertion de sulfate de magnésium à hauteur de 15% en masse dans une

matrice zéolithe peut permettre une amélioration de la capacité de stockage volumique de plus de 50% par rapport à la zéolithe pure (Tableau 3.5).

Matériau	Densité énergétique volumique		Densité énergétique massique	
	MJ.m ⁻³	kWh.m ⁻³	kJ.kg ⁻¹	kWh.kg ⁻¹
MgSO ₄ <i>dense</i>	9057	2516	3405	0.945
MgSO ₄ <i>poudre</i>	1703	473		
Zéolithe	788	219	1050	0.292
Zéolithe-15%MgSO ₄	1237	344	1403	0.390

Tableau 3.5 : Densités énergétiques théoriques des matériaux bruts et du composite ZM15

3.3. Caractérisation du composite zéolithe-MgSO₄ à l'échelle microscopique

3.3.1. Microscopie électronique à balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB), ou *Scanning Electron Microscopy* (SEM), permet d'obtenir des images de la surface d'un solide, en scannant l'échantillon par un faisceau d'électrons à haute énergie. Les interactions entre les électrons et les atomes du solide produisent une grande variété de signaux, qui peuvent donner des informations telles que la topographie, ou la composition chimique à la surface du solide. Cette technique a été mise en œuvre sur des échantillons de zéolithe pure, et de composites zéolithe-MgSO₄ à 15% (ZM15) et 25% (ZM25) en masse. Afin d'observer le cœur de la porosité du matériau, les billes de matériau sont coupées (Figure 3.4).

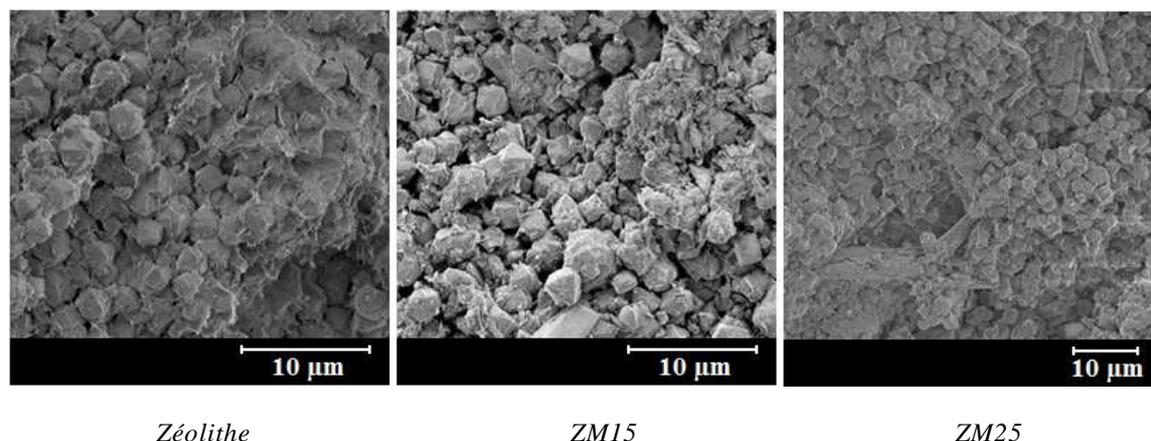


Figure 3.4 : Images MEB de la zéolithe et des composites ZM15 et ZM25

Sur chaque cliché, la structure mésoporeuse des billes de zéolithe, formées par l'agglomération de grains microporeux de taille régulière, est aisément reconnaissable. La comparaison des images à teneurs en MgSO₄ croissantes permet de constater le remplissage progressif des mésopores de la matrice zéolithe. Lors de l'imprégnation de sulfate de magnésium à 15% en masse, la structure poreuse du matériau est globalement préservée ; ainsi, la structure du matériau ZM15 s'apparente fort à celle de la zéolithe pure. A l'échelle de 10 µm, aucune modification radicale de la structure n'apparaît. En revanche, l'insertion de 25% en masse de MgSO₄, correspondant à la fraction maximale de MgSO₄ obtenue dans le composite par imprégnation, bouleverse la structure poreuse de la zéolithe : les cristaux de MgSO₄ y sont nettement remarquables. La saturation des pores de la zéolithe en sulfate de magnésium s'avère donc peu intéressante, puisque la porosité de la matrice zéolithe devient difficilement accessible pour la vapeur d'eau. Cette modification de la structure poreuse peut également nuire à la tenue au cyclage du matériau.

3.3.2. Analyses thermiques

3.3.2.1. Principe

Les analyses thermiques réunissent l'ensemble des techniques d'étude du comportement thermique d'un matériau en fonction du temps ou de la température. L'échantillon, soumis à un programme de température contrôlé, peut subir des modifications de composition et/ou de structure. Dans la présente étude, deux techniques d'analyse thermique ont été appliquées : l'Analyse Thermo Gravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

a. Analyse Thermo Gravimétrique

L'Analyse Thermo Gravimétrique (ATG) consiste à suivre les variations de la masse de l'échantillon en fonction de la température. En l'occurrence, à partir d'un matériau initialement hydraté, l'augmentation de la température est liée à la perte d'une masse d'eau. Les essais ont été effectués sous azote, à l'aide d'une thermobalance NETZSCH TG 209 (Figure 3.5). Cet instrument est équipé d'une balance électronique, assemblée verticalement avec un chargement de l'échantillon par le haut. La température exacte de l'échantillon est détectée par un thermocouple en contact direct avec le creuset.

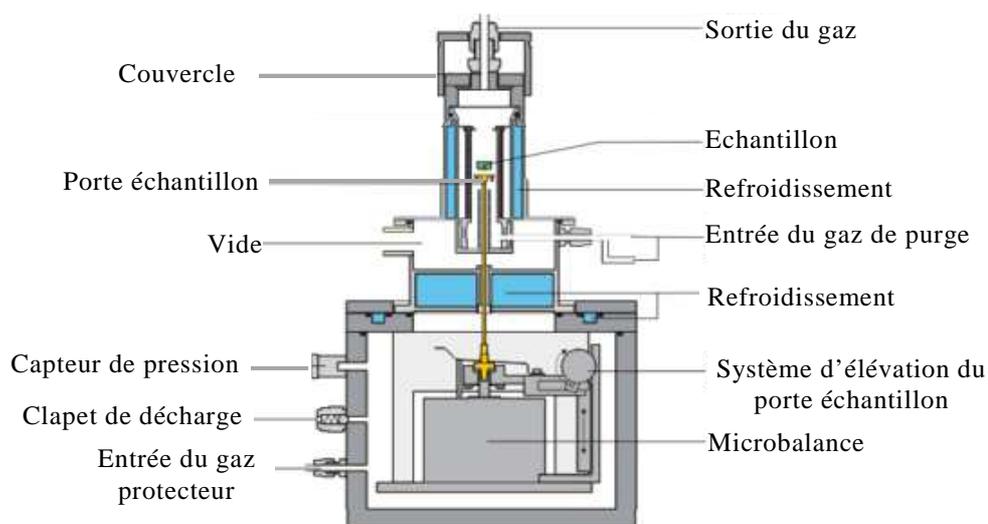


Figure 3.5 : Analyseur Thermogravimétrique de type TG 209 (Netzsch, 2010)

b. Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage, ou DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), permet de mesurer le flux de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'un échantillon à une vitesse donnée. Le principe de cette technique de caractérisation est illustré par la Figure 3.6. Lors d'un essai de DSC, l'échantillon et la référence sont soumis au même programme de température, contrôlé par un système de chauffage unique. La différence de capacité thermique entre l'échantillon et la référence est à l'origine une différence de température (ΔT). La différence entre

les flux thermiques fournis à chacun des matériaux, déduite de cette différence de température, est alors mesurée en fonction de la température de référence ($T_{réf}$) et/ou du temps.

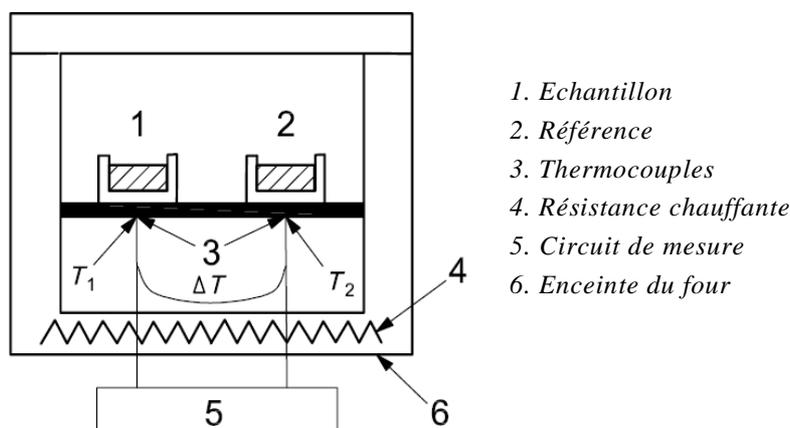


Figure 3.6 : Principe de la calorimétrie différentielle à balayage (ISO, 2009)

Les essais de calorimétrie ont été effectués sous azote, à l'aide d'un analyseur NETZSCH DSC 204 F1. Ce calorimètre à flux de chaleur se caractérise par un chauffage homogène et symétrique en trois dimensions.

3.3.2.2. Résultats expérimentaux d'ATG et DSC

a. Paramètres des essais

Des essais de thermogravimétrie ont été effectués sur des échantillons de sulfate de magnésium, de zéolithe 13X et de plusieurs composites zéolithe-MgSO₄, afin de suivre la désorption de la vapeur d'eau avec l'augmentation de la température. Pour ce faire, les échantillons ont été préalablement hydratés à température ambiante par de la vapeur d'eau pendant plusieurs heures, jusqu'à la saturation du matériau. Les paramètres des essais sont regroupés dans le Tableau 3.6.

Masse des échantillons	10 mg
Référence	Creuset vide
Vitesse de balayage	1 K.min ⁻¹ 5 K.min ⁻¹ 10 K.min ⁻¹
Gamme de température	20 – 400°C
Atmosphère	N ₂ sec

Tableau 3.6 : Paramètres des essais d'ATG

b. Le sulfate de magnésium

En premier lieu, la déshydratation du sulfate de magnésium pur a été effectuée à faible vitesse de balayage (Figure 3.7). L'ATG du sulfate de magnésium à 1 K.min^{-1} met en évidence trois étapes successives de déshydratation :

- la perte d'une molécule d'eau sur l'intervalle 20-40°C (point d'inflexion à 22°C)
- la perte de 5.7 molécules d'eau sur l'intervalle 40-214°C (point d'inflexion à 71°C)
- la perte de l'eau restante sur l'intervalle 214-360°C (point d'inflexion à 261°C).

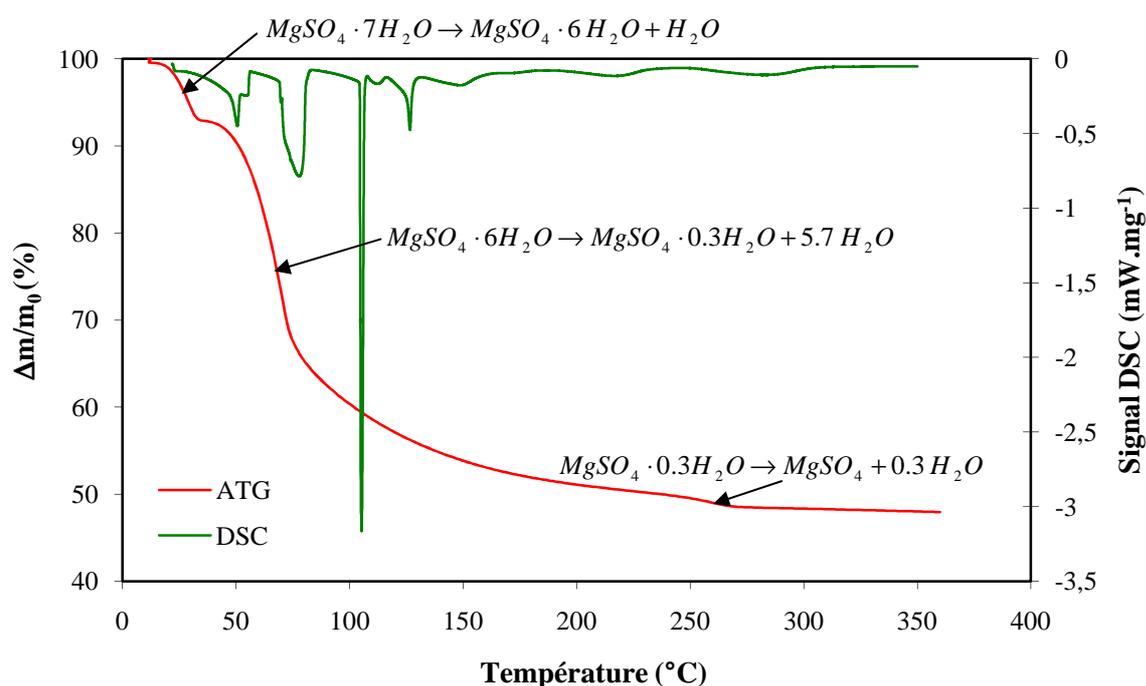


Figure 3.7 : ATG-DSC du sulfate de magnésium à 1 K.min^{-1}

La superposition de l'essai de DSC à la courbe d'ATG permet de situer les pics calorimétriques associés à chacune de ces phases de déshydratation. On remarque que l'absorption d'énergie est différée par rapport à la perte de masse, ce qui traduit un transfert de matière plus rapide que le transfert de chaleur. La présence de signaux DSC négatifs témoigne de l'endothermicité du processus de déshydratation, ce qui confirme que la réaction peut être utilisée pour stocker de l'énergie. La deuxième étape de déshydratation, qui a lieu autour de 71°C, est la plus énergétique. L'artefact relevé aux environs de 100°C (pic fin à -3.2 mW.mg^{-1}) est sans doute associé à l'évaporation d'eau liquide simultanée à la perte des 5.7 molécules d' H_2O .

La première étape de déshydratation, intervenant à 22°C, est une réaction de stockage de chaleur au même titre que la seconde étape. Cependant, le fait que la transition de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ débute à une température si basse signifie que le stockage du sulfate de magnésium sous sa forme heptahydratée à une température avoisinant les 22°C peut occasionner une certaine perte de densité d'énergie, du fait

de la lente conversion de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. De ce fait, certaines précautions sont à prendre quant aux conditions de stockage du matériau entre la phase de charge et de décharge. Par ailleurs, la perte de la dernière molécule d'eau à haute température (261°C), rend l'énergie associée à cette transformation difficilement accessible. Tout bien considéré, il est probable que seule l'énergie liée à l'échange de 5 molécules d'eau soit exploitable dans la gamme $[25 ; 150^\circ\text{C}]$. Quoiqu'il en soit, les résultats de DSC montrent que la quantité de chaleur stockable au-delà de 200°C est très faible, ce qui est particulièrement avantageux pour l'application du stockage au bâtiment, impliquant un couplage à des capteurs solaires thermiques.

