HAL
open science

Nouveaux matériaux avancés pour le stockage thermique hautes températures : cas du péritectique Li4Br(OH)3

Fouzia Achchaq, P. Legros, Eric Lebraud, Marie Duquesne

To cite this version:

Fouzia Achchaq, P. Legros, Eric Lebraud, Marie Duquesne. Nouveaux matériaux avancés pour le stockage thermique hautes températures : cas du péritectique Li4Br(OH)3. Annales du Congrès Annuel de la Société Française de Thermique 2020. Belfort - Thermique et Mix Énergétique, 2021, Belfort, France. 10.25855/SFT2020-131 . hal-03432254

HAL Id: hal-03432254

https://hal.science/hal-03432254v1

Submitted on 17 Nov 2021

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

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

Nouveaux matériaux avancés pour le stockage thermique hautes températures : cas du péritectique $Li_4Br(OH)_3$.

New advanced materials for the thermal storage applications at high temperatures: $Li_4Br(OH)_3$ peritectic compound case.

Fouzia ACHCHAQ[1*], Philippe LEGROS[2], Eric LEBRAUD[3], Marie DUQUESNE[4].

[1]Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux I2M, Bordeaux INP, Institut de Technologie des Arts et Métiers, INRAE, F-33400 Talence, France
[2]PLACAMAT, UMS 3626, 87 Avenue du Docteur Schweitzer - 33608 Pessac Cedex, France
[3]ICMCB, UMR CNRS 5026, 87 Avenue du Docteur Schweitzer - 33608 Pessac Cedex, France
[*](auteur correspondant : fouzia.achchaq@u-bordeaux.fr)

Résumé – Ce travail présente le cas d'étude du matériau $Li_4Br(OH)_3$ comme matériau de stockage thermique pour des applications autour de 300°C. Ce matériau n'est pas un matériau à changement de phase classique; catégorie généralement considérée pour les unités de stockage pour une gamme de températures de travail variant entre 300 et 600°C. Il s'agit d'un composé péritectique dont les premières caractérisations thermiques ont montré un réel potentiel en termes de densité énergétique qui permettrait le développement d'unités de stockage ultra-compactes.

Mots-clés : Stockage d'énergie thermique ; Haute température ; Péritectique ; DSC mode stepscan ; Microscopie électronique à balayage *in situ*.

Abstract – This work deals with the case study of $Li_4Br(OH)_3$ as a thermal storage material for applications around 300°C. This material is not a regular phase change material; a category generally considered for storage units with a working temperature range between 300 and 600°C. It is a peritectic compound whose initial thermal characterizations have shown a real potential in terms of energy density that would allow the development of ultra-compact storage units.

Keywords: Thermal energy storage; High temperature; Peritectic; stepscan mode DSC; *in situ* Scanning electron microscopy.

1. Introduction

Un mix énergétique large doit permettre de tirer profit de chaque technologie pour mener une transition énergétique efficace et résiliante mais sa faisabilité repose sur le stockage. Les secteurs de la métallurgie, des céramiques, du verre, du solaire thermique à concentration, de la chimie etc. doivent envisager le stockage de l'énergie thermique pour y parvenir. Jusqu'à présent, le choix des matériaux considérés pour une gamme de températures de travail variant entre 300 et 600°C concerne les matériaux à changement de phase. Il s'agit principalement de compositions eutectiques qui présentent l'avantage de se comporter comme des corps purs : leur fusion à température constante conduit à la formation d'un liquide de composition homogène [1, 2]. Cependant, l'étude théorique de diagrammes de phases de systèmes binaires à base de sels a montré que les composés péritectiques stœchiométriques ont, en moyenne, des densités énergétiques deux à trois fois supérieures à celles des matériaux à changement de phase classiques utilisés (sels fondus) dans les centrales solaires à concentration déjà existantes, comme Archimedes en Italie par exemple [3]. Cette performance est liée à une réaction chimique réversible se produisant à température constante qui vient s'ajouter à la transition solide/liquide lors du processus de décharge d'énergie thermique du matériau. En effet, lors de transitions péritectiques,

https://doi.org/10.25855/SFT2020-131

l'énergie thermique est stockée/déstockée selon deux processus réversibles consécutifs : la fusion/solidification et une réaction chimique liquide/solide [4].

