



HAL
open science

Caractérisation jusqu'à 9 GHz de solutions corrosives eau/bromure de lithium à l'aide d'un connecteur SMA faible coût

A-L Perrier, Gregory Houzet, Jonathan Outin, Edouard Rochefeuille, B. Fléchet, Benoît Stutz, Thierry Lacrevez

► To cite this version:

A-L Perrier, Gregory Houzet, Jonathan Outin, Edouard Rochefeuille, B. Fléchet, et al.. Caractérisation jusqu'à 9 GHz de solutions corrosives eau/bromure de lithium à l'aide d'un connecteur SMA faible coût. 17èmes Journées de Caractérisation Microondes et Matériaux (JCMM 2023), Apr 2023, Tours, France. hal-04063071

HAL Id: hal-04063071

<https://hal.science/hal-04063071>

Submitted on 11 Apr 2023

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.

Caractérisation jusqu'à 9 GHz de solutions corrosives eau/bromure de lithium à l'aide d'un connecteur SMA faible coût

Anne-Laure Perrier¹, Gregory Houzet², Jonathan Outin¹, Edouard Rochefeuille², Bernard Fléchet²,
Benoit Stutz¹, Thierry Lacrevez²

¹LOCIE, 60 avenue du Lac Léman, 73376 Le Bourget-du-Lac

²IMEP-LAHC, 73376 Le Bourget-du-Lac

anne-laure.perrier@univ-smb.fr

Résumé — Dans ce papier nous présentons des résultats d'extraction jusqu'à 9 GHz de la permittivité complexe de huit solutions aqueuses de bromure de lithium (LiBr(aq)). Ces solutions, réputées très corrosives, ont des concentrations massiques mesurées variant de 1 % à 54 % de LiBr et une conductivité pouvant atteindre 140 mS/cm. Les mesures hyperfréquences ont été réalisées à l'aide d'un connecteur SMA faible coût utilisé comme sonde coaxiale en circuit ouvert puis mise en contact avec les liquides à caractériser. A partir de la mesure du coefficient de réflexion nous pouvons extraire la permittivité complexe des solutions de LiBr(aq) et analyser son évolution en fonction de la concentration en LiBr. Pour réaliser cette extraction de la permittivité complexe nous avons comparé deux méthodes d'extraction différentes. Nous montrons que la permittivité relative complexe varie très fortement (partie réelle qui diminue et partie imaginaire qui augmente) pour des solutions ayant une concentration massique comprise entre 1 % et 30 % de LiBr. L'évolution est ensuite moins importante pour les concentrations plus élevées avec une inversion du sens de variation pour les concentrations supérieures à 40 %.

I. INTRODUCTION

Les machines à absorption sont principalement utilisées pour générer du froid à partir d'une source chaude (voisine de 100 °C) et d'une source intermédiaire (température ambiante). Le couple eau-bromure de lithium LiBr/H₂O reste le couple thermo-chimique permettant d'obtenir les meilleures performances ces machines [1].

Dans le contexte énergétique actuel où la recherche porte sur la récupération d'énergie fatale, l'utilisation de ce type de machines est de plus en plus pertinente. L'optimisation de ces machines nécessite d'accéder aux distributions de température et de concentration de ces solutions de LiBr(aq).

A notre connaissance les solutions de LiBr(aq) n'ont jamais été caractérisées dans le spectre des hyperfréquences afin d'extraire leur permittivité. La difficulté est accrue du fait de la très forte corrosivité de ces solutions qui impose l'utilisation de cellules de test spécifiques, sans danger pour le manipulateur et réalisées avec des matériaux adaptés. La corrosivité du LiBr exclue l'utilisation de certains métaux et polymères. De nombreux travaux ont été effectués pour mesurer la permittivité de diverses solutions salines comme l'eau de mer, des solutions pures de NaCl [2] ou d'autres liquides spécifiques [3]. Il est montré qu'il existe une forte corrélation entre la permittivité complexe d'un liquide et le couple température-concentration.