Cette étude d'ATG-DSC réalisée sur le sulfate de magnésium pur donne des résultats comparables aux travaux de l'institut néerlandais ECN, qui mettent également en évidence une déshydratation en 3 étapes (Van Essen et al., 2009). Si les deux premières étapes correspondent à des phénomènes endothermiques, la DSC met en exergue un phénomène exothermique à 275°C (Figure 3.8). Les données thermodynamiques de la déshydratation de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (cf partie 3.2.1.1. *Le sel : le sulfate de magnésium*, Tableau 3.2) indiquent pourtant la présence d'un phénomène endothermique, avec une dernière étape de déshydratation associée à une enthalpie positive. La diffraction aux rayons X a permis d'éclaircir ce phénomène : cette transition exothermique est le résultat d'un phénomène de recristallisation d'un précurseur amorphe de MgSO_4 .

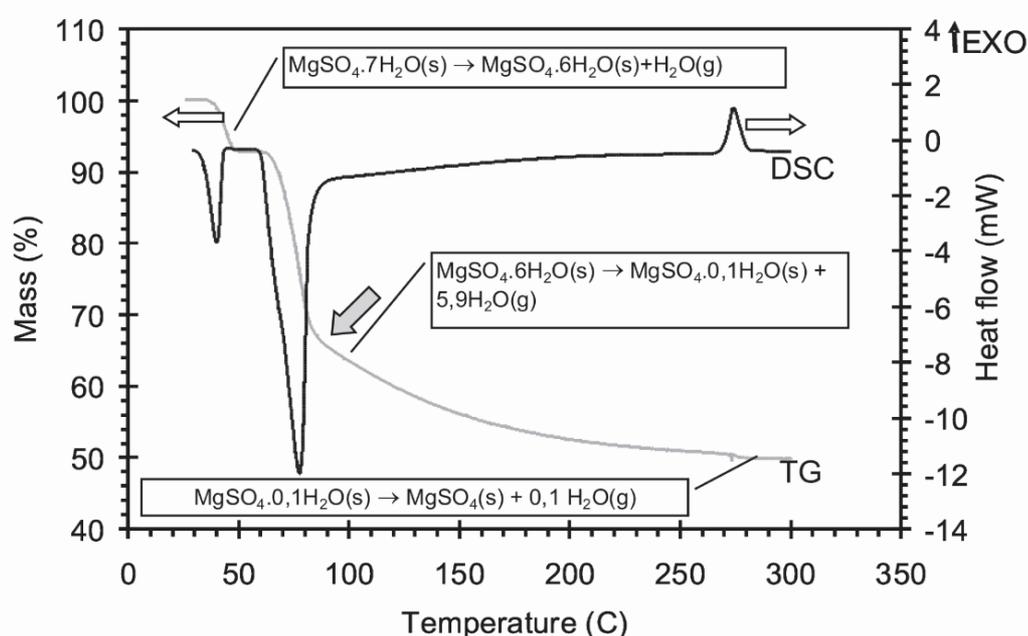


Figure 3.8 : Courbes d'ATG-DSC du sulfate de magnésium à $1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ (Van Essen et al., 2009)

Par ailleurs, des essais de thermogravimétrie à différentes vitesses de balayages ont été réalisés en vue d'apprécier l'influence de la vitesse de chauffe sur la déshydratation du sulfate de magnésium. L'augmentation de la vitesse de chauffe

engendre une multiplication du nombre d'étapes de déshydratation. Ainsi, d'autres hydrates intermédiaires non stœchiométriques sont formés et l'on observe un déplacement de la courbe vers les températures plus élevées (Figure 3.9 (a) et (b)).

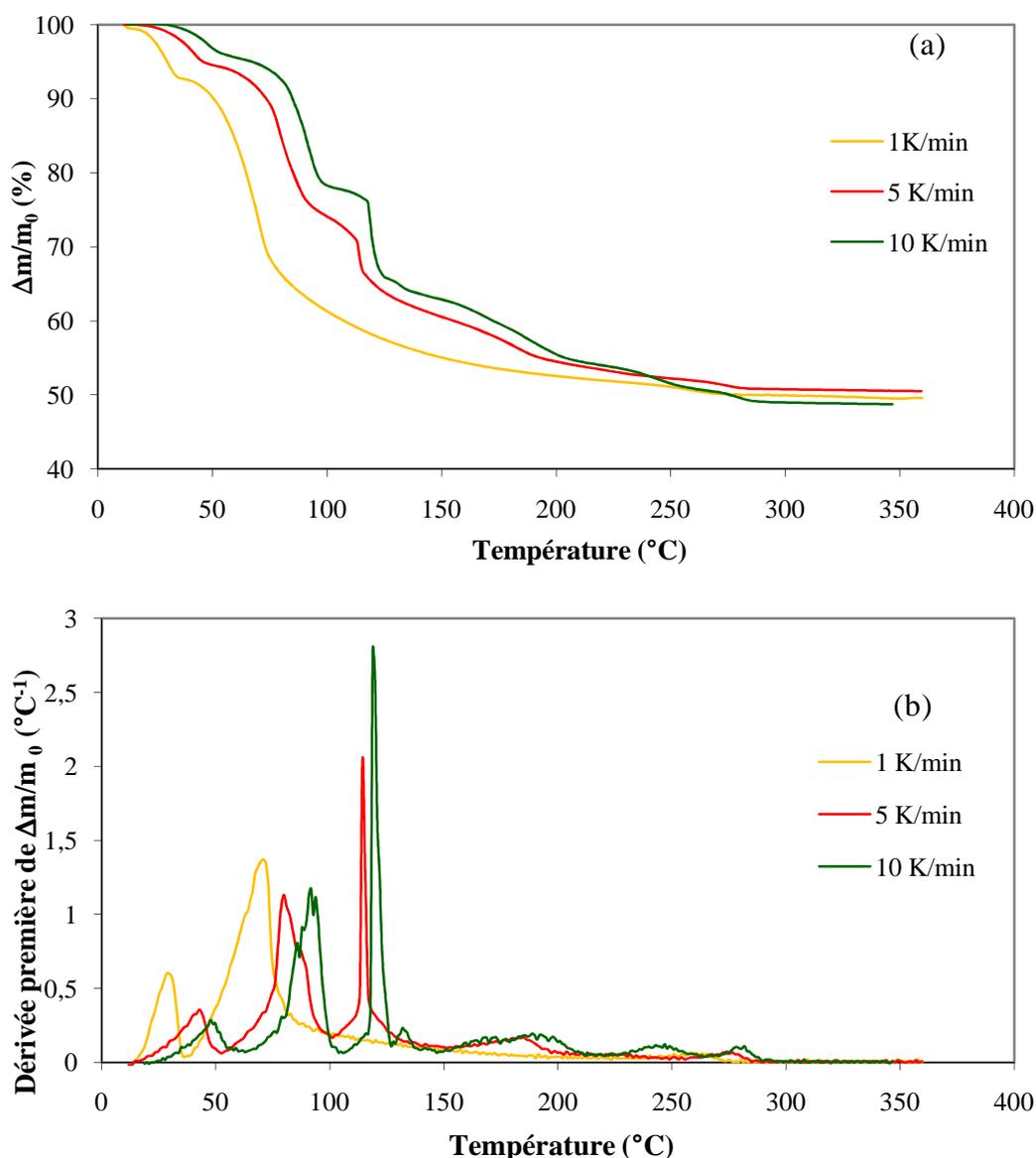


Figure 3.9 : Influence de la vitesse de balayage sur la déshydratation de MgSO₄ ; perte de masse au cours de l'ATG (a) et dérivée première (b)

c. La zéolithe et les composites zéolithe-MgSO₄

Si le sulfate de magnésium se déshydrate en plusieurs phases successives, le comportement de la zéolithe et des composites zéolithe-MgSO₄ à 10, 15 et 20% en masse de MgSO₄ est tout autre. Les profils de fraction d'eau désorbée de la zéolithe et des composites s'avèrent très proches. L'analyse thermogravimétrique de ces matériaux met en évidence une déshydratation selon un processus plus continu. Même à la vitesse de balayage très faible, aucune étape n'est aisément identifiable.

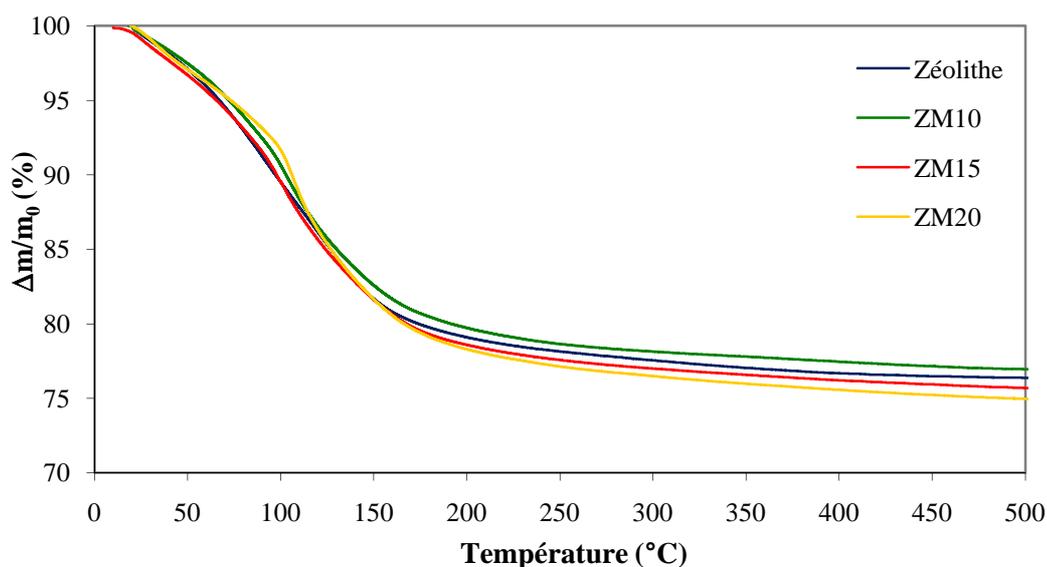


Figure 3.10 : Déshydratation de la zéolithe et de différents composites zéolithe-MgSO₄ – ATG à 1K.min⁻¹

Afin de simuler la déshydratation en conditions statiques, les échantillons de zéolithe et de composites zéolithe-MgSO₄ ont été soumis à un palier isotherme à 150°C. Cette température a été choisie en accord avec l'application du stockage de chaleur : à l'échelle du système, l'air chaud provenant de capteurs solaires thermiques à tubes sous vide permettra de recharger le système. Les résultats d'ATG avec palier isotherme (Figure 3.11) montrent qu'une proportion de 80% de la teneur en eau initiale des composites zeolite-MgSO₄ hydraté est perdue à $T \leq 150^\circ\text{C}$, après 2 heures. Bien que la déshydratation totale de la zéolithe ait lieu à plus de 200°C, une grande partie de la densité énergétique du matériau ZM peut être exploitée à 150°C. Dès lors, une température de déshydratation de l'ordre de 150°C est envisageable pour la recharge du stockage thermique par l'énergie solaire, sans perte rédhibitoire en termes de densité de stockage.

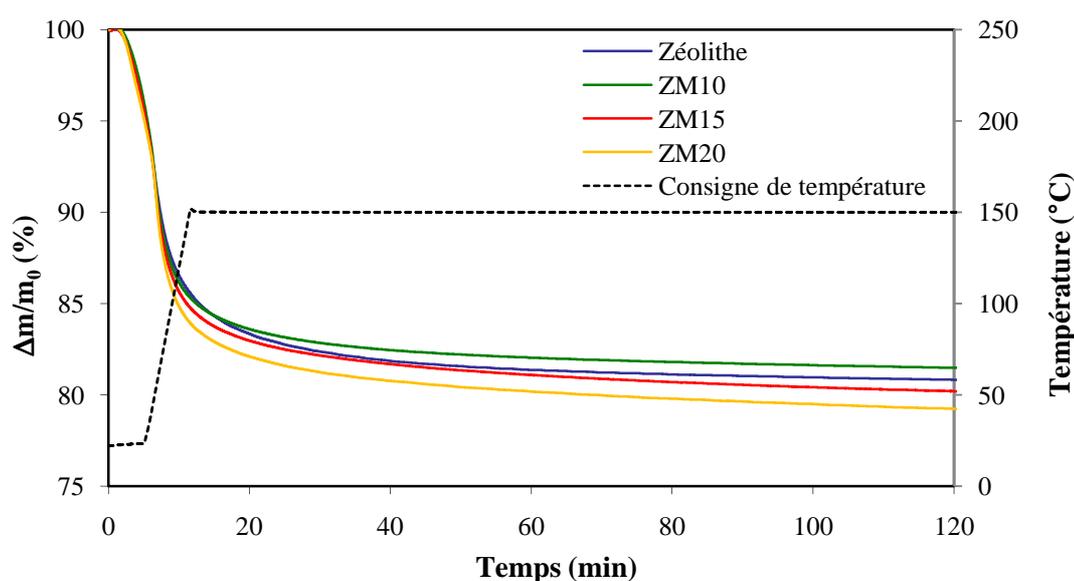


Figure 3.11 : Déshydratation de la zéolithe et de différents composites zéolithe-MgSO₄ avec palier isotherme à 150°C : ATG

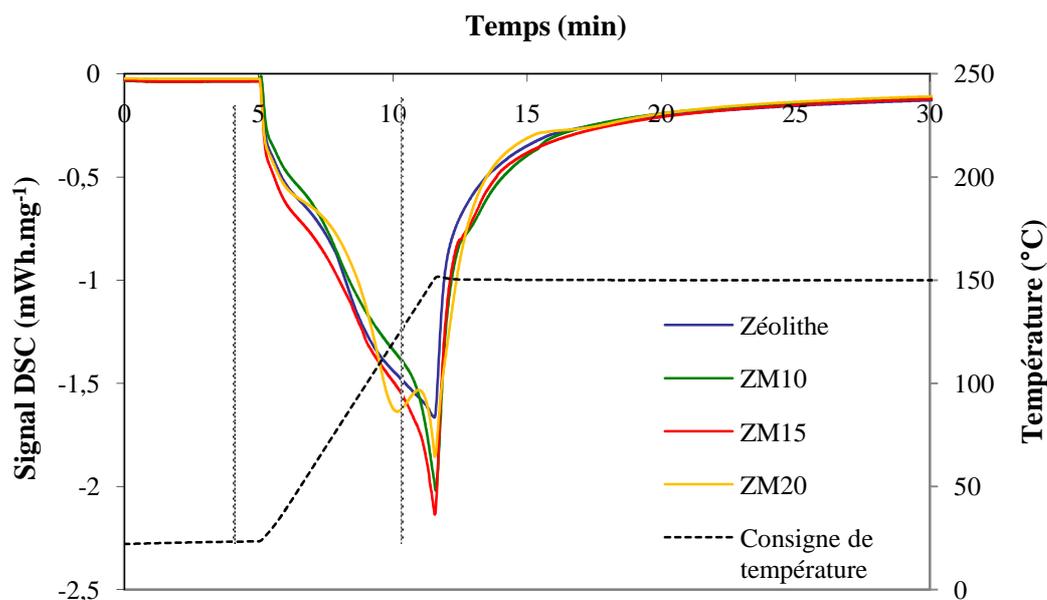


Figure 3.12 : Déshydratation de la zéolithe et de différents composites zéolithe-MgSO₄ avec palier isotherme à 150°C : DSC

Grâce aux essais de DSC avec palier isotherme à 150°C, les énergies associées au processus de désorption des différents matériaux ont pu être comparées (Figure 3.12). Le pic calorimétrique le plus énergétique est associé au composite zéolithe-15% MgSO₄, ce qui permet de penser que la fraction de 15% en masse de sulfate de magnésium dans la zéolithe serait proche de la teneur optimale en sel dans une matrice de zéolithe 13X.