Le cas d'étude du péritectique $Li_4Br(OH)_3$ issu du mélange LiOH/LiBr est présenté ici. Si Honnerscheid *et al*. ont démontré expérimentalement l'existence de $Li_4Br(OH)_3$, celui-ci n'a jamais été synthétisé en quantité suffisante pour être caractérisé [5]. Les résultats obtenus jusqu'à présent prouvent qu'il est possible de synthétiser $Li_4Br(OH)_3$ par voie thermique classique en dépit de la très grande hygroscopicité des produits initiaux. Sa morphologie a ensuite été comparée à celle issue de la synthèse *in situ* dans la chambre d'un microscope électronique à balayage. Leurs signatures ont été validées par des essais de diffraction par rayons X. Les résultats préliminaires de caractérisation thermique montrent un potentiel énergétique élevé de $Li_4Br(OH)_3$ comme matériau pour des unités de stockage de la chaleur ultra-compactes, ne nécessitant pas la mise en place d'une technologie complexe.

2. Comparaison théorique du potentiel énergétique des composés eutectiques avec les composés péritectiques

2.1. Cas général

L'effort s'est d'abord porté sur un screening théorique, non exhaustif, des composés péritectiques stœchiométriques, issus de systèmes binaires, avec une densité énergétique volumétrique supérieure ou égale à 200 kWh/m^3 et se trouvant dans la plage de température 300-600°C. Cette gamme permet de couvrir un large éventail d'applications pour les unités de stockage thermique : centrales solaire, multigénération, thermique à flamme, nucléaire etc [6, 7].
Ce screening a été réalisé à l'aide du logiciel FactSage 7.0®, basé sur la méthode CALPHAD, pour calculer le diagramme de phases d'intérêt à partir des fonctions déterminées par minimisation de l'énergie de Gibbs et des paramètres thermodynamiques correspondants [8]. Les énergies libres de Gibbs pour toutes les phases du système considéré sont calculées selon la température, la composition et la pression en s'appuyant sur les modèles mathématiques d'énergie libre de Gibbs actualisés en fonction des bases de données, elles-mêmes alimentées par les résultats de travaux expérimentaux et issus de la littérature [9].
Chaque diagramme de phases a été calculé pour les conditions représentant les deux cas limites des simulations de solidification thermodynamique : les conditions d'équilibre pour le cas le plus favorable et celles de Scheil-Gulliver pour le cas le plus pessimiste. Cette précaution a été prise afin de vérifier, au préalable, la pertinence d'une synthèse et d'une étude expérimentale d'un nouveau matériau de stockage de chaleur.

Dans la littérature, lorsque les systèmes sont multicomposants (binaire ou ternaire ici), il s'agit principalement de composés eutectiques car ils présentent en effet plusieurs avantages. On peut exploiter leur chaleur sensible mais également leur chaleur latente à température constante.
Les composés péritectiques sont exploitables de la même manière avec l'avantage d'une transition péritectique qui vient s'ajouter à la transition de phase liquide/solide. De ce fait, leur énergie thermique est stockée/déstockée selon deux processus réversibles consécutifs : la fusion/solidification et une réaction chimique liquide/solide exothermique. Le processus de déstockage (correspondant à l'étape de solidification du matériau) d'un composé péritectique à la composition bien définie, théoriquement réversible, est décrit en détail dans [10].
Pour un même système binaire ayant des composés péritectiques et eutectiques, le screening a montré que les premiers ont généralement une énergie supérieure à celle de leurs homologues eutectiques. Par exemple, le diagramme de phase calculé de LiOH/KOH affiche la présence d'un composé eutectique ayant une enthalpie de fusion de 360 J/g pour une température de

fusion de 226 °C et un composé péritectique stœchiométrique $Li_2K(OH)_3$ dont l'enthalpie de réaction est de 535 J/g , soit ~33% de plus que celle de l'eutectique, à une température de transition d'environ 315 °C. Dans le cas du système binaire LiOH/LiBr, on trouve un composé eutectique avec une enthalpie de 436 J/g pour une température de fusion d'environ 267 °C et un composé péritectique stœchiométrique $Li_4Br(OH)_3$ avec une enthalpie de réaction de 803 J/g pour une température de transition d'environ 304 °C.

