



Université Claude Bernard



## DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **21 novembre 2022**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur TOULOMET Quentin**

Titre de la thèse : « *Stockage thermochimique de la chaleur dans des matériaux composites pour des applications nomades* »



### Résumé

Une réduction drastique de la consommation d'énergies fossiles, l'utilisation d'énergies propres et renouvelables ainsi que la valorisation des énergies perdues sont des enjeux majeurs afin de limiter le réchauffement climatique. L'importante proportion d'énergie perdue dans les moteurs thermiques et électriques et la périodicité des énergies renouvelables incitent au développement de technologies de stockage de l'énergie. Dans cette optique, de nombreuses recherches sont menées sur le développement de systèmes de stockage thermique de l'énergie. En particulier, le stockage thermochimique de la chaleur, basé sur une réaction réversible de sorption/désorption d'eau le plus souvent, présente le meilleur potentiel de stockage d'énergie. La phase de charge (désorption) permet de stocker l'énergie, qui est relarguée pendant la phase de décharge (sorption).

L'objectif de ce travail est l'étude des performances de stockage d'énergie par voie thermochimique de nouveaux matériaux dans un but d'amélioration des capacités de stockage. Pour cela, les matériaux ont été analysés durant des cycles successifs d'hydratation et de déshydratation par TG-DSC couplé à un générateur d'humidité. De nombreuses techniques de caractérisation (DRX, RMN, ICP-OES, MET, isothermes de N<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O) ont été utilisées afin de comprendre l'influence des propriétés physico-chimiques sur les propriétés intéressantes (capacités de stockage en eau et en chaleur, cinétique, stabilité, cyclabilité) des matériaux sélectionnés et développés. Les matériaux composites, formés d'une matrice poreuse imprégnée par un sel hygroscopique permettant d'améliorer les capacités de stockage des deux constituants, s'avèrent prometteurs. Une première partie de ce travail a été d'utiliser différentes matrices poreuses (fumarate d'aluminium, fumarate d'aluminium / alumine, alumine, silice/PEG) imprégnées par des quantités de CaCl<sub>2</sub> allant de 22 à 61 % massique. Nous avons déterminé le caractère prédominant du sel déposé sur les performances des matériaux composites. Une augmentation graduelle des capacités de stockage en fonction de la quantité de sel déposé a été obtenue. La stabilité hydrothermale et des capacités de stockage de ces composites a été mise en évidence. Cependant, une quantité de CaCl<sub>2</sub> déposée trop importante peut conduire à un dépôt du sel en surface du matériau, réduisant la cinétique d'hydratation et augmentant le caractère corrosif du composite.

L'étude de matériaux pouvant être utilisés dans des systèmes à grande échelle a également été réalisée. Des zéolithes avec différentes mises en forme (13X en billes et en poudre, LiX en billes, 13X/NaY sous forme cylindrique) ont été imprégnées par des quantités plus faibles de sels (de 5 à 15 % massique de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  ou  $\text{LiCl}$ ). Cette étude a permis de mettre en évidence (i) l'influence de la mise en forme de la matrice hôte (ii) l'effet de la présence de liant et (iii) l'influence du sel sur les propriétés des composites. Malgré la présence de sel, une diminution (ou une très faible augmentation) des capacités de stockage des composites par rapport aux zéolithes seules a été obtenue. Ceci a été expliqué par un blocage des pores par le sel, engendrant une diminution de l'apport de la matrice hôte dans les capacités de stockage du composite.

Malgré la difficulté d'amélioration des capacités de stockage, les zéolithes s'avèrent être une solution intéressante pour les systèmes de stockage thermo-chimique de la chaleur. En effet, la disponibilité, l'excellente stabilité des capacités de stockage au cyclage et de grandes capacités de stockage en eau et en chaleur en font des candidats prometteurs. L'absence de sel en surface, une diffusion facilitée de la vapeur d'eau et de bonnes capacités de stockage font également des composites formés de AF, AF/Al et Al imprégnés par respectivement 37,36 et 32 % massique de  $\text{CaCl}_2$  des candidats intéressants.