La mise en œuvre des techniques d'ATG et de DSC a permis dans un premier temps d'étudier qualitativement les propriétés des matériaux au cours de la déshydratation. Une gamme de température acceptable pour l'application du matériau au stockage thermique a été identifiée. La température de 150°C apparaît comme un niveau satisfaisant, permettant une déshydratation quasi-totale du composite, tout en étant compatible avec l'usage de capteurs solaires thermiques. Avec un étalonnage spécifique, l'analyse thermique permet également de déterminer des propriétés physiques de manière quantitative. La DSC est notamment une technique particulièrement fiable pour la mesure de la capacité thermique des solides.

3.3.2.3. Mesures de capacité thermique par DSC

a. Protocole expérimental

La chaleur spécifique, également appelée capacité thermique ou chaleur massique, correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'1g de matériau de 1°C. Cette propriété du matériau se révèle indispensable lors de l'établissement du bilan de chaleur sur le lit de sorbant, car la chaleur spécifique du matériau est directement liée à la quantité de chaleur sensible emmagasinée par le solide (cf. chapitre 6, partie 6.3.3. *Bilans d'énergie*).

Les capacités thermiques à pression constante de la zéolithe, du sulfate de magnésium et du composite ZM15 sont déterminées selon la procédure préconisée

par la norme ISO 11357-4 (ISO, 2005). Pour chaque matériau, trois essais DSC sont réalisés successivement :

- un essai à blanc, avec deux creusets vides, l'un placé du côté référence, l'autre du coté échantillon ; cet essai permet d'établir la ligne de base
- un essai de calibration, avec côté référence, un creuset vide, et côté échantillon, un creuset contenant un matériau de capacité thermique connue ; le matériau étalon utilisé ici est le quartz
- le test sur l'échantillon proprement dit (préalablement séché à 200°C) avec un creuset vide en guise de référence, et un creuset contenant la pastille de quartz.

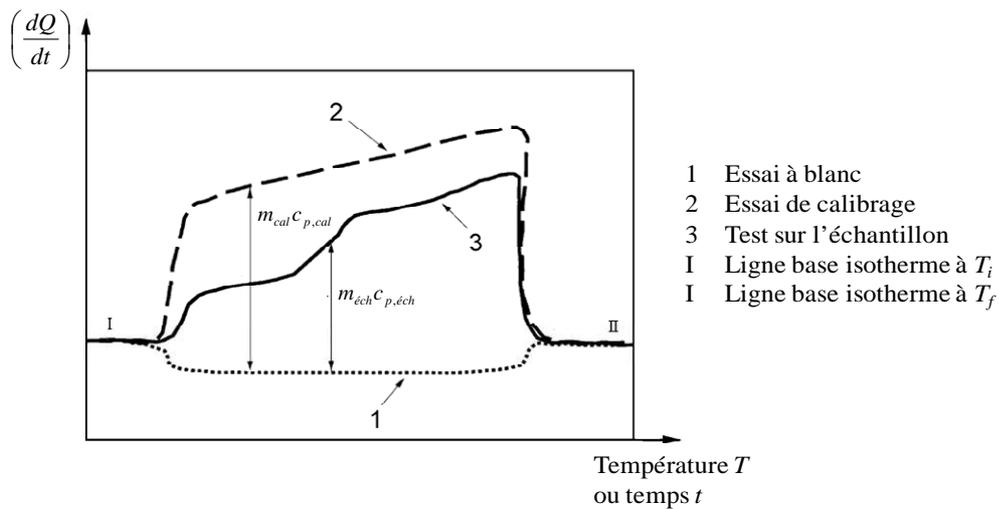


Figure 3.13 : Principe de mesure de capacité thermique par DSC (ISO, 2005)

Les trois ensembles [creuset+couvercle] utilisés doivent être strictement identiques : de même nature, de même forme, de même taille, et de masse égales à ± 0.1 mg près. La série de tests est effectuée sous un programme de température unique, présenté en Figure 3.14.

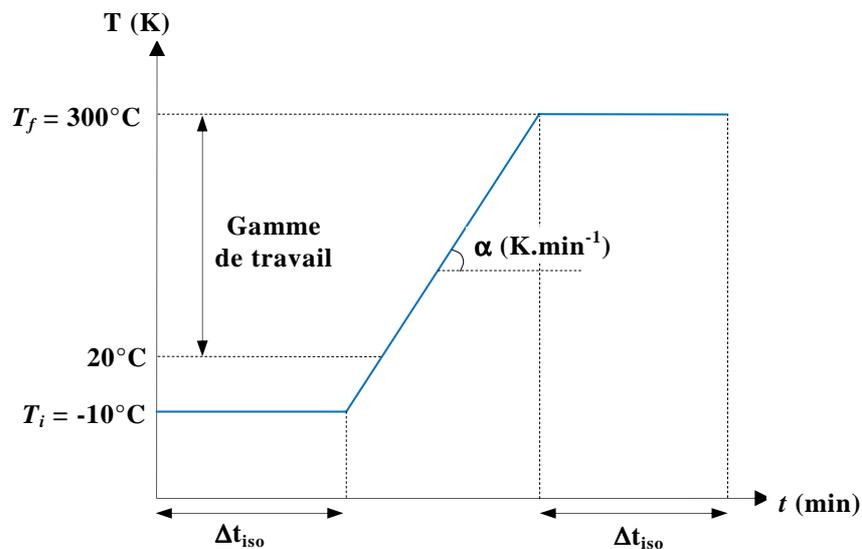


Figure 3.14 : Mesure de capacité thermique – Programme de température

Afin de garantir une bonne précision des mesures, les conditions opératoires sont choisies selon des critères précis :

- la température initiale T_i est inférieure d'au moins 30°C à la limite basse de la gamme de travail
- la vitesse de chauffe α est faible, inférieure à 10 K.min⁻¹
- la durée Δt_{iso} des segments isothermes à T_i et T_f est suffisamment longue pour obtenir une ligne de base stable ; celle-ci est fixée à 20 min.

La chaleur spécifique du matériau est calculée à partir des enregistrements des trois essais. La DSC repose sur une différence de chaleurs spécifiques. Dès lors, les relations suivantes peuvent s'établir :

$$m_{éch}c_{p,éch} \propto P_{éch} - P_{base} \quad (3.2)$$

$$m_{cal}c_{p,cal} \propto P_{cal} - P_{base} \quad (3.3)$$

où P est le flux thermique $\left(\frac{dQ}{dt}\right)$, $P_{éch}$ et P_{cal} les signaux DSC relevés respectivement sur l'échantillon et le matériau étalon, P_{base} le signal de la ligne de base, $m_{éch}$ et m_{cal} les masses respectives de l'échantillon et de l'étalon, et $c_{p,éch}$ et $c_{p,cal}$ les capacités thermiques respectives de l'échantillon et de l'étalon.

On en déduit la chaleur spécifique de l'échantillon :

$$\frac{m_{éch}c_{p,éch}}{m_{cal}c_{p,cal}} = \frac{P_{éch} - P_{base}}{P_{cal} - P_{base}}$$

$$\boxed{c_{p,éch} = c_{p,cal} \frac{m_{cal}}{m_{éch}} \left(\frac{P_{éch} - P_{base}}{P_{cal} - P_{base}} \right)} \quad (3.4)$$

b. Résultats des mesures

Dans le cas particulier du composite zéolithe-MgSO₄, particulièrement sensible à l'humidité, le programme de température de la Figure 3.14 a été appliqué deux fois, pour ainsi effectuer deux cycles consécutifs. Cette précaution a été prise afin de s'assurer de l'état anhydre du matériau. Les chaleurs massiques de la zéolithe, du sulfate de magnésium et du composite ZM15 mesurées par DSC dans l'intervalle [20 ; 300°C], sont représentées en Figure 3.15. Les valeurs de capacité thermique mesurées pour la zéolithe, variant de 0.27 à 1.15 kJ.kg⁻¹.K⁻¹ sont tout à fait conformes aux ordres de grandeurs fournis par le fabricant MERCK, qui indique une limite inférieure à 0.8 kJ.kg⁻¹.K⁻¹. La chaleur massique du sulfate de magnésium se situe quant à elle entre 0,43 et 1,12 kJ.kg⁻¹.K⁻¹.

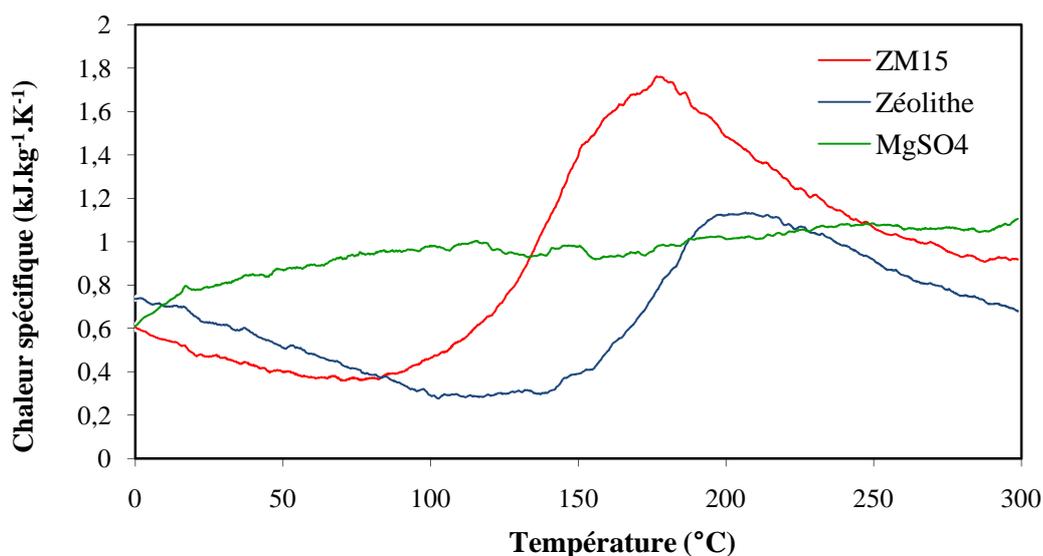


Figure 3.15 : Capacité thermique de la zéolithe, de ZM15 et de MgSO₄

En dépit du séchage préalable de la zéolithe et de ZM15, on observe une variation non négligeable de la capacité thermique pour ces deux matériaux, qui semble indiquer la présence d'une part d'eau résiduelle. Par la suite, la capacité thermique du composite permettra de déterminer la capacité thermique équivalente du milieu poreux dans le modèle du réacteur thermochimique (cf. chapitre 6, partie 6.2.2.2. *Capacité thermique équivalente*). Une valeur de $0,9 \text{ kJ.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a été choisie ; celle-ci correspond à un point où le composite est indubitablement dépourvu de toute trace d'eau.

3.3.3. Etude de l'équilibre de sorption isotherme

La matrice zéolithe constitue la grande majorité du composite zéolithe-MgSO₄. C'est pourquoi l'étude de l'équilibre de sorption entre la vapeur d'eau et ce matériau composite se basera sur la théorie de l'équilibre d'adsorption physique (ou physisorption). Les spécificités de la réaction chimique d'hydratation du sel seront recherchées a posteriori.

3.3.3.1. Notions de thermodynamique

a. Interactions à l'échelle moléculaire

L'adsorption physique est un phénomène spontané et exothermique, résultant des interactions entre les charges présentes à la surface d'un solide et les molécules adsorbables proche de l'interface. L'augmentation de la concentration en molécules dans cette région de l'espace conduit alors à la formation d'une phase bidimensionnelle, l'adsorbat. En phase adsorbée, les espèces chimiques gardent leurs caractéristiques propres, ce qui définit la physisorption. Ce type d'adsorption met en jeu des interactions dites *moléculaires*, par opposition aux interactions chimiques, qui donnent naissance à un nouveau composé chimique de surface. Deux

types d'interactions régissent le phénomène d'adsorption : les interactions de Van der Waals et les interactions électrostatiques.

Les **forces de Van der Waals**, ou forces de *dispersion-répulsion*, interviennent quelque soit la nature des molécules d'adsorbant et d'adsorbat. Lorsque deux molécules A et B se trouvent à une distance r_{AB} relativement grande, elles sont soumises à un potentiel d'attraction de la forme (Ruthven, 1984) :

$$\phi_D = -\frac{A_1}{r_{AB}^6} - \frac{A_2}{r_{AB}^8} - \frac{A_3}{r_{AB}^{10}} \quad (3.5)$$

où A_1 , A_2 , et A_3 sont des constantes. Le premier terme de l'expression, qui est toujours le terme prépondérant, est dû aux interactions dipolaires induites et permanentes. Les deuxième et troisième termes représentent respectivement les interactions dipôle induit – quadripôle induit et les interactions quadripôle induit – quadripôle induit.

A courte distance, les nuages électroniques des deux molécules A et B interagissent. L'énergie de répulsion, résultant de la taille finie des molécules, s'exprime généralement de manière semi-empirique :

$$\phi_R = \frac{B}{r_{AB}^{12}} \quad (3.6)$$

En négligeant les contributions d'ordre les plus élevés du potentiel d'attraction, la somme des potentiels d'attraction et de répulsion conduit à la l'expression de Lennard-Jones :

$$\phi = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.7)$$

Les constantes ε et σ décrivent respectivement la profondeur du puits d'énergie à son minimum (en eV), et la distance à laquelle les forces attractives et répulsives sont égales. Le potentiel de Lennard Jones est représenté graphiquement sur la Figure 3.16.