La figure 1 montre le potentiel théorique en termes d'enthalpie massique des principaux matériaux à changement de phase à base de sels cités dans la littérature [11]. L'état de référence pris pour les enthalpies massiques des composés péritectiques est celui correspondant au début de la réaction chimique considéré. Plus de détails concernant cet aspect sont disponibles dans [10]. La figure 1 présente uniquement l'enthalpie calculée associée à la transition liquide/solide pour les composés eutectiques et celle associée à la réaction chimique pour les composés péritectiques. Les valeurs théoriques des deux compositions péritectiques issus des systèmes binaires à base de sels LiOH/KOH et LiOH/LiBr se détachent nettement de celles des eutectiques généralement envisagés comme matériaux à changement de phases pour le stockage thermique.

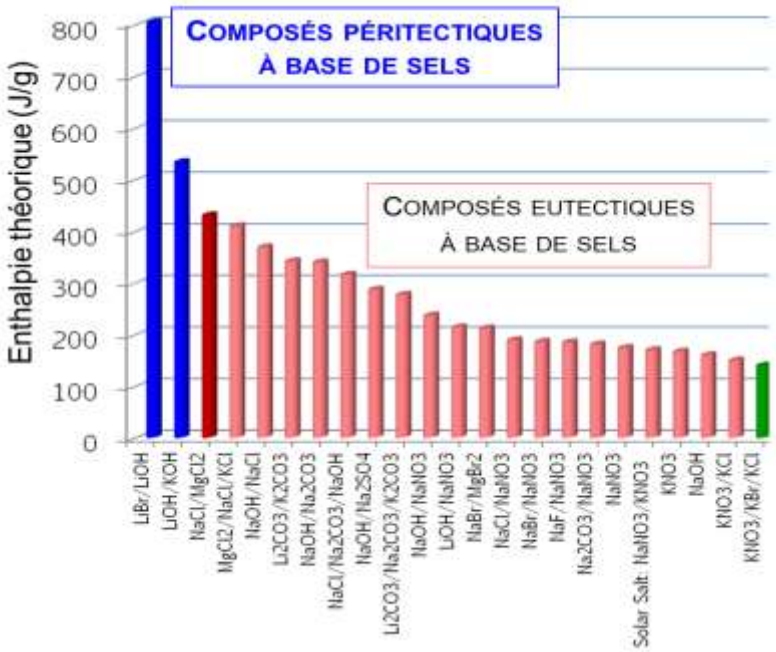

Figure 1 : *Comparaison des enthalpies théoriques de quelques composés eutectiques vs. péritectiques*

Cette capacité à combiner énergies sensible, latente et thermochimique dans un seul et même matériau rend, *a priori*, les composés péritectiques particulièrement intéressants. Les valeurs de densité énergétique effective pourraient atteindre jusqu'à 650 kWh/m^3, soit autant, voire plus, que celles des réactions gaz-solide typiquement comprises entre 200 et 500 kWh/m^3 une fois les contraintes scientifiques et techniques prises en compte [12].
Cependant, la synthèse et l'usage des composés péritectiques peuvent également être soumis à des contraintes scientifiques et techniques. Parmi les principaux potentiels verrous scientifiques envisageables pendant la formation du péritectique, on peut citer : (i) la sédimentation, liée à une trop grande différence des densités des phases amenées à coexister (phases liquide et propéritectique), (ii) la ségrégation chimique, liée à une trop grande différence de la vitesse de diffusion du soluté dans les phases solide propéritectique et liquide en présence, et (iii) une diffusion du soluté restant dans les premières couches de péritectique solide formé tellement lente que la transformation resterait inachevée.