L'objectif de ce travail est de quantifier la variation de permittivité de différentes solutions de LiBr(aq) en fonction de leur concentration massique sur une plage de fréquence, allant de quelques kHz jusqu'à 9 GHz mais aussi de mettre

en place une technique de caractérisation adaptée aux contraintes liées à la forte corrosivité du LiBr. Cette caractérisation, présentée dans ce papier en fonction de la concentration en LiBr, devra ensuite être faite en fonction de la température de la solution. L'objectif final étant de découvrir si des variations de permittivité seraient suffisantes à une fréquence donnée ou sur une plage de fréquences données afin de réaliser, par la suite, un capteur de concentration en LiBr et/ou de température. Ce capteur devra être sensible à des solutions de LiBr(aq) ayant une concentration massique variant entre 35 et 60 % de LiBr et des températures allant de 25 à 45 °C correspondant aux concentrations et températures de fonctionnement des machines à absorption.

Le paragraphe 2 présente la méthodologie comprenant la réalisation des solutions salines de LiBr(aq), la permittivité relative théorique de certains liquides de référence, le principe de la mesure hyperfréquence et les deux techniques d'extraction de la permittivité que nous avons utilisé. Le paragraphe 3 présente les résultats obtenus et, enfin, nous concluons dans le paragraphe 4.

II. MISE EN ŒUVRE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE

A. Réalisation de solutions de LiBr(aq)

TABLEAU I. MESURES DE CONCENTRATION ET DE CONDUCTIVITE DES SOLUTIONS DE REFERENCES ET DES SOLUTIONS DE LiBr(AQ).

Concentration désirée (% massique)	Concentration mesurée (% massique)	Conductivité mesurée (mS/cm à 25 °C)
1	1.2	11.1
5	6.4	45.9
10	12.8	80.8
20	23.8	126.3
30	32.8	145.6
40	41	143.8
50	47.8	125.2
60	53.9	99
Liquides de référence		Conductivité mesurée (µS/cm à 25 °C)
Eau distillée		1
Éthanol		1.76
Méthanol		2.2
Eau du robinet		207

Des solutions de LiBr(aq) à différentes concentrations massiques ont été réalisées afin d'être caractérisées. Pour couvrir toute la plage de concentrations 2 litres de solutions ayant une concentration massique de 60 % de LiBr

(1746.1 g de LiBr dissout dans de l'eau distillée) ont été dilués dans l'objectif de créer 500 ml de solutions ayant des concentrations massiques de 1 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 % et 60 % de LiBr. La concentration de ces différentes solutions a ensuite été mesurée au pycnomètre et leurs conductivités ont été mesurées à l'aide d'un conductimètre Consort K916. Les conductivités de l'eau distillée, du méthanol à 99.8 %, de l'éthanol à 99.99 %, servant de liquides de référence, ainsi que l'eau du robinet ont aussi été mesurées. Toutes les mesures de concentrations et de conductivités sont présentées sur le Tableau I.

La Fig. 1 présente les mesures de conductivité à 25°C des solutions de LiBr(aq) en fonction de leur concentration. La décroissance de conductivité observée pour les fortes concentrations massiques de LiBr (au-delà de 35 %) a déjà été observée par [4], [5].

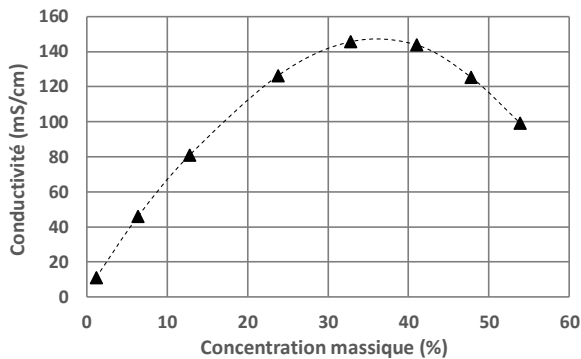


Fig. 1 Mesures de conductivité à 25 °C des solutions de LiBr(aq) en fonction de leurs concentrations massiques en LiBr.