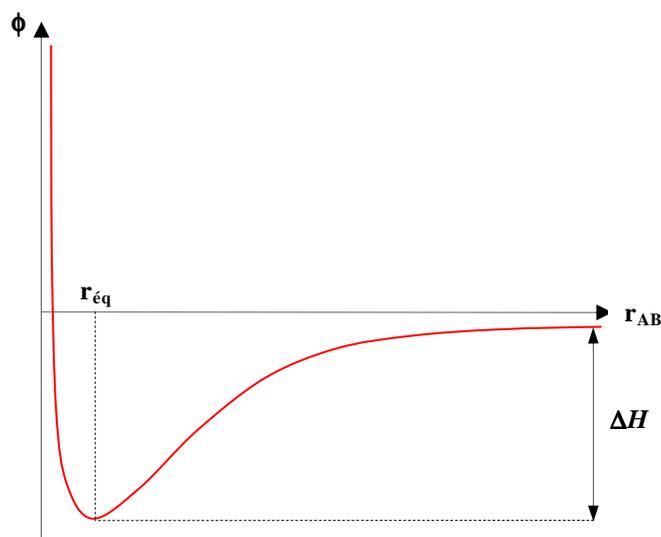


Figure 3.16 : Potentiel de Lennard-Jones

A courte distance, les forces de répulsion prédominent, d'où la décroissance du potentiel d'interaction. La distance d'équilibre entre les deux molécules r_{eq} correspond au minimum d'énergie. La région des potentiels négatifs correspond à des états liés. Lorsque la distance intermoléculaire augmente, le potentiel croît asymptotiquement vers zéro sous l'effet des forces attractives.

Si les forces de Van der Waals participent toujours au phénomène d'adsorption, la contribution des **forces électrostatiques** n'est significative que s'il existe un champ électrostatique fort à la surface de l'adsorbant. C'est le cas des adsorbants à structure ionique, notamment des zéolithes (Ruthven, 1984). Ainsi, des contributions énergétiques supplémentaires interviennent du fait de la polarisation ϕ_p , des interactions dipolaires ϕ_μ , et des interactions quadripolaires ϕ_Q :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_p = -\frac{1}{2}\alpha E^2 \\ \phi_\mu = -\mu E \\ \phi_Q = \frac{1}{2}Q \frac{\partial E}{\partial r} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (3.8) \\ (3.9) \\ (3.10) \end{array}$$

où E est le champ électrique, α la polarisabilité, μ le moment dipolaire et Q le moment quadripolaire.

Au final, pour un adsorbant ionique, le potentiel est donné par la somme des termes de dispersion ϕ_D , de répulsion ϕ_R , de polarisation ϕ_p , d'interactions dipolaires ϕ_μ , et d'interactions quadripolaires ϕ_Q . S'ajoutent éventuellement à cette somme la contribution des interactions sorbat/sorbat ϕ_s . Lors de l'adsorption de petites molécules polaires telles que H_2O ou NH_3 sur des zéolithes, les forces électrostatiques peuvent être très intenses, ce qui engendre des chaleurs d'adsorption particulièrement élevées, de l'ordre de grandeur des chaleurs de chimisorption de ($100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

b. Variance de l'équilibre d'adsorption

Dans les zéolithes, les molécules s'adsorbent d'abord sur les parois des micropores, avant de s'accumuler dans le volume du cœur des cavités ou canaux (Thibault-Starzyk, 2004). Le terme de remplissage en volume est préférable à celui de recouvrement de surface. Cependant, de nombreuses études reposent sur la notion surfacique de l'adsorption. En dépit du caractère volumique de l'adsorption dans les zéolithes, une *surface spécifique équivalente* peut être définie, ce qui permet de transposer aisément les théories de l'adsorption surfacique.

D'un point de vue thermodynamique, la zéolithe est assimilée à une phase à deux constituants, d'une part le squelette zéolitique, d'autre part les molécules adsorbées. Ainsi, l'équilibre du système zéolithe / gaz se traduit par l'équation :



L'équilibre d'adsorption possède donc trois degrés de liberté, il est dit *divariant*. Puisque l'équilibre entre un constituant adsorbable et un matériau adsorbant est complètement déterminé par le triplet [pression, température, quantité adsorbée], l'équilibre d'adsorption peut être étudié de trois manières :

- en conditions *isobares* (pression constante), où la quantité adsorbée est étudiée en fonction de la température
- en conditions *isothermes* (température constante), où la quantité adsorbée est étudiée en fonction de la pression
- en conditions *isostériques* (quantité adsorbée constante), où la pression est suivie en fonction de la température.

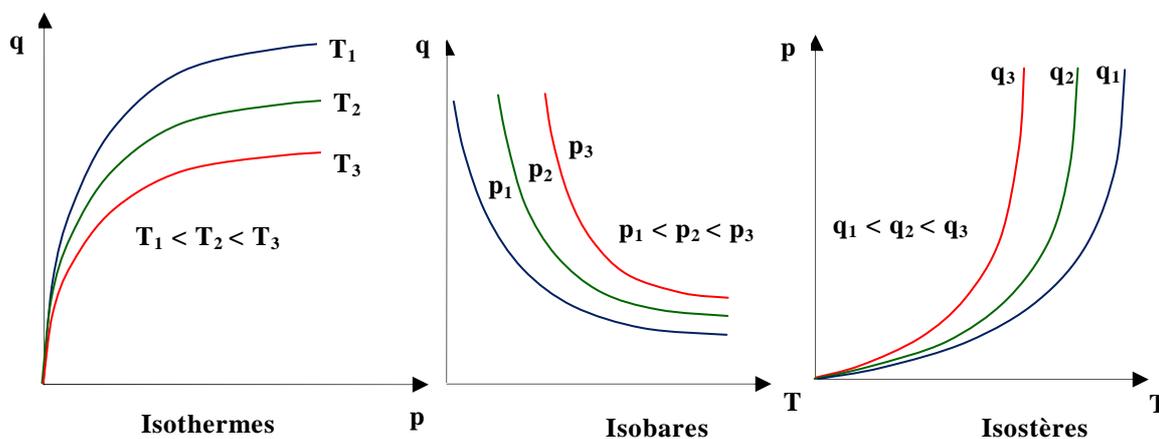


Figure 3.17 : Allure générale des isothermes, isobares et isostères d'adsorption

Les matériaux d'adsorption sont largement utilisés dans les procédés de séparation des gaz, impliquant des colonnes d'adsorption sous conditions isothermes. De ce fait, les travaux les plus répandus concernent ce type d'équilibres d'adsorption.

3.3.3.2. Classification des isothermes d'adsorption

a. Classification de Brunauer

L'isotherme d'adsorption correspond à la loi de variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la pression d'espèce adsorbable en phase fluide à température constante. En règle générale, trois domaines peuvent être distingués sur les isothermes (Figure 3.18).

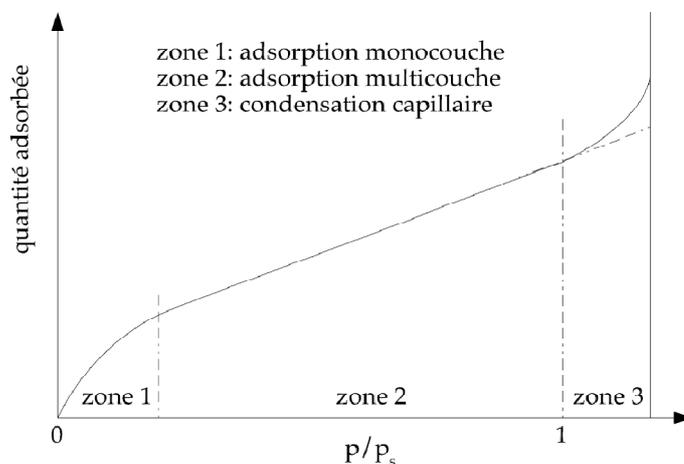
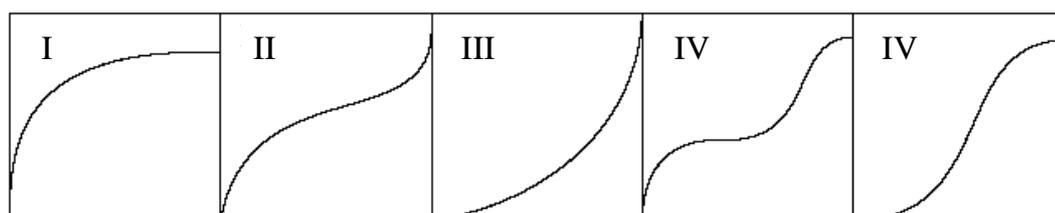


Figure 3.18 : Interprétation des différentes zones des isothermes d'adsorption

Chaque domaine est associé à un mode de fixation particulier de l'espèce adsorbée sur le matériau. Dans la région des faibles pressions (zone 1), les molécules s'adsorbent progressivement jusqu'à formation d'une monocouche recouvrant la totalité de la surface des pores de l'adsorbant. Lorsque cette monocouche est saturée, il y a transition vers la phase suivante (zone 2), où l'isotherme est linéaire : les molécules s'adsorbent sur la première couche d'adsorbat. Chez certains matériaux à pores de grande dimension, de diamètre bien supérieur à 2 nm, l'adsorption multicouche peut conduire jusqu'à la condensation capillaire (zone 3).

L'interprétation des isothermes d'adsorption a été formalisée grâce aux travaux de Brunauer, par le biais d'une classification (Brunauer et al., 1938, Brunauer et al., 1940), puis reprise de manière plus précise par l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, 1985). Les isothermes de sorption sont réparties en cinq grandes catégories, représentées en Figure 3.19 (Ruthven, 1984) :

- Les isothermes de type I caractérisent une adsorption mono-couche dans un adsorbant microporeux (pores de diamètre inférieur à 2 nm). La taille des pores est ainsi du même ordre de grandeur que la taille des molécules d'adsorbat. Une mono-couche d'adsorbat suffit à saturer les micropores.
- Les isothermes de type II correspondent à une adsorption multicouche dans les adsorbants à large distribution de tailles de pores. Dans de tels systèmes, le remplissage des pores suit une progression continue, de l'adsorption monocouche à l'adsorption multicouche, puis à la condensation capillaire.
- Les isothermes de type III correspondent également à une adsorption multicouche, mais les interactions entre adsorbats prédominent ; les interactions adsorbant / adsorbat sont moins fortes.
- Les isothermes de type IV décrivent les systèmes avec formation de deux couches d'adsorbats, soit sur une surface plane, soit sur les parois de pores de diamètre élevé par rapport au diamètre moléculaire.
- Les isothermes de type V représentent des systèmes analogues à ceux de type I, mais où les forces d'attraction entre adsorbats sont plus fortes.



p : pression partielle d'adsorbat en phase fluide, p_s : pression partielle d'adsorbat à saturation

Figure 3.19 : Classification de Brunauer des isothermes d'adsorption

La forme la plus triviale de l'isotherme de sorption est représentée par la loi de Henry, qui établit une relation linéaire entre la quantité adsorbée et la concentration (ou pression) en phase fluide dans une solution infiniment diluée. Toutes les isothermes d'adsorption satisfont à cette loi pour des pressions très faibles ; le début de l'isotherme peut être donc assimilé à une droite. Un grand nombre de modèles complexes ont été développés pour tenter de décrire les isothermes d'adsorption dans leur intégralité (Tableau 3.7).

Auteur	Modèle (n° d'équation)	Paramètres	Domaine de validité
Henry	$q = C p$ (3.12)	C : constante de Henry	Isotherme linéaire, uniquement valable à p très faible
Langmuir	$q = q_m \frac{C p}{1 + C p}$ (3.13)	q_m : quantité adsorbée à la saturation de la monocouche C : constante de Langmuir	Adsorption monocouche Isotherme type I
Langmuir – Freundlich	$q = q_m \frac{C p^n}{1 + C p^n}$ (3.14)	q_m : quantité adsorbée à la saturation de la monocouche C : constante de Langmuir n : constante caractéristique des interactions adsorbat/adsorbant	Adsorption monocouche Isotherme type I
Bruanuer Emmett Teller (BET)	$q = q_m C \left(\frac{p}{1-p} \right) \left(\frac{1-(n+1)p^n + n p^{n+1}}{1+(C-1)p - C p^{n+1}} \right)$ (3.15)	q_m : quantité adsorbée à la saturation de la monocouche C : constante BET n : nombre de couches d'adsorbat	Adsorption multicouche Isotherme type II ou III
Guggenheim Anderson Boer (GAB)	$q = q_m \frac{CKp}{(1-Kp)(1+Kp(C-1))}$ (3.16) $C = C_0 \exp\left(\frac{H_l - H_m}{RT}\right)$ $K = K_0 \exp\left(\frac{H_l - H_q}{RT}\right)$	q_m : quantité adsorbée à la saturation de la monocouche C, K : constantes de GAB H_q : chaleur de condensation de l'espèce adsorbable H_m : chaleur de sorption de la première couche H_q : chaleur de sorption totale des multicouches	Adsorption multicouche Isotherme type II ou III
Dubinin – Astakhov	$q = q_m \exp\left(-C \left(\frac{\varepsilon_p}{\beta}\right)^m\right)$ (3.17) $\varepsilon_p = RT \ln p$	q_m : quantité maximale adsorbable ε_p : potentiel de Polanyi C : constante de Dubinin-Astakhov β : paramètre de normalisation m : paramètre lié à la distribution de taille de pores	Adsorption monocouche Isotherme type I

Tableau 3.7 : Quelques modèles d'isothermes d'adsorption (suite)

La loi de Langmuir est l'un des modèles les plus répandus. Ce modèle permet une bonne corrélation des isothermes de type I. L'adsorption s'effectue en monocouche, sans interactions entre les molécules d'adsorbat, sur des sites d'adsorption énergétiquement équivalents, accueillant chacun une seule molécule.

Le modèle de Langmuir est à l'origine d'un modèle plus approprié aux isothermes de type II ou III, le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) (Brunauer et al., 1938). Les hypothèses adoptées sont semblables à celle de Langmuir, à ceci près que les molécules peuvent s'adsorber sur un site déjà occupé : la théorie BET est basée sur une adsorption en plusieurs couches, chacune des couches obéissant à la loi de Langmuir. Son domaine de validité a été étendu à toute la gamme de pressions par le modèle de Guggenheim, Anderson et Boer (GAB). Dans le modèle de GAB, un paramètre supplémentaire K est pris en considération : il traduit la différence entre l'état d'une molécule adsorbée appartenant à une couche supérieure à la première couche d'adsorbat, et l'état de cette molécule en phase fluide (Kamalyan, 2010).