Une solution pour surmonter ces inconvénients et pour approcher autant que possible la limite théorique de l'enthalpie serait de générer des sites de nucléation de la phase solide propéritectique de la manière la plus fine et la plus homogène possible dans la phase liquide. Il en résultera une augmentation de la surface spécifique entre les réactifs (phase propéritectique solide et phase liquide) favorisant la réaction chimique qui, de ce fait, facilitera alors le phénomène de transformation de la phase solide péritectique. La nucléation hétérogène de la phase solide pourrait être réalisée soit en utilisant des structures poreuses ou fibreuses pour accueillir le matériau de stockage, soit en dispersant directement des nanoparticules dans le matériau de stockage.

2.2. Cas du composé péritectique $Li_4Br(OH)_3$

Le screening des systèmes binaires à base de sels a permis d'identifier le composé péritectique du système LiOH/LiBr comme le plus prometteur en termes de densité énergétique (~430 kWh/m^3) pour une température de transition péritectique ~ 304 °C :

$$3LiOH + LiBr \rightleftharpoons Li_4Br(OH)_3.$$

L'utilisation de $Li_4Br(OH)_3$ permettrait donc le développement d'unités de stockage thermique ultra-compactes sans avoir besoin de mettre en place de nouvelles technologies complexes.

Les fonctions enthalpies-température de $Li_4Br(OH)_3$ calculées, à pression ambiante, pour les deux cas limites du processus de solidification, conditions à l'équilibre et de Scheil-Gulliver, sont présentées dans la figure 2. Même dans le cas le plus pessimiste, celui hors-équilibre pour lequel la diffusion du soluté serait nulle en phase solide et ne pourrait donc se faire qu'en phase liquide, la valeur de l'enthalpie reste très intéressante même si la température de transition n'est plus constante.

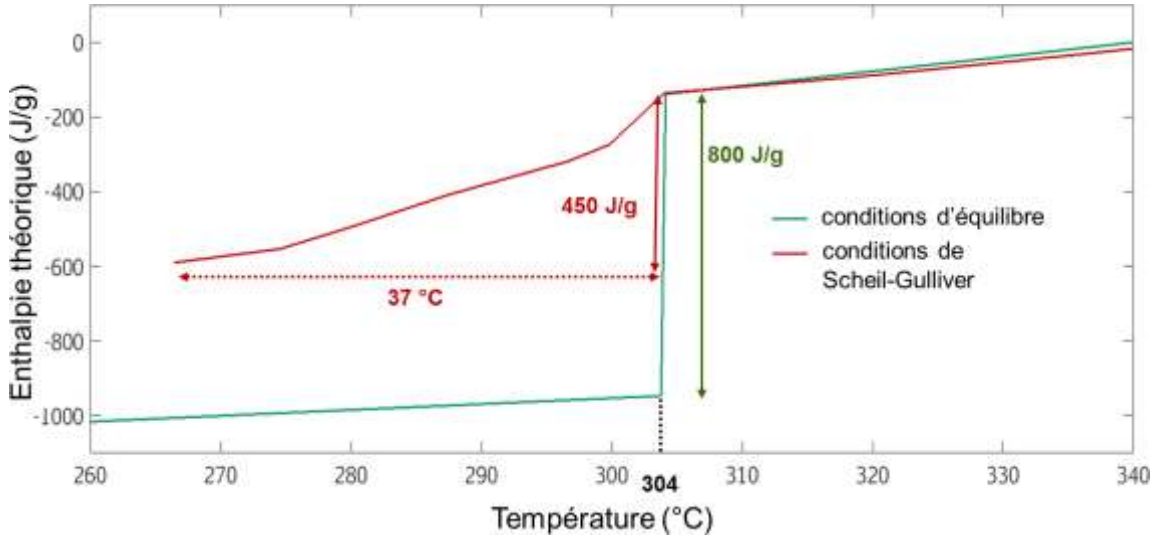

Figure 2 : *Evolution de l'enthalpie de $Li_4Br(OH)_3$ au cours de sa solidification pour les conditions d'équilibre et de Scheil-Gulliver*

Cette observation a incité le lancement des expérimentations de synthèse puisque si Honnerscheid et al. ont démontré expérimentalement l'existence de Li4Br(OH)3 [5], celui-ci n'a jamais été synthétisé en quantité suffisante pour être caractérisé.