B. Permittivité complexe des liquides de références

Différents liquides dont les permittivités sont connues avec précision peuvent être utilisés pour servir de référence et étalonner les procédures expérimentales. Pour notre étude nous choisissons l'eau distillée, le méthanol et l'éthanol comme références. Leur permittivité relative complexe peut être définie par l'équation (1) issue du modèle de Cole-Cole [6] avec les différents paramètres [7] qui sont donnés dans le Tableau II et les conductivités mesurées données dans le Tableau I.

TABLEAU II. PARAMETRES DES LIQUIDES DE REFERENCE.

	Eau distillée	Ethanol 99.5%	Méthanol 99.8%
ϵ_s	87.85	28.56	37.90
ϵ_∞	6.22	4.67	5.97
$\alpha_s [10^{-3}/^\circ\text{C}]$	-4.57	-6.34	-5.94
$\alpha_\infty [10^{-2}/^\circ\text{C}]$	-5.79	-1.40	-2.76
$\log(\tau_0[\text{s}])$	-14.23	-13.83	-13.05
$E_A[\text{kJ/mol}]$	18.02	23.11	15.72

$$\epsilon_r^*(\omega, T) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau_0 e^{\frac{E_A}{RT}}} + \epsilon_\infty + \frac{\sigma}{j\omega\epsilon_0} \quad (1)$$

où ϵ_r^* est la permittivité relative complexe du milieu, ϵ_s est la permittivité statique, ϵ_∞ est la permittivité limite à haute fréquence, ϵ_0 est la permittivité du vide, ω est la fréquence angulaire, σ est la conductivité statique, R est la constante

des gaz parfait, E_A est l'énergie d'activation et τ_0 est le temps de relaxation.

La Fig. 2 présente les parties réelles et imaginaires de la permittivité relative des liquides de références issues de l'équation (1) et en utilisant les paramètres donnés dans les Tableaux I et II.

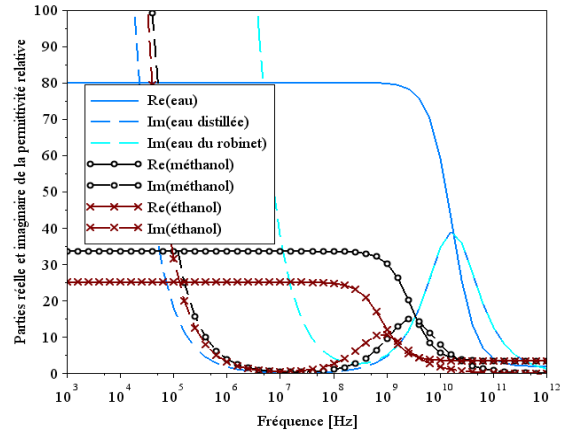


Fig. 2 Permittivité relative théorique des liquides de référence.

C. Technique de caractérisation

Nous utilisons une sonde coaxiale en circuit ouvert plongée dans le liquide à caractériser. Les mesures hyperfréquences du coefficient de réflexion (S_{11}) sont réalisées à l'aide d'un VNA P9372A 300 kHz-9 GHz de Keysight. Le calibrage du système de mesure (VNA + cordon coaxial semi-rigide) est effectué automatiquement au moyen d'un kit électronique. Comme présenté sur la Fig. 3, le plan de référence de la mesure (noté S_{11}') se situe en sortie du connecteur male du cordon coaxial semi-rigide d'impédance caractéristique 50 Ω .

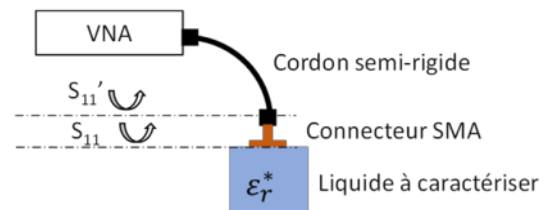


Fig. 3 Principe de caractérisation des solutions de LiBr(aq).