Une autre approche consiste à considérer l'adsorption comme un phénomène de remplissage du volume des pores, plutôt qu'une superposition de couches d'adsorbats. Cette hypothèse est la base de la théorie de Polanyi, sur laquelle est fondée le modèle de Dubinin-Astakhov (Yang, 1997). Selon cette théorie, les interactions adsorbat / adsorbant sont déterminées par un champ de potentiel $\varepsilon_p = RT \ln p$, ce qui rend les sites d'adsorption non équivalents au point de vue énergétique. Ainsi, le volume d'adsorbat V est défini par la relation :

$$V = V_0 \exp\left(-k \left(\frac{\varepsilon_p}{\beta}\right)^m\right) \quad (3.18)$$

où V_0 est le volume maximal adsorbable. Les fractions massiques adsorbées q sont alors calculées en utilisant la densité du liquide pour les molécules adsorbées.

Dans le cadre d'études expérimentales de l'équilibre de sorption, la complexité de la forme des isothermes conduit généralement à modéliser la courbe par parties. Par exemple, dans le cas d'une isotherme de type II, les modèles de Langmuir ou de Langmuir-Freundlich sont souvent adaptés à la description des isothermes dans la région des basses pressions. Un modèle de type BET peut ensuite être appliqué à plus haute pression, notamment dans la région de condensation capillaire. Ce type de modélisation par parties sera utilisé dans le chapitre 6, *Modélisation du réacteur de stockage thermo-chimique et validation expérimentale*.

b. Les isothermes d'adsorption des systèmes zéolithe/H₂O

L'allure de l'isotherme d'adsorption est étroitement liée à la porosité et à la nature des interactions adsorbat / adsorbant. De ce fait, le type des isothermes d'adsorption des systèmes zéolithes / vapeur d'eau varie naturellement selon la nature de l'adsorbat et le type de zéolithe. Par exemple, la courbe d'équilibre de l'adsorption d'un gaz rare sur une zéolithe Y présente généralement un point d'inflexion, caractéristique d'une de type V, tandis que les couples vapeur d'eau / zéolithes correspondent à des isothermes de type I, caractéristiques des phénomènes

d'adsorption monocouche, ou de type II, traduisant une adsorption multicouche. Pour illustration, les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau à 40 et 90°C sur différents matériaux, dont la zéolithe 13X, une zéolithe de type A (Na5A) et une zéolithe de type Y (UOP SC Y 1/16) sont représentés sur les graphiques suivants (Hadorn, 2005).

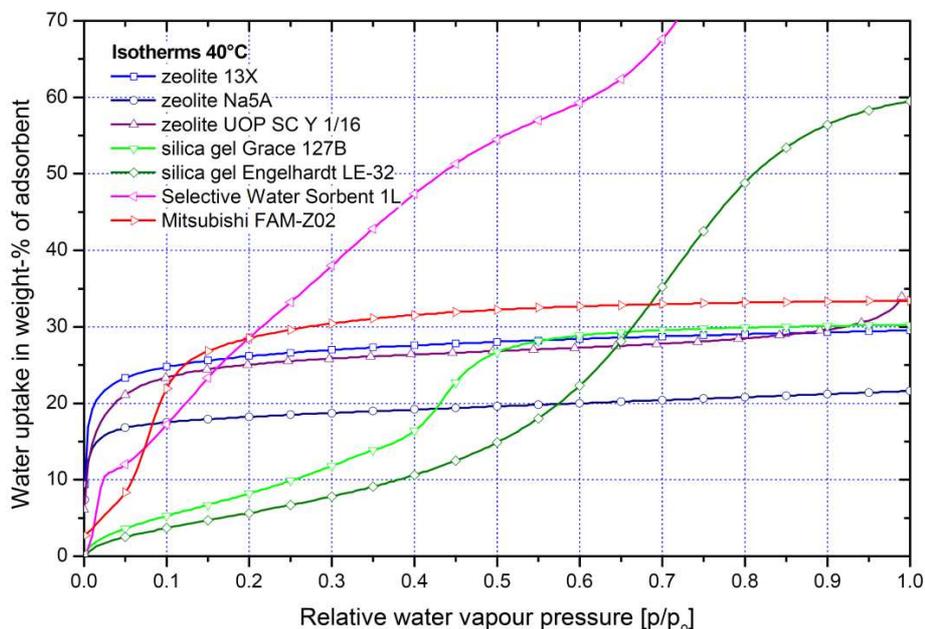


Figure 3.20 : Isothermes d'adsorption de H₂O à 40°C sur quelques matériaux

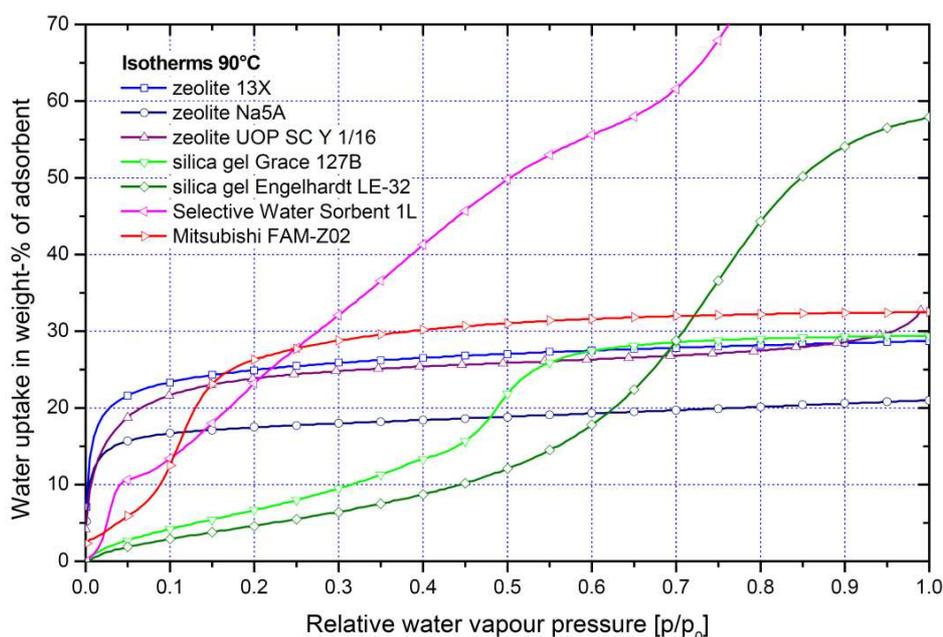


Figure 3.21 : Isothermes d'adsorption de H₂O à 90°C sur quelques matériaux

La comparaison des isothermes à 40 et 90°C révèle des différences infimes, ce qui signifie que la température influence peu sur la fraction d'eau sorbée à l'équilibre par ce type de matériau. Chez la zéolithe de type Y, la large distribution de la taille des pores permet une adsorption multicouche avec un léger phénomène de condensation

capillaire aux pressions élevées. En revanche, la microporosité de la zéolithe 13X et de la zéolithe A, où les interactions adsorbat / adsorbant prédominent, ne permet qu'une adsorption monocouche des molécules d'eau.

3.3.3.3. Métrologie de l'isotherme de sorption

De nombreuses méthodes ont été mises en œuvre pour déterminer les isothermes de sorption des matériaux. Elles peuvent se répartir en deux grandes familles (IUPAC, 1985):

- les *méthodes gravimétriques*, qui consistent à suivre l'augmentation de la masse de l'échantillon au cours de la sorption
- les *méthodes volumétriques*, qui mesurent la quantité de gaz disparue de la phase gazeuse.

En pratique, ces deux types de mesure peuvent être appliqués en conditions statiques ou dynamiques. Technique la plus ancienne, la *méthode des sels* est une méthode gravimétrique statique, où l'échantillon est placé dans une enceinte isotherme et à humidité contrôlée, grâce à la présence d'une solution saline saturée. Ce procédé, particulièrement laborieux, requiert l'utilisation d'autant de sels différents (ou de concentrations différentes) que de points désirés. De plus, si cette méthode est adaptée aux mesures à température ambiante, sa réalisation est peu envisageable à basse ou haute température. Dans ces conditions, le contrôle et la mesure de la température du matériau est en effet très délicat.

Le développement récent des méthodes dynamiques a permis d'améliorer la précision et la rapidité des mesures d'isothermes de sorption. Ce type de méthode repose sur l'admission d'une l'espèce sorbable gazeuse soit de manière continue, à une vitesse très lente, grâce à un capillaire, soit de manière discontinue sous formes de doses successives, par l'intermédiaire d'une vanne. En l'occurrence, les isothermes de sorption de la zéolithe, du sulfate de magnésium et du composite ZM15 ont été déterminées par une méthode volumétrique discontinue.

3.3.3.4. Isothermes expérimentales de la zéolithe et du composite ZM15

Les séries de mesures ont été effectuées sur deux types d'appareillage : un analyseur de sorption volumétrique commercial, le BELSORP Aqua 3, et un analyseur de sorption mis au point par l'équipe de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON).

a. Analyseur de sorption Belsorp

Une première étude exploratoire a été réalisée sur la zéolithe et le matériau composite ZM15 à l'aide de l'analyseur de sorption volumétrique Belsorp. La forme du récipient de volume étant trop étroite pour accueillir les billes de zéolithe ou de ZM15, les matériaux ont préalablement broyés et réduits en poudre. Avant chaque essai de sorption, les échantillons testés, de 600 à 700 mg, ont subi un séchage sous vide durant deux heures, suivi d'un balayage sous gaz neutre (argon). Les essais de

sorption de vapeur d'eau sur les deux matériaux ont alors été effectués en conditions isothermes à 25°C, sous azote. Les courbes d'équilibres de la zéolithe et du composite ZM15 avec la vapeur d'eau s'apparentent à des isothermes de type II (Figure 3.22).

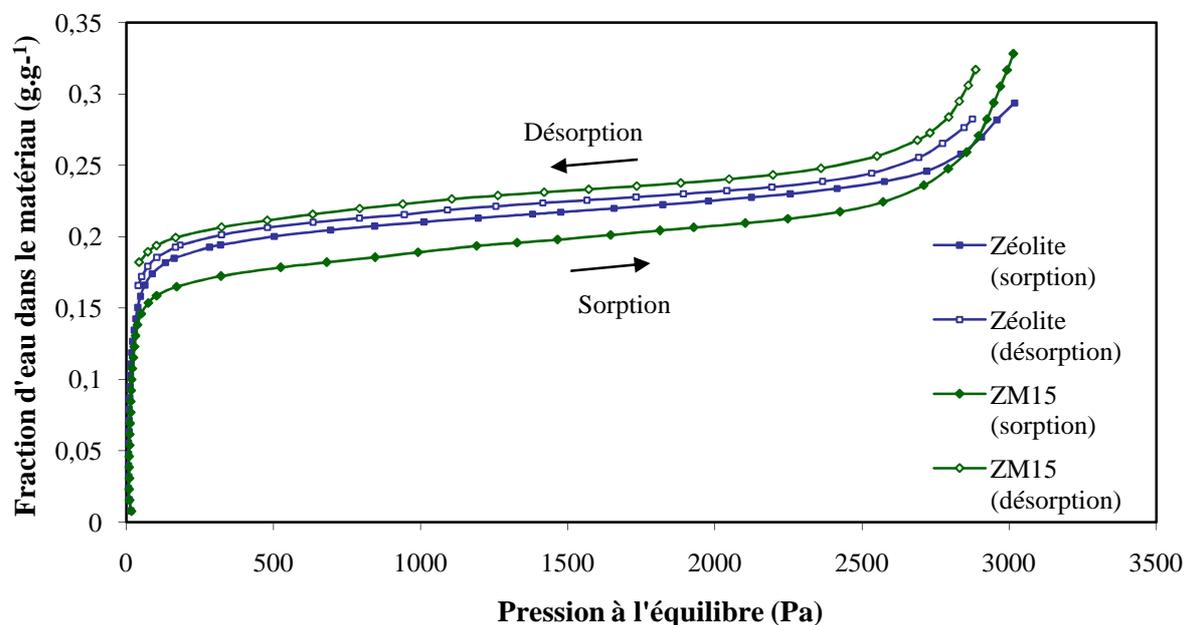


Figure 3.22 : Isothermes de sorption et de désorption à 25°C de la zéolithe et de ZM15 – Analyseur Belsorp

Le remplissage des pores s'effectue de manière continue de l'adsorption monocouche à l'adsorption multicouche, jusqu'à la condensation capillaire, témoignant de la présence d'une large distribution de taille de pores. Le broyage des billes, en créant des grains de taille irrégulière, est sans doute à l'origine de ce phénomène. A saturation, la teneur en eau à l'équilibre est supérieure dans le composite zéolithe-15% MgSO_4 : elle s'élève à 0.35 g.g^{-1} de ZM15 et 0.29 g.g^{-1} de zéolithe. Quoique notable, cette différence dans le domaine de condensation capillaire n'exprime que la différence de porosité entre la zéolithe et ZM15. Dans cette zone de pression de vapeur, les molécules d'eau se fixent sur la première couche d'adsorbat.

Le cycle de sorption / désorption de vapeur d'eau sur le matériau ZM15 est associé à une hystérésis plus large que sur la zéolithe. Ainsi, l'imprégnation de la zéolithe par le sulfate de magnésium induit une légère part d'irréversibilité. Mais ce phénomène signifie également que les molécules d'eau plus fortement liées au matériau composite qu'à la zéolithe, d'où une sorption plus énergétique, et une densité de stockage accrue.

Cette première série d'isothermes mesurées à l'aide de l'analyseur Belsorp a permis d'étudier les cycles de sorption / désorption de la zéolithe et du composite ZM15. Aussi intéressants que soient les résultats, la principale lacune réside dans la forme des échantillons, qui diffère de celle de l'application finale du matériau au sein du système. Initialement constitués de billes de diamètres de 2mm, les échantillons ont dû être broyés. L'étude des isothermes de sorption a donc été complétée par d'autres essais sur un analyseur de sorption spécifique.

b. Analyseur de sorption couplé à un calorimètre

Le banc de mesure développé par l'IRCELYON, spécifiquement conçu pour l'analyse de matériaux de sorption, repose sur le couplage d'une rampe volumétrique à un microcalorimètre à flux de type Tian-Calvet (Thibault-Starzyk, 2004). Ce montage, représenté en Figure 3.23, permet la mesure simultanée de la fraction d'eau sorbée à l'équilibre et des chaleurs de sorption (cf. partie 3.3.4. *Mesure des chaleurs de sorption par microcalorimétrie*). Un volume infinitésimal de vapeur d'eau est injecté dans la cellule de mesure à température et pression fixées. L'état d'équilibre est atteint lorsque la pression dans l'enceinte ne varie plus ; elle est constante, égale à p_{eq} . L'équilibre est alors déplacé par injection d'un incrément supplémentaire de vapeur d'eau. L'évaluation des volumes de gaz sorbé est effectuée dans une enceinte de volume constant, reliée à un groupe de pompage permettant d'obtenir des pressions résiduelles de l'ordre de 10^{-4} Pa.