3. Premiers résultats expérimentaux de $Li_4Br(OH)_3$ – Comparaison avec les calculs théoriques

3.1. Matériaux et méthodes

Le tableau 1 rassemble les informations générales sur les produits chimiques LiOH et LiBr utilisés pour la synthèse de $Li_4Br(OH)_3$. LiOH et LiBr étant très hygroscopiques, la préparation des échantillons s'est faite dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon afin d'éviter en particulier leur hydratation.

Produits chimiques / Fournisseur	Pureté	Masse molaire *M*	Température de fusion T_m
	%	g/mol	°C
LiOH / Acros Organics	99+	23.95	462
LiBr / Acros Organics	98	86.84	552

Tableau 1 : *Propriétés physiques de LiOH et LiBr utilisés pour la synthèse de $Li_4Br(OH)_3$*

Une fois l'échantillon 3LiOH·LiBr placé dans un creuset en acier étanche, la synthèse par voie thermique a été effectuée dans un four standard (N120/85HA, Nabertherm). L'échantillon, broyé, est ensuite placé dans un capillaire sous atmosphère contrôlée puis caractérisé par diffraction des rayons X (DRX) pour vérifier la présence de $Li_4Br(OH)_3$. La structure cristalline a été déterminée sur la base des données de diffraction des rayons X recueillies à température ambiante avec un diffractomètre à poudre PANALYTICAL X'PERT 3 (MoK α, λ = 0,71073 Å).

La fonction enthalpie-température du produit $Li_4Br(OH)_3$ synthétisé est obtenue en utilisant un calorimètre à balayage différentiel (DSC Sensys 3D, SETARAM) en mode stepscan [13].
Parallèlement, des expérimentations *in situ* sous atmosphère d'azote ont été menées en utilisant un microscope électronique à balayage environnemental (Zeiss Evo 50) couplé à une platine chauffante [20 - 800 °C]. La synthèse de $Li_4Br(OH)_3$ ayant été confirmé par DRX, sa morphologie a pu être observée.

3.2. Résultats et Discussion

Plusieurs ajustements ont dû être apportés aux programmes de température appliqués suite aux problèmes rencontrés lors des différentes expérimentations menées pour trouver le bon protocole de synthèse : incompatibilité chimique entre le matériau à synthétiser et le creuset utilisé, problème de fuites sous formes liquide et gazeuses etc.
Finalement, $Li_4Br(OH)_3$ a été synthétisé avec une pureté supérieure à 98% (estimation à partir de la méthode Rietveld) par voie thermique standard mais également par voie thermique dans la chambre du microscope électronique.
La figure 3 montre la comparaison du diffractogramme de $Li_4Br(OH)_3$ obtenu expérimentalement avec la signature établie par Honnerscheid *et al*. [5]. Les deux diffractogrammes se superposent quasi-parfaitement. La structure cristalline monoclinique simple (groupe d'espace : P 1 21/m 1) a été déterminée sur la base des données de diffraction des rayons X recueillies à température ambiante. Les paramètres de mailles sont en accord avec ceux établis dans [5] ; à savoir a = 545,56 pm, b = 758,36 pm, c = 650,35 pm et
β = 93,82 °. La seconde phase estimée à moins de 2% correspond à la présence en excès de LiBr hydraté.