La sonde coaxiale plongée dans le liquide sous test est constituée d'un connecteur de type SMA femelle, usuellement monté sur bord de carte PCB de Wirth Elektronik (ref. 60312202114514) et détourné de sa fonction première. Ce connecteur a été retenu pour son faible coût et sa résistance aux solutions corrosives de LiBr(aq). Il a cependant été modifié en lui retirant toutes ses broches afin de créer une surface plane en contact avec le liquide. C'est au niveau de cette interface de contact que le liquide va être caractérisé par la mesure du coefficient de réflexion noté S_{11} sur la Fig. 3. Les deux méthodes d'extraction décrites en paragraphe II.D. permettront de déplacer le plan de référence après calibrage associé à la mesure de S_{11}' vers le plan associé à la mesure du paramètre S_{11} .

D. Méthodes d'extraction de la permittivité

Deux méthodes d'extraction de la permittivité complexe ont été mises en œuvre et évaluées.

La première, issue du papier de Wagner et al. [7], est basée sur un calibrage Open-Water-Liquid (OWL). Dans ce papier, les auteurs ont démontré que pour chaque milieu m , situé en bout de sonde, la permittivité relative était reliée à S_{11} par l'équation (2). Pour utiliser cette méthode nous utilisons quatre milieux de référence : l'air, l'eau distillée, l'éthanol et le méthanol.

$$S_{11}^m c_1 - c_2 - \varepsilon_{r,m}^* c_3 = \varepsilon_{r,m}^* S_{11}^m \quad (2)$$

Où c_1, c_2, c_3 constituent une matrice c permettant de prendre en compte une capacité liée à l'effet de frange en bout de sonde, l'effet capacitif du milieu (air et liquides) ainsi que l'atténuation et le déphasage introduit par le connecteur SMA situé entre les plans de mesure des paramètres S_{11} et S_{11}' (Fig.3) [7], [8]. Pour quatre milieux de références l'équation (2) est représentée sous la forme matricielle de l'équation (3) avec O pour Open (air), W pour Water, E pour Ethanol et M pour Méthanol.

$$\begin{pmatrix} S_{11}^O & -1 & \varepsilon_{r,O} \\ S_{11}^W & -1 & \varepsilon_{r,W}^* \\ S_{11}^E & -1 & \varepsilon_{r,E}^* \\ S_{11}^M & -1 & \varepsilon_{r,M}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\varepsilon_{r,O} S_{11}^O \\ -\varepsilon_{r,W}^* S_{11}^W \\ -\varepsilon_{r,E}^* S_{11}^E \\ -\varepsilon_{r,M}^* S_{11}^M \end{pmatrix} \quad (3)$$

La permittivité relative complexe des quatre milieux de références, tirée de l'équation (1) est utilisée dans l'équation (3) afin de déterminer la matrice c par résolution numérique. Les constituants de cette matrice c sont ensuite utilisés dans l'équation (2) pour extraire la permittivité relative complexe du milieu à caractériser (c'est-à-dire les différentes solutions de LiBr(aq)).

La seconde méthode d'extraction de la permittivité que nous avons testée est celle développée par Lacrevez et al. [9] en utilisant deux milieux de référence (l'air et l'eau distillée). Pour adapter cette méthode à notre configuration de test, il est nécessaire de « de-embedder » le connecteur SMA (sonde) pour placer la référence de mesure à l'interface sonde - liquide. Pour cela il est nécessaire de connaître l'exposant de propagation du connecteur SMA. Ainsi, nous avons mesuré l'exposant de propagation d'un adaptateur SMA-femelle vers SMA-femelle du même fabricant et supposé de mêmes caractéristiques électriques que le connecteur servant de sonde ($\alpha \approx 0$ Np/m et $\beta = 28.9$ rad/m à la fréquence de 1 GHz). L'extraction de la permittivité complexe est ensuite réalisée à partir des paramètres S_{11} . Cette méthode prend en compte l'effet capacitif ainsi que les pertes du milieu en bout de sonde.

III. RESULTATS

La permittivité relative des solutions de LiBr(aq), extraite par les deux méthodes, est présentée sur les Fig 4 et Fig. 5 jusqu'à 9 GHz. La légende est la même pour les deux figures. En trait plein apparaissent les résultats de mesures

et en pointillé les résultats théoriques des liquides de référence (eau distillée, éthanol et méthanol).