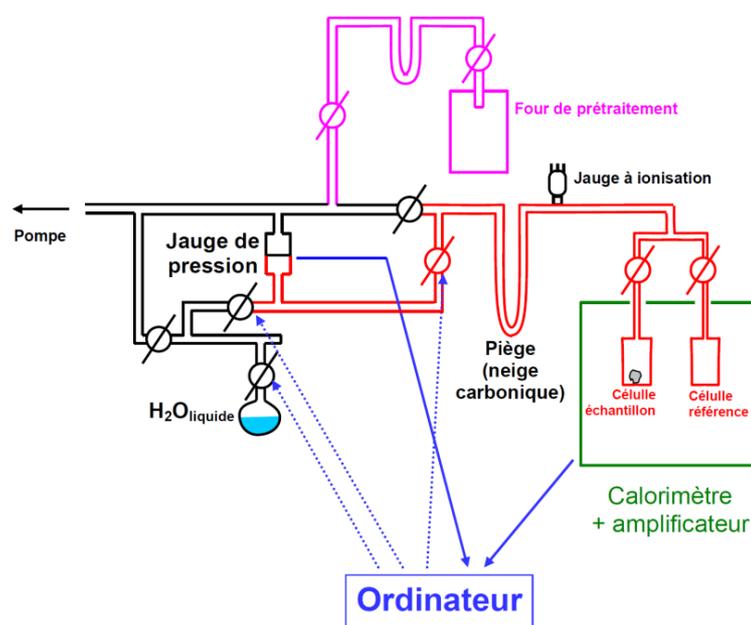


Figure 3.23 : Principe de l'analyseur de sorption volumétrique

La sorption de vapeur d'eau est réalisée à 30 et 60°C sur 100 mg de matériau ZM15 sous forme de billes. L'échantillon a subi au préalable le traitement suivant :

- trois cycles sorption / désorption sont réalisés dans un réacteur contenant 200 g de matériau (système décrit dans le chapitre 4, partie 4.2. *Expérimentation à petite échelle*) ; une étuve à 150°C a été utilisée pour la phase de désorption
- juste avant la mesure de l'isotherme, on procède à un dernier séchage sous vide à 150°C, sur une rampe volumétrique annexe.

L'allure de l'isotherme expérimentale à 30°C, avec un phénomène de condensation capillaire assez limité, est typique de l'adsorption sur un matériau microporeux, selon le type I dans la classification de Brunauer. La quantité d'eau sorbée à l'équilibre est représentée par une courbe concave, qui tend vers la valeur finie de 0.15 g.g⁻¹, lorsque la pression tend vers la pression de vapeur saturante (Figure 3.24). A l'inverse, au vu de la forme convexe de l'isotherme à 60°C dans le domaine

des fortes pressions partielles, le phénomène de condensation capillaire semble bien plus important à cette température.

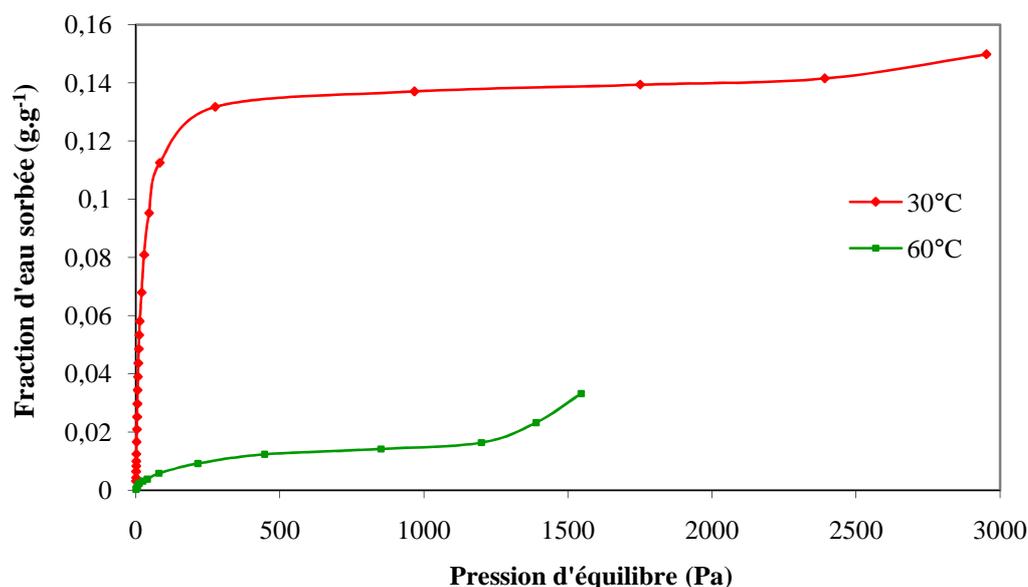


Figure 3.24 : Isotherme de sorption à 30°C de ZM15 – Analyseur de l'IRCELYON

Contrairement aux mesures effectuées sur les billes broyées, le phénomène de condensation capillaire au cours de la sorption à 30°C sur les billes de ZM15 est quasiment inexistant. L'allure de la courbe d'équilibre est comparable aux isothermes des systèmes zéolithe 13X / H₂O, de type I (cf. ce chapitre, partie *b. Les isothermes d'adsorption des systèmes zéolithe/H₂O*). A cette température, l'équilibre de sorption de la vapeur d'eau sur le composite zéolithe-MgSO₄ présente ainsi de grandes similitudes avec l'adsorption physique.

La capacité de sorption du composite à 60°C est manifestement très faible. Par conséquent, dans le système de stockage thermo-chimique, l'opérateur aura tout intérêt à limiter la hausse de température du matériau au cours de la décharge. Ce contrôle pourra notamment être réalisé en intégrant un échangeur thermique au sein du lit de sorbant, permettant la récupération de l'énergie au cours du processus de libération de chaleur (cf. chapitre 6, partie 6.5.4. *Perspective : le réacteur thermo-chimique amélioré*).

Les mesures à 30°C montrent que la fraction d'eau sorbée par ZM15 à saturation est inférieure aux valeurs relevées lors de la première série d'essais réalisée sur l'analyseur Belsorp, de l'ordre de 0,35 g.g⁻¹. L'interprétation de ce constat est quelque peu délicate : les deux études diffèrent non seulement par la forme du matériau, mais également par la nature des conditions expérimentales : les mesures effectuées sur le banc de l'IRCE sont réalisées sous vide à 25°C, alors que les essais réalisés dans l'analyseur Belsorp sont réalisés sous azote à 30°C. On peut toutefois penser que cette capacité de sorption réduite observée lors de la seconde série d'essais est due à la fraction d'eau irréversiblement fixée dans le matériau au cours des 3 cycles sorption/désorption précédents.

A l'issue de la sorption, le gaz présent dans la cellule est intégralement pompé. De ce fait, le type d'essai réalisé à l'IRCE ne permet pas de suivre l'équilibre de

désorption. La part d'eau fortement liée au matériau peut être cependant déterminée en effectuant un essai de ré-adsorption après le pompage. Pour le composite ZM15, cette part s'élève à 52.5% à 30°C, ce qui signifie que plus de la moitié de l'eau sorbée par le matériau composite ne peut être évacuée par un simple pompage. L'énergie requise pour la désorption complète doit être fournie sous forme de chaleur ; c'est le principe même du stockage de chaleur. Cette caractéristique confère au matériau une grande densité énergétique.

Outre la quantité sorbée à l'équilibre en condition isotherme, la microcalorimétrie permet la mesure simultanée de multiples grandeurs physiques. Dans le cas présent, cette technique a été appliquée à la détermination des chaleurs de sorption.

3.3.4. Mesure des chaleurs de sorption par microcalorimétrie

3.3.4.1. Appareillage

Afin de mesurer la chaleur de sorption avec précision, des doses de gaz très petites (inférieures à $10 \mu\text{mol.g}^{-1}$) doivent être admises dans la cellule. La chaleur résultante est donc aussi très faible, d'où le recours à des calorimètres à haute sensibilité. Les appareils les plus utilisés en microcalorimétrie d'adsorption sont les calorimètres à flux de chaleur type *Tian-Calvet* (Thibault-Starzyk, 2004).

Ce type de calorimètre est composé de deux enceintes cylindriques imbriquées : une enceinte interne, siège de la sorption, située dans une seconde enceinte maintenue à température constante, le *bloc calorimétrique* (Figure 3.25). Ces deux enceintes sont reliées par un très grand nombre de thermocouples connectés en série, qui garantissent un bon contact thermique. Lorsque l'adsorption a lieu dans la cellule expérimentale, la chaleur dégagée est rapidement transmise au bloc calorimétrique via le réseau de thermocouples. Grâce à la grande taille et à la conductivité thermique élevée du bloc calorimétrique, la température de la cellule interne n'est pas affectée par ce transfert de chaleur. Dès lors, l'adsorption a lieu en conditions quasi-isothermes.

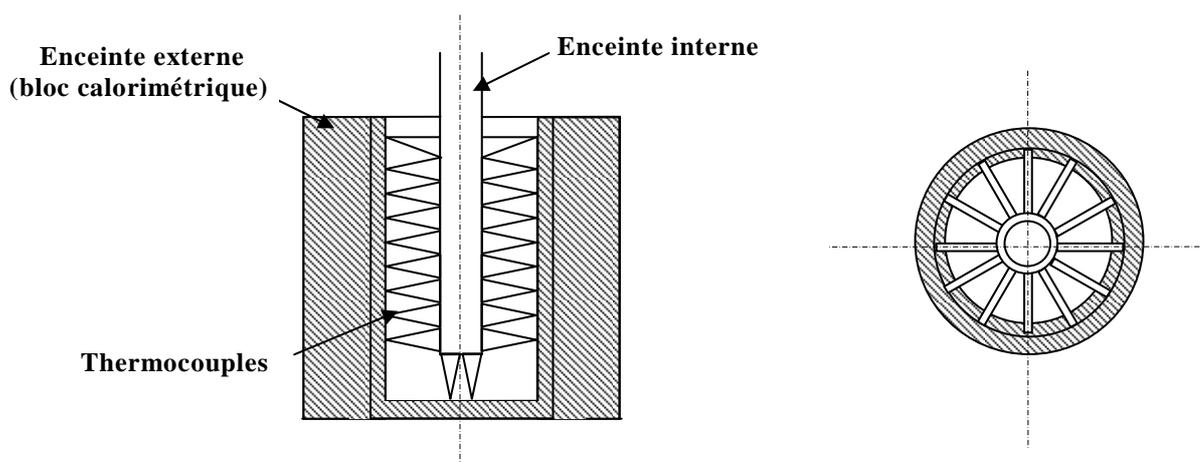


Figure 3.25 : La cellule calorimétrique Tian-Calvet (coupe et vue de dessus)

Outre la fraction d'eau sorbée à l'équilibre, le couplage d'un calorimètre Calvet à la rampe volumétrique décrite précédemment par la Figure 3.23 permet la mesure des chaleurs de sorption. Cette mesure d'énergie repose sur la différence de chaleur entre la cellule de mesure, contenant l'échantillon et celle de référence, qui est vide. Ainsi, plusieurs grandeurs sont déterminées simultanément, telles que la pression p_i , la quantité adsorbée $\Delta n_{a,i}$ et la chaleur intégrale d'adsorption $\Delta Q_{int,i}$, pour chaque dose i de vapeur adsorbée. De ces grandeurs sont déduites les données d'équilibre :

- la pression d'équilibre $p_{\acute{e}q}$
- la quantité sorbée jusqu'à la dose i $n_a = \sum_i \Delta n_{a,i}$
- la chaleur différentielle d'adsorption q_{diff} , définie par $q_{diff} = \frac{\Delta Q_{int,i}}{\Delta n_{a,i}}$
- la chaleur intégrale d'adsorption correspondante $Q_{int} = \sum_i \Delta Q_{int,i}$.

3.3.4.2. Evaluation expérimentale des chaleurs de sorption

Au cours de l'adsorption de la vapeur d'eau sur des zéolithes cationiques, dont la zéolithe 13X fait partie, la chaleur différentielle d'adsorption évolue en fonction de la quantité adsorbée selon le graphique de la Figure 3.26.

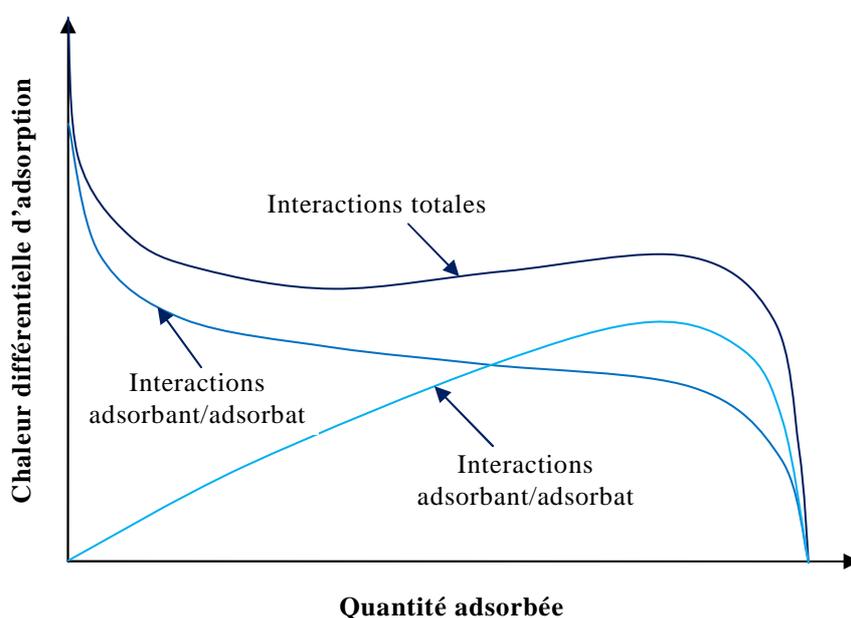


Figure 3.26 : Allure générale de l'évolution de la chaleur différentielle d'adsorption en fonction de la quantité adsorbée sur une zéolithe cationique

Cette théorie générale de l'adsorption, appliquée au phénomène de sorption de la vapeur d'eau sur le composite zéolithe-MgSO₄, permet d'interpréter les courbes de chaleur différentielles mesurées par micro-calorimétrie à 30°C. La chaleur différentielle de sorption du système H₂O / ZM15 évolue de manière analogue à la

chaleur d'adsorption de H₂O sur une zéolithe cationique (Figure 3.27). L'allure de cette courbe traduit même la prédominance des interactions sorbant/sorbat.