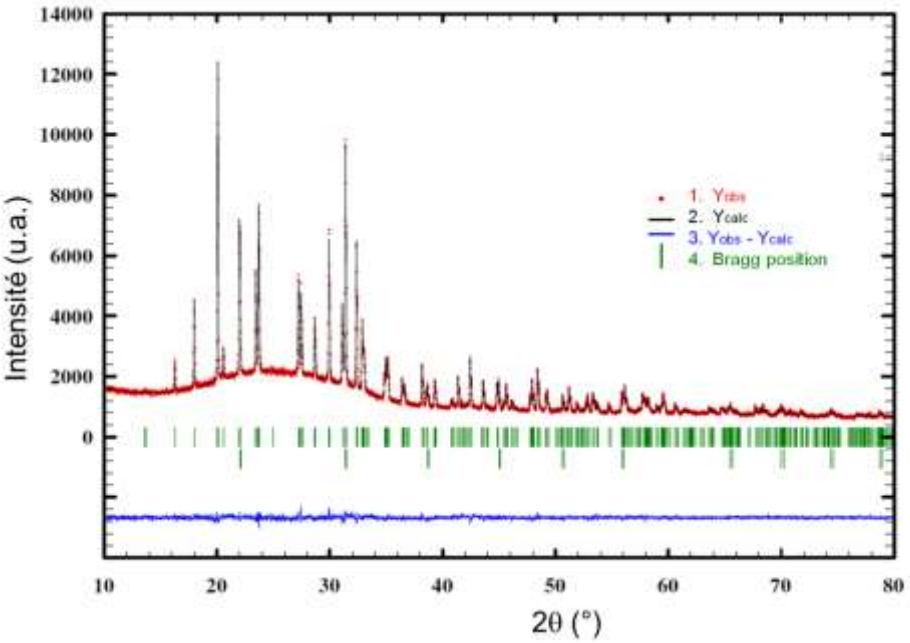

Figure 3 : *Comparaison des diffractogrammes de Li4Br(OH)3 calculé (ligne noire) avec celle du produit obtenu expérimentalement mesurée (points rouges)*

La morphologie du composé péritectique $Li_4Br(OH)_3$ a pu ainsi être observée au microscope électronique avec certitude (Fig. 4.). Comme prévu par l'étude cristallographique de [5], la morphologie de $Li_4Br(OH)_3$ est bien lamellaire.

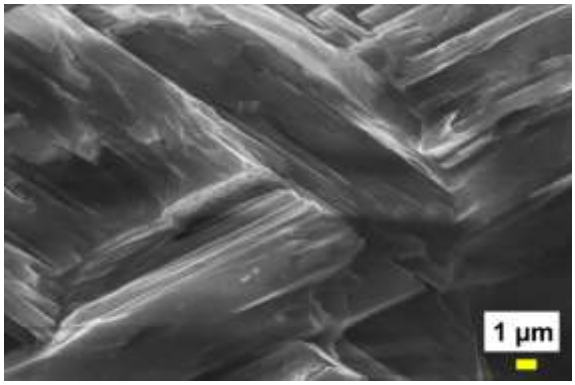

Figure 4 : *Morphologie lamellaire de $Li_4Br(OH)_3$ observée au microscope électronique à balayage*

Dans la figure 5, l'évolution de l'enthalpie de $Li_4Br(OH)_3$ mesurée expérimentalement est comparée à celles calculées pour les conditions à l'équilibre et de Scheil-Gulliver, à pression ambiante, une fois les valeurs expérimentales décalées de 14 °C. En effet, la transition péritectique se produit à 290 °C et non à 304 °C comme le suggère le diagramme de phases du système LiOH/LiBr. Cette valeur de 290 °C est en accord avec les valeurs expérimentales obtenues par [14] and [15]. Par ailleurs, la fonction expérimentale obtenue montre que les conditions d'équilibre ont été atteintes mais n'ont pas été maintenues pendant la durée totale de l'expérimentation provoquant une variation de notre composition initiale. Par ailleurs, il y a eu une perte de masse de 33 % au cours de l'expérience malgré les efforts déployés pour s'assurer de l'étanchéité du creuset. La densité énergétique gravimétrique liée à la transition du premier ordre est de 380 J/g pour une plage de température d'environ 10 °C. Néanmoins, cette première caractérisation thermique montre que la valeur de densité énergétique évaluée a été largement sous-estimée. Si on prend en compte cette perte de masse, la densité énergétique est estimée à environ 570 J/g.