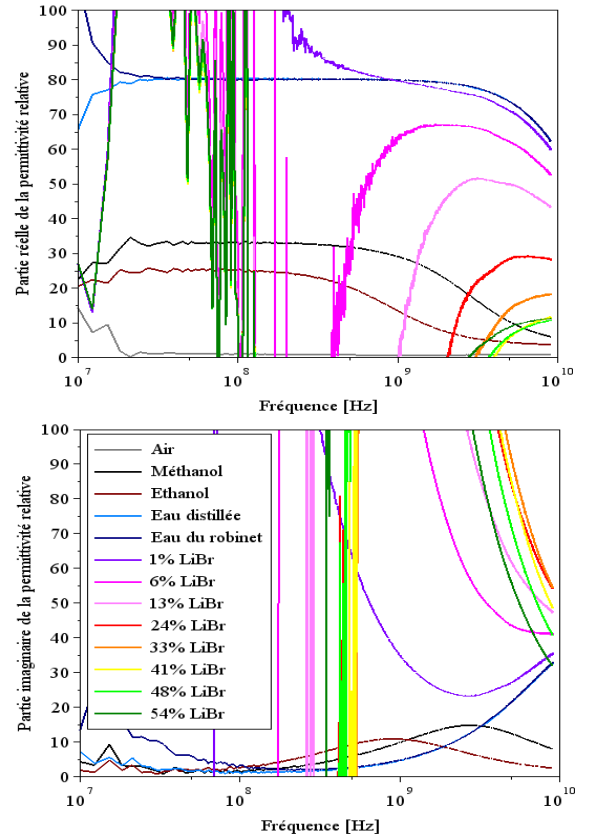


Fig. 4 Extraction de la permittivité relative des différentes solutions de LiBr(aq) en utilisant la méthode de Wagner et al. [7].

Sur la Fig 4 les courbes correspondent à des mesures mais il faut avoir conscience que, pour les quatre milieux de références, se sont en réalité les équations théoriques (3) et (2) qui ont permis de réajuster les courbes. Ainsi, pour les quatre milieux de références les courbes présentées quasi-parfaites sont en réalité des résultats quasi-théoriques. Concernant l'extraction de la permittivité des solutions de LiBr(aq) nous observons que cette méthode ne fonctionne pas à basses fréquences car la partie réelle de la permittivité relative est négative ou tend vers l'infini ; mais que les résultats peuvent être cohérents en fin de la gamme de fréquences, autour de 9 GHz. Rappelons que le modèle utilisé considère que seule une capacité existe en bout de sonde et qu'il ne prend pas en compte les pertes du milieu. Ceci peut être à l'origine des problèmes visualisés en basses fréquences pour cette méthode d'extraction.

Sur la Fig. 5 l'air et l'eau sont les matériaux de référence nécessaires à l'extraction de la permittivité. L'éthanol et le méthanol sont caractérisés comme des liquides inconnus au même titre que les solutions de LiBr(aq). Nous remarquons que les courbes théoriques et pratiques de l'éthanol et du méthanol sont très similaires, des basses fréquences jusqu'à 6 GHz permettant de valider la méthode d'extraction de la permittivité dans cette gamme de fréquence. Le léger décalage visualisé entre les courbes théorique et expérimental de l'éthanol peut s'expliquer par le fait que la

solution d'éthanol caractérisée est pure à 99.99 % alors que la courbe théorique correspond à de l'éthanol pur à 99.5 %. A partir de 6 GHz environ, nous observons que les parties réelle et imaginaire de la permittivité relative de l'éthanol et du méthanol augmentent brusquement et ne suivent plus les courbes théoriques. Nous émettons plusieurs hypothèses sur ce problème en hautes fréquences : 1) le modèle R-C parallèle utilisé en bout de sonde n'est plus valable car la distance entre le conducteur central et la masse devient trop importante devant la longueur d'onde autorisant une propagation entre ces deux conducteurs, 2) l'effet de frange n'est pas considéré dans le modèle et 3) il se peut que nous ayons des pertes par radiation dans le milieu.