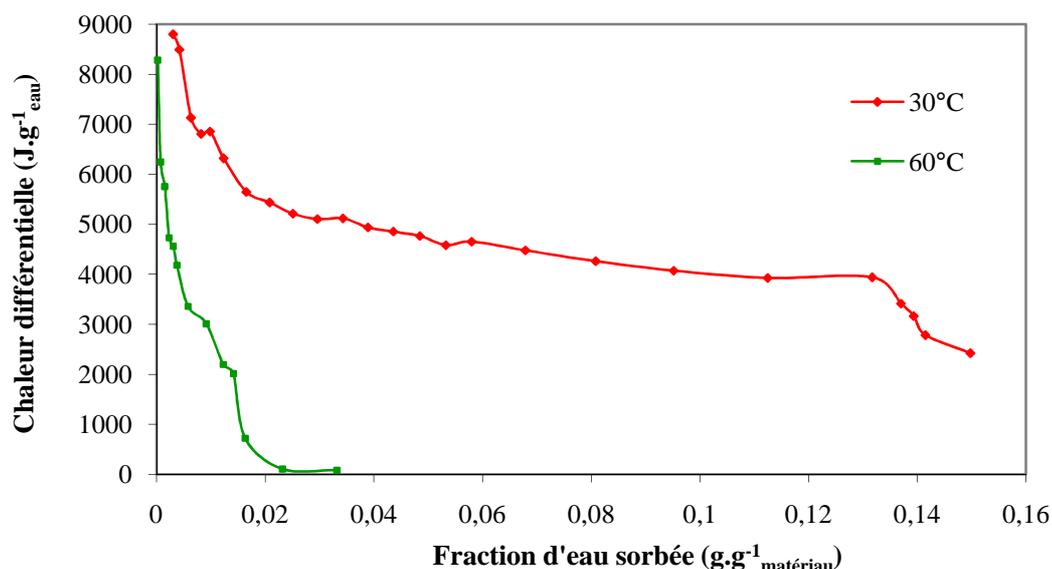


Figure 3.27 : Chaleur différentielle de sorption de la vapeur d'eau sur ZM15 à 30 et à 60°C

A 30 comme à 60°C, les valeurs de chaleur différentielle sont très élevées pour de faibles fractions d'eau sorbée. Cependant, les mesures à 60°C témoignent d'une capacité de sorption du composite très réduite, ce que laissait déjà présager l'analyse de l'isotherme de sorption à 60°C (cf. chapitre 3, partie b. *Analyseur de sorption couplé à un calorimètre*). A ce niveau de température, le domaine des fortes enthalpies de sorption est très restreint, et dès que la fraction d'eau sorbée atteint 2% de masse du matériau, le phénomène sorption ne libère plus aucune chaleur. Dès lors, une attention particulière doit être accordée au choix du point de fonctionnement du système de stockage lors de la décharge. L'utilisateur doit notamment veiller à modérer l'augmentation de la température, en vue de bénéficier au maximum des performances du système.

Afin de mettre en perspective ces résultats, des valeurs de chaleurs différentielles de sorption ont été recherchées dans la littérature, notamment des données relatives aux matériaux à adsorption "classiques", tels que la zéolithe ou le gel de silice, ainsi que des mesures relevées sur des sorbants composites matériaux à adsorption / sel hygroscopique. Les propriétés des matériaux de sorption choisis pour la comparaison ont été étudiées dans le cadre de la tâche 32 de l'IEA (Hadorn, 2005). Les matériaux suivants ont fait l'objet de mesures de chaleurs différentielles de sorption de vapeur d'eau à 40°C :

- la zéolithe de type 13X (Bayer)
- la zéolithe de type 5A (Bayer)
- le matériau FAM Z02, qui est un tamis moléculaire zéolitique (Mitsubishi Chemicals Corporation)
- le matériau sorbant composite SWS 1L, constitué d'un gel de silice imprégnée de chlorure de calcium, développé par l'Université de Novossibirsk (Russie)
- le gel de silice macroporeux LE-32 (Engelhardt).

Les mesures calorimétriques effectuées sur ZM15 à 30°C ont été confrontées à ces données. Le fait que ces travaux fournissent des données à 40°C ne constitue pas un obstacle majeur à la comparaison, car l'augmentation de la température de 30 à 40°C ne peut occasionner la chute brutale de la chaleur différentielle de sorption. En confrontant les chaleurs différentielles de sorption de la vapeur d'eau de différents matériaux de sorption, l'intérêt de l'imprégnation de la zéolithe par le sulfate de magnésium apparaît de manière flagrante (Figure 3.28). Si la quantité d'eau sorbée par le composite ZM15 s'avère faible, la chaleur différentielle de sorption à faible taux de remplissage est spectaculaire, ce qui témoigne de la présence de sites de sorption très énergétique sur ce type de matériau. La sorption d'une faible quantité d'eau suffit donc à libérer une grande quantité d'énergie.

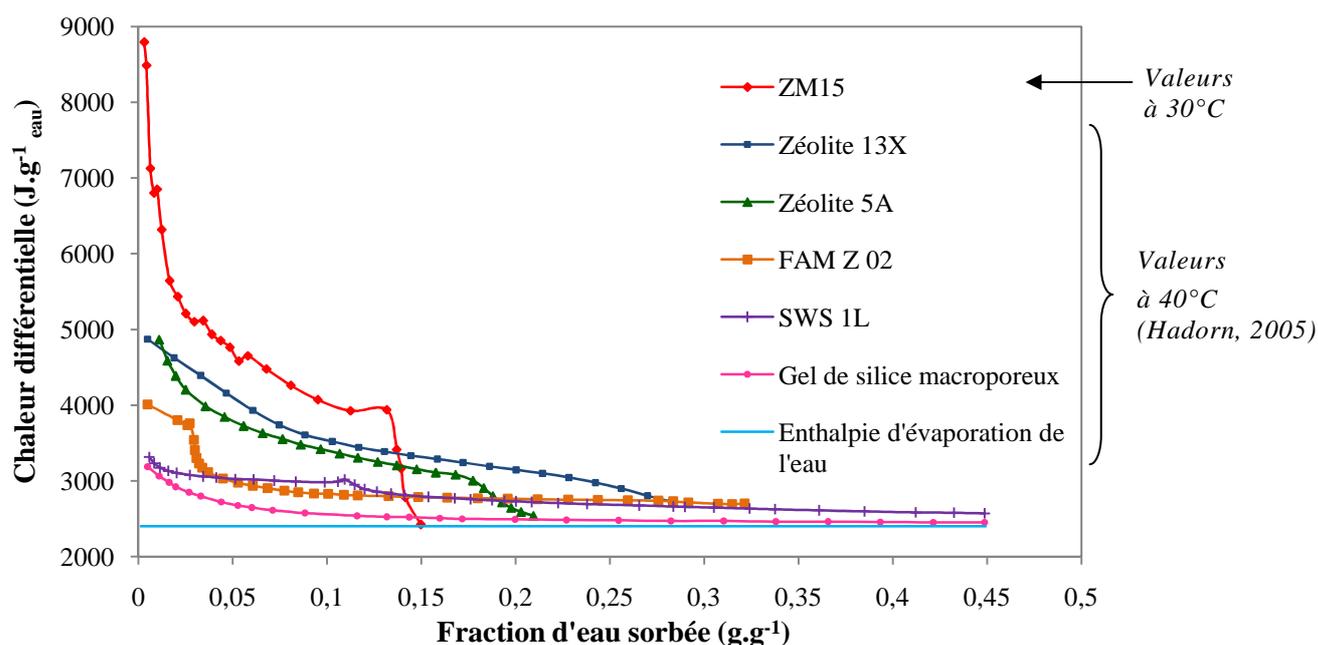


Figure 3.28 : Chaleur différentielle de sorption de la vapeur d'eau sur différents matériaux

La chaleur intégrale de sorption est déduite de l'intégration de la courbe de chaleur différentielle. Cette chaleur intégrale s'élève à 4532 J.g⁻¹ d'eau, soit une énergie deux fois plus importante que la chaleur latente de vaporisation de l'eau. La densité d'énergie résultante s'élève à 0.18 Wh.g⁻¹ de ZM15. Cette grandeur, mesurée sur un échantillon de 100 mg de ZM15 après 3 cycles charge/décharge, fera l'objet d'une comparaison avec l'énergie libérée lors des essais de décharge à une échelle supérieure, sur des échantillons de 200 g (cf. chapitre 4, partie 4.2. *Expérimentation à petite échelle*).

3.3.5. Porosimétrie

3.3.5.1. Principe de la mesure

La classification de l'IUPAC distingue trois types de pores, selon leur taille (IUPAC, 1972):

- les micropores, de diamètres inférieurs à 2 nm

- les mésopores, de diamètres compris entre 2 et 50 nm
- les macropores, de diamètres supérieurs à 50 nm.

L'étude quantitative de la distribution de la taille des pores ou PSD (*Pore Size Distribution*) est une information capitale dans la caractérisation d'un matériau poreux. A cet effet, de nombreuses méthodes de mesures sont employées. L'une des techniques les plus fiables repose sur l'utilisation d'isothermes de sorption mesurés à une température inférieure ou égale à la température critique du gaz adsorbé, typiquement l'azote à 77K, l'argon à 87K ou le CO₂ à la température ambiante de 293K (Yang, 2003). En supposant le remplissage des pores par ces molécules sondes, les données de l'isotherme permettent d'accéder au volume des pores du matériau. Dans cette étude, les mesures de porosité ont été déduites des isothermes d'adsorption de deux gaz :

- l'azote N₂ à 77K, afin de mesurer la porosité totale du matériau
- le dioxyde de carbone CO₂ à 293K, en vue de caractériser la microporosité de manière spécifique.

L'aire spécifique, le volume poreux et la distribution poreuse des échantillons sont déterminées à l'aide des modèles d'isothermes d'adsorption, précédemment présentés dans la partie 3.3.3.2. *Classification des isothermes d'adsorption*. Pour un matériau essentiellement microporeux, avec des pores de diamètre inférieur à 2 nm, l'estimation de ces caractéristiques à partir des isothermes de sorption de N₂ est toujours délicate car l'adsorption de N₂ dans les micropores correspond au remplissage d'un volume et non à une adsorption multicouche en surface. Des transformées mathématiques de la courbe d'adsorption ont été développées spécifiquement pour les matériaux microporeux ; parmi elles, le modèle de Langmuir permet d'obtenir l'aire spécifique totale de l'échantillon, tandis que le modèle de Dubinin-Astakhov rend compte du volume et de l'aire microporeuse.

Lorsque les échantillons étudiés sont principalement microporeux, il convient d'utiliser une sonde spécifique, en complément des analyses impliquant N₂. La physisorption de CO₂ à 293 K permet d'atteindre les micropores, et ce pour plusieurs raisons :

- la molécule de CO₂ possède une constante quadripolaire plus élevée que N₂, d'où une plus grande affinité pour les supports chargés tels que les zéolithes cationiques
- la mise en œuvre à plus haute température, de 293K au lieu de 77K, permet une diffusion plus rapide de la sonde dans la microporosité
- la pression de vapeur saturante très élevée de CO₂ à 293K, permet d'obtenir une excellente précision sur les quantités adsorbées à très faible pression relative
- la linéarité de la molécule de CO₂ lui confère un diamètre cinétique plus faible que celui de N₂, d'où une pénétration plus facile dans les micropores.

Les analyses porosimétriques ont porté sur la zéolithe pure et les zéolithes imprégnées à 15 et 25% de MgSO₄. Au regard de la structure du matériau zéolithe-25%MgSO₄ (cf. partie 3.3.1. *Microscopie électronique à balayage*), la saturation de la zéolithe par le sulfate de magnésium ne semble pas avantageuse. L'analyse porosimétrique comparative des composite à différents chargements en sulfate de magnésium a fourni des éléments de compréhension de ce phénomène.

3.3.5.2. Résultats expérimentaux

Avant l'analyse, tous les échantillons ont subi un traitement thermique de 13 heures à 200°C sous vide poussé. Dans un premier temps, une série de tests d'adsorption de N₂ et de CO₂ a été effectuée sur la zéolithe 13X pure (lot n°1) et le matériau ZM25, synthétisé à partir de cette même zéolithe. Le matériau ZM15, préparé à partir d'un autre lot de zéolithe 13X, a été étudié en second lieu ; seuls les tests d'adsorption de N₂ ont pu être réalisés. En tout état de cause, les résultats des isothermes de N₂ sont tout à fait satisfaisants en première approche.

La forme générale des isothermes de sorption de N₂ sur la zéolithe et les composites ZM15 et ZM25, présentées sur la Figure 3.29, témoignent de la nature microporeuse de ces matériaux (isothermes de type I). L'adsorption d'azote dans les micropores se fait essentiellement à très basse pression. L'augmentation du volume adsorbé, ainsi que la boucle d'hystérèse présentes lorsque la pression relative tend vers 1 sont associés à l'adsorption dans la porosité inter-particulaire, rappelant que les billes de zéolithe sont des agglomérats de cristaux microporeux.

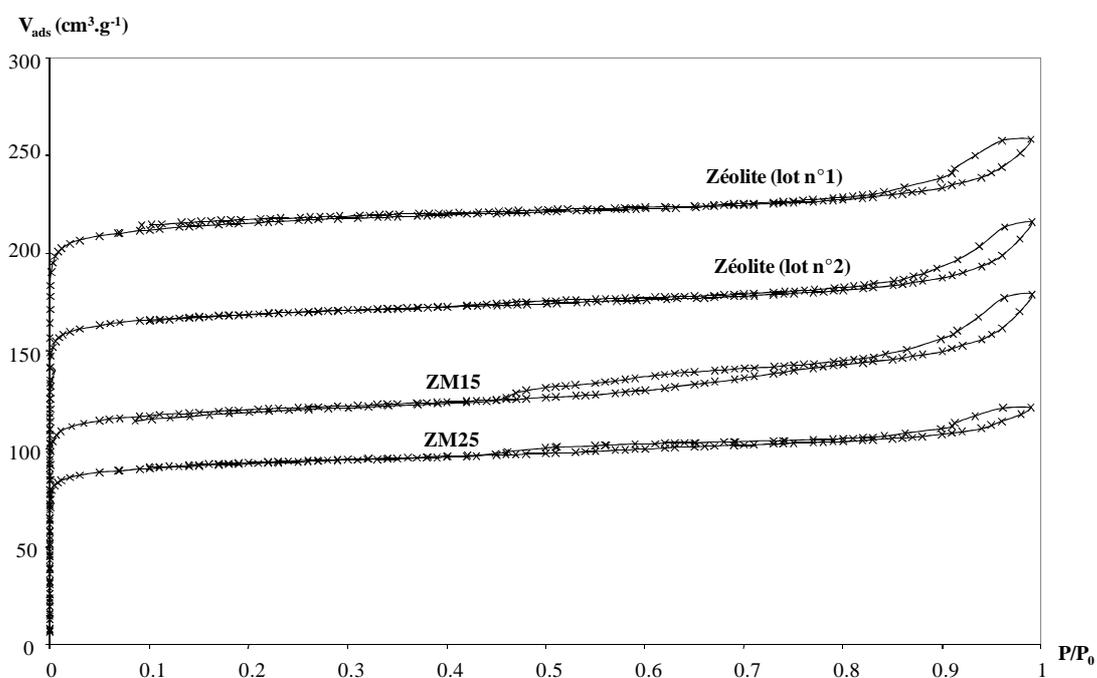


Figure 3.29 : Isothermes de sorption de N₂ sur la zéolithe 13X et les composites ZM15 et ZM25 à 77K

Les isothermes mettent également en évidence la grande disparité de qualité chez les zéolithes d'un même type, qui peut varier de manière significative en fonction du lot et du fabricant considéré. Bien que le composite ZM25 ait été préparé à partir d'un lot de zéolithe 13X de meilleure qualité, le composite à 15% de MgSO₄ démontre une capacité de sorption supérieure.