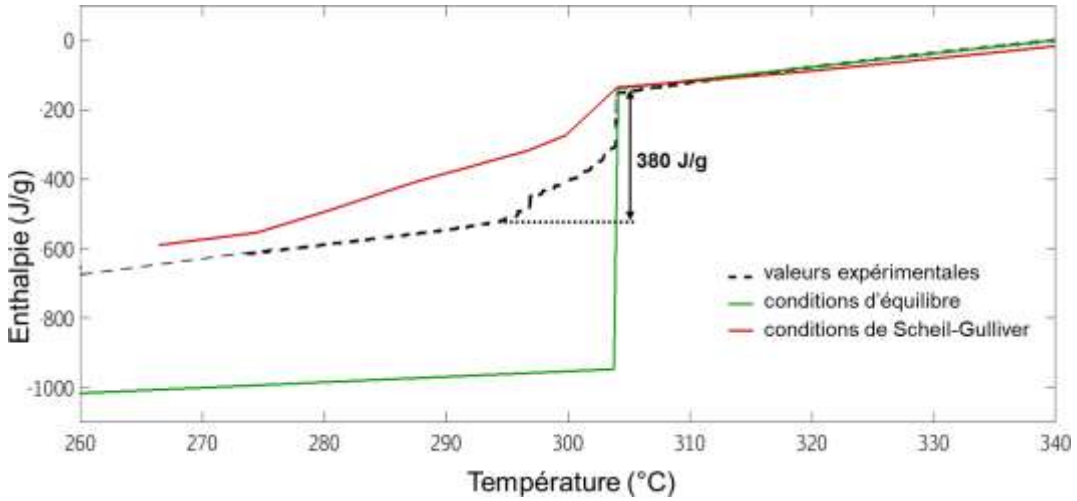

Figure 5 : *Comparaison des fonctions enthalpie-température calculées avec la fonction obtenue expérimentalement par DSC en mode stepscan*

Les travaux de [16] montrent, à juste titre, qu'une fois la composition fixée, ce qui n'a pas été le cas dans notre expérimentation, qu'il faut et qu'il est possible de s'affranchir des erreurs expérimentales biaisant les résultats obtenus pour l'établissement des fonctions enthalpie-température. Celles-ci ne doivent pas en effet varier avec la masse de l'échantillon. Cet aspect fera l'objet d'une étude ultérieure approfondie.

4. Conclusion

Une étude théorique a permis d'identifier $Li_4Br(OH)_3$ comme matériau de stockage thermique pour des applications autour de 300°C. Ce matériau n'est pas un matériau à changement de phase ; catégorie généralement considérée pour les unités de stockage pour une gamme de températures de travail variant entre 300 et 600°C. Il s'agit d'un composé péritectique non disponible sur le marché qu'il a donc fallu synthétiser.
La synthèse réussie de $Li_4Br(OH)_3$ et sa caractérisation thermique ont montré que ce nouveau matériau peut fournir une énergie comparable, voire supérieure, par rapport aux meilleures réactions solide-gaz en cours de développement. En outre, contrairement aux matériaux de stockage thermique thermochimique, $Li_4Br(OH)_3$ ne nécessite pas de technologie complexe pour sa production.
Les résultats prometteurs obtenus jusqu'à présent laissent penser que les capacités des composés péritectiques sont effectivement supérieures à celles des matériaux à changement de phase actuellement utilisés. Par conséquent, $Li_4Br(OH)_3$ peut permettre un stockage d'énergie thermique ultra-compact à un coût d'investissement intéressant, tout en fonctionnant à une température presque constante et sous pression ambiante.

Ainsi, $Li_4Br(OH)_3$ est un matériau attractif qui nécessite une étude et une caractérisation plus poussées, notamment en ce qui concerne sa stabilité chimique au cours de cyclages thermiques et sa compatibilité avec les matériaux utilisés pour les cuves de confinement et les échangeurs de chaleur.