Les isothermes de sorption de CO₂ appartiennent également au type I (Figure 3.30).

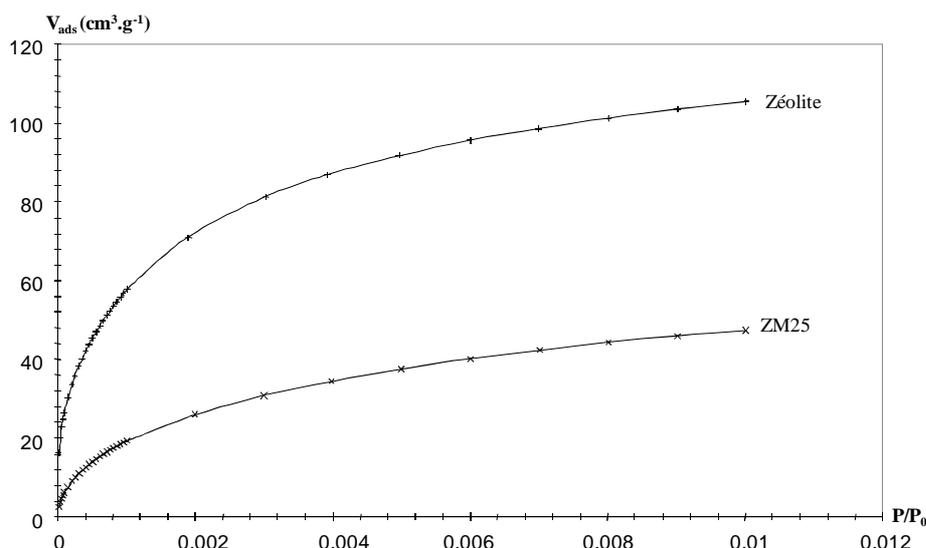


Figure 3.30 : Isotherme de sorption de CO₂ sur la zéolithe et ZM25 à 293K

La surface spécifique totale S_t et le volume poreux total V_t des échantillons, déterminés par la méthode de Langmuir, ainsi que la surface spécifique microporeuse S_μ et le volume poreux microporeux V_μ évalués par la méthode de Dubinin-Astakhov, sont rassemblés dans le Tableau 3.8. Par souci de rigueur, la comparaison des mesures de porosité de la zéolithe et des composites zéolithe-MgSO₄ font référence à la même masse de matériau hôte, la zéolithe.

Type d'isotherme	N ₂ à 77K				CO ₂ à 293K	
	Langmuir		Dubinin-Astakhov		Dubinin-Astakhov	
Caractéristique	S_t (m ² /g)	V_t (cm ³ /g)*	S_μ (m ² /g)	V_μ (cm ³ /g)*	S_μ (m ² /g)	V_μ (cm ³ /g)*
Zéolithe 13X, lot n°1 (référence: masse de l'échantillon)	957	0.389	921	0.374	934	0.374
ZM25 (référence: masse de l'échantillon)	413	0.182	400	0.142	546	0.219
ZM25 (référence: masse de zéolithe)	516	0.228	500	0.178	683	0.274
Zéolithe 13X, lot n°2 (référence: masse de l'échantillon)	784	0.321	741	0.264	-	-
ZM15 (référence: masse de l'échantillon)	544	0.263	522	0.186	-	-
ZM15 (référence: masse de zéolithe)	626	0.302	600	0.214	-	-

* à $P/P_0=0.98$

Tableau 3.8 : Mesures de porosité de la zéolithe, de ZM15 et de ZM25

L'analyse des isothermes de N_2 basée sur la méthode de Langmuir montre que tous les échantillons sont essentiellement microporeux. Quelque soit l'échantillon, l'aire des micropores représente environ 95% de la surface totale de l'échantillon, et le volume microporeux représente environ 80% du volume poreux total de l'échantillon. Ce constat permet de penser que $MgSO_4$ est principalement localisé au niveau de la microporosité du matériau hôte, c'est-à-dire à l'intérieur des supercages de la zéolithe 13X.

L'imprégnation de la zéolithe à hauteur de 25% en masse par le sulfate de magnésium est responsable d'une chute de 41% du volume poreux total. Cette forte diminution peut être attribuée soit à la présence de pores partiellement bloqués par la pénétration de $MgSO_4$, ce qui limite l'intrusion des molécules de N_2 , soit à l'élargissement voire la destruction d'une partie de la porosité liée à l'insertion de $MgSO_4$. Ce dernier phénomène pourrait expliquer l'apparition d'une porosité plus large dans les deux échantillons traités au $MgSO_4$, constatée ultérieurement dans la PSD. Avec une perte de volume poreux limitée à 5% par rapport au support nu, le composite ZM15 apparaît comme le matériau de stockage le plus intéressant. Dans ce matériau, l'insertion du sel hygroscopique s'est effectuée sans obstruction des pores, ce qui laisse une porosité accessible aux éventuelles molécules de vapeur d'eau qui atteindraient le matériau au cours de la sorption.

Dans le cas de ZM25, les valeurs de S_μ et de V_μ issues de l'analyse des isothermes de CO_2 sont supérieures aux grandeurs totales (S_t et V_t) déduites des isothermes de N_2 . De toute évidence, la sonde CO_2 permet une plus grande accessibilité à la microporosité, en particulier lorsque cette dernière est moins homogène. La comparaison des mesures de porosité à méthode d'évaluation constante reste néanmoins pertinente. Comme observé précédemment avec N_2 , l'adsorption de CO_2 montre une nette diminution de l'aire spécifique et du volume poreux, qui affecte principalement la microporosité (environ 33%). Etant donné qu'une partie de N_2 ne peut accéder à la microporosité du composite, il est préférable ici de se référer aux mesures de porosité associées à l'adsorption de CO_2 .

La distribution de la taille des pores (PSD), déterminée à l'aide de la méthode DFT (*Density Functional Theory*), confirme que les échantillons sont principalement microporeux, avec des pores de diamètre d'ouverture 0.8 à 1 nm (Figure 3.31). Ici encore, pour plus de précision, les résultats sont rapportés à la masse de zéolithe. L'insertion de $MgSO_4$ dans les pores de la zeolite donne naissance à une légère mésoporosité à large distribution, dans la gamme de 4 à 40 nm. Ce phénomène demeure toutefois anecdotique face à la prédominance de la microporosité.

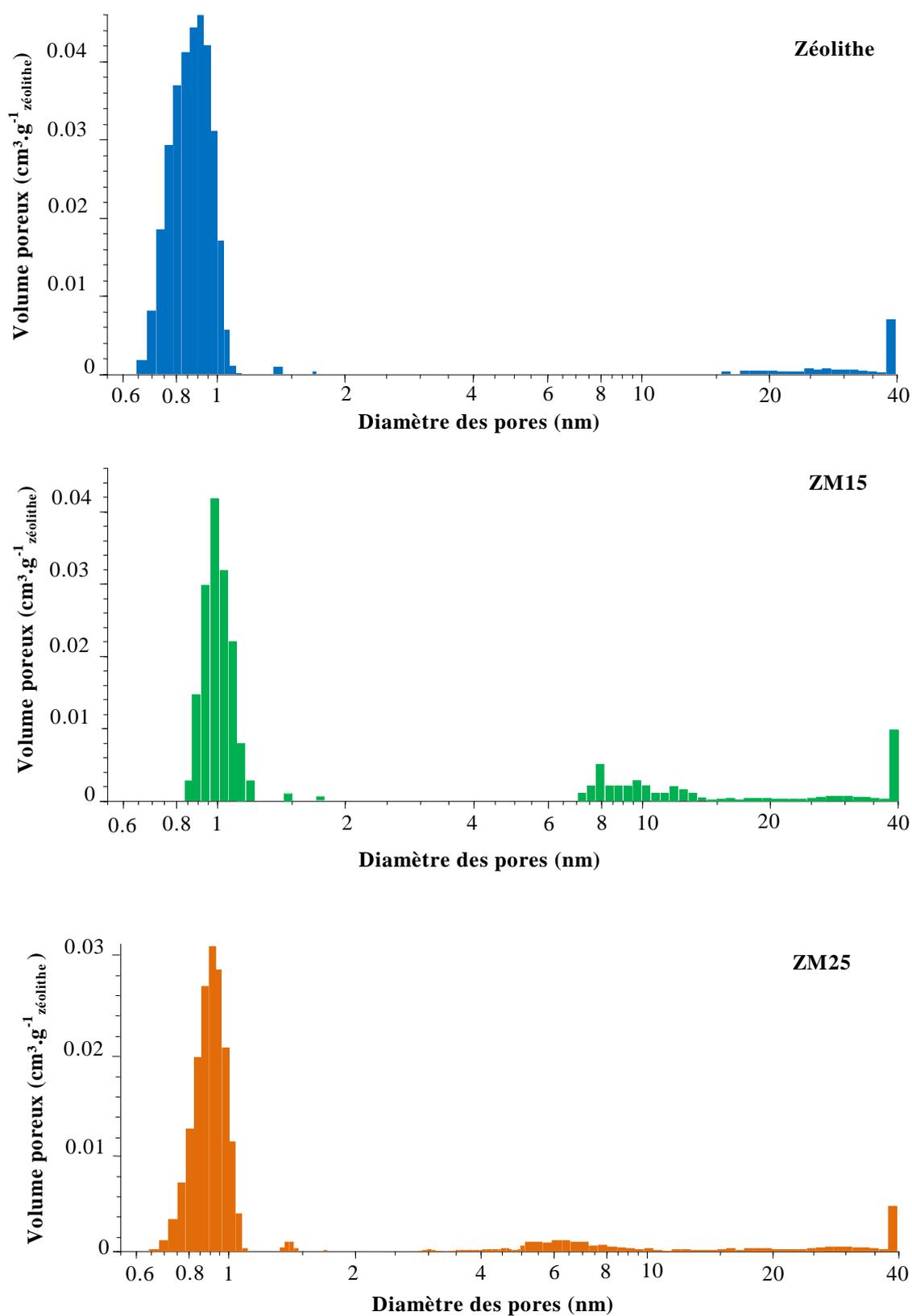


Figure 3.31 : Distribution de la taille des pores de la zéolithe, de ZM15 et de ZM25

En définitive, si la distribution de la taille des pores n'est que très légèrement modifiée, cette étude porosimétrique montre que l'imprégnation de la zéolithe par le sulfate de magnésium cause une chute drastique du volume poreux dans le matériau. Par conséquent, la saturation des pores de la zéolithe nuit à la capacité de sorption et aux performances thermiques du matériau, l'accès aux pores et aux sites de sorption étant restreint. La principale innovation consistant à tirer profit de la synergie entre la réaction chimique d'hydratation et l'adsorption physique, il s'agit de veiller à conserver une part de porosité accessible à la vapeur d'eau, sans endommager la structure de la matrice.

3.4. Conclusion de l'étude à l'échelle microscopique

Les travaux de recherche sur le stockage de chaleur ont occasionné la mise au point d'un matériau innovant spécifiquement développé pour cette application. Diverses techniques ont été mises en œuvre afin de caractériser ce matériau, né de la combinaison inédite de la zéolithe et du sulfate de magnésium.

Les analyses porosimétriques ont mis exergue l'efficacité de la méthode de préparation du composite par imprégnation, qui permet une insertion du sulfate de magnésium au niveau des micropores de la zéolithe, tout en conservant une surface spécifique et un volume poreux satisfaisants. L'étude des isothermes de sorption, a quant à elle montré la nécessité de modérer la température au sein du système de stockage thermochimique lors de la décharge, la capacité de sorption du composite chutant dramatiquement entre 30 et 60°C. Aussi, le réacteur thermochimique devra être conçu dans l'optique de récupérer la chaleur au cours même du processus de sorption, par exemple grâce à échangeur thermique intégré (cf. chapitre 6, partie 6.5.4. *Perspective : le réacteur thermochimique amélioré*).

Le composite zéolithe-15%MgSO₄ développé lors de cette thèse se révèle un matériau très prometteur pour le stockage de chaleur. Les mesures de micro-calorimétrie indiquent des valeurs de chaleurs de sorption bien supérieures à la plupart des matériaux de stockage d'énergie. En dépit d'une faible quantité d'eau sorbée, qui n'excède pas 15% de la masse du matériau, les performances thermiques sont remarquables, avec une densité d'énergie de 0.18 Wh.g⁻¹.

De par ses traits caractéristiques de l'adsorption physique, tels que la structure observée au MEB ou la forme des isothermes de sorption de N₂, ce matériau semble se comporter comme une zéolithe quelque peu modifiée. Pourtant, l'amélioration des performances thermiques par rapport à une zéolithe pure, ou le changement de comportement radical entre les équilibres de sorption de vapeur d'eau à 30 et à 60°C, laissent présager d'une interaction possible entre le sel hygroscopique et sa matrice. C'est là toute la complexité de la caractérisation de ce composite, qui semble être bien plus qu'un mélange de deux phases distinctes indépendantes. Plusieurs hypothèses sont envisageables, l'occupation d'une partie des sites hydrophiles de la zéolithe par MgSO₄, tout comme un échange entre les ions compensateurs du squelette zéolitique et les ions Mg²⁺ du sel hygroscopique. Une étude approfondie, basée sur des techniques de caractérisation pointues, telle que la diffraction aux rayons X, pourrait permettre d'affiner la connaissance de la structure de ce nouveau matériau.

A l'issue de cette étude à l'échelle microscopique, la caractérisation du matériau de stockage a été poursuivie à l'échelle macroscopique. En ce sens, des séries d'expériences d'hydratation ont été menées en régime dynamique, afin d'évaluer la puissance et l'énergie délivrée par le composite zéolithe-MgSO₄. Ces travaux sont présentés dans le chapitre 4.