Références

[1] X. Li, S. Wu, Y. Wang, L.Xie, Experimental investigation and thermodynamic modeling of an innovative molten salt for thermal energy storage, *Applied Energy,* 212 (2018), 516-526.

[2] Y. Jiang, Y. Sun, M. Liu, F. Bruno, S. Li, Eutectic Na2CO3-NaCl salt: A new phase change material for high temperature thermal storage, *Solar Energy Materials and Solar Cells,* 152 (2016), 155-160.

[3] A. Maccari, D. Bissi, G. Casubolo, F. Guerrini, L. Lucatello, G. Luna, A. Rivaben, E. Savoldi, S. Tamano, M. Znanella, Archimede Solar Energy molten salt parabolic trough demo plant : a step towards the new frontiers of CSP, *Energy Procedia*, 69 (2015), 1643-1651.

[4] F. Achchaq, Au-delà de la microénergie : les matériaux péritectiques pour stocker la chaleur, clé de voûte pour une transition énergétique réussie ? Inventer l'avenir. L'ingénierie se met au vert, CNRS Editions (2018).

[5] A. Hönnerscheid, J.Nuss, C. Mühle, M. Jansen, The Crystal Structures of the Lithium Hydroxide Halides $Li_4(OH)_3Br$ and $Li_4(OH)_3I$, *Z. Anor. Allg. Chem*. 609 (2003), 317-320.

[6] D. Li, Y. Hu, D. Li, J. Wang, Combined-cycle gas turbine power plant integration with cascaded latent heat thermal storage for fast dynamic responses, *Energy Conversion and Management*, 183 (2019), 1-13.

[7] Q. Li, C. Li, Z. Du, F. Jiang, Y. Ding, A review of performance investigation and enhancement of shell and tube thermal energy storage device containing molten salt based phase change materials for medium and high temperature applications, *Applied Energy*, 255 (2019), 113806.

[8] N. Saunders, A.P. Miodownik, CALPHAD Calculation of Phase Diagrams-A comprehensive guide. Pergamon Press (1998).

[9] A. Kroupa, Modelling of phase diagrams and thermodynamic properties using Calphad method – Development of thermodynamic databases, *Computational Materials Science*, 66 (2013), 3-13.

[10] F. Achchaq, E. Palomo del Barrio, A proposition of peritectic structures as candidates for thermal energy storage, *Energy Procedia* 139 (2017) 346-351.

[11] M. Liu, J. C. Gomez, C. S. Turchi, N. H. S. Tay, W. Saman, F. Bruno, Determination of thermo-physical properties and stability testing of high-temperature phase-change materials for CSP applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 139 (2015), 81-87.

[12] D. Aydin, S. P. Casey, S. Riffat, The latest advancements on thermochemical heat storage systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 41 (2015), 356-367.

[13] F. Achchaq, E. Palomo del Barrio, E. Lebraud, S. Péchev, J. Toutain, Development of a new LiBr/LioH-based alloy for thermal energy storage, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 131 (2019), 173-179.

[14] P. Hartwig, W. Weppener, Ionic conductivities of lithium-halide-based quaternary compounds, Solid State Ionics 3-4 (1981), 249-254.

[15] N.A. Reshetnikov, Unzhakov G.M. Izv, Fiz.-Khim Nauch.-Issled. Inst. Irkutsk. Gosud. Univ. 2 (1953) 23 (in Russian).

[16] S. Gibout, E. Franquet, J.-P. Dumas, J.-P. Bedecarrats, Détermination de l'enthalpie de fusion de solutions par une méthode inverse à partir d'expériences, simulées de calorimétrie, 25-27 Mai 2011, Perpignan, SFT2011.

Remerciements

Les auteurs souhaitent exprimer leur gratitude envers l'agence nationale de la recherche ANR pour son soutien financier à la subvention de Pc2TES : Projet ANR-16-CE06-0012-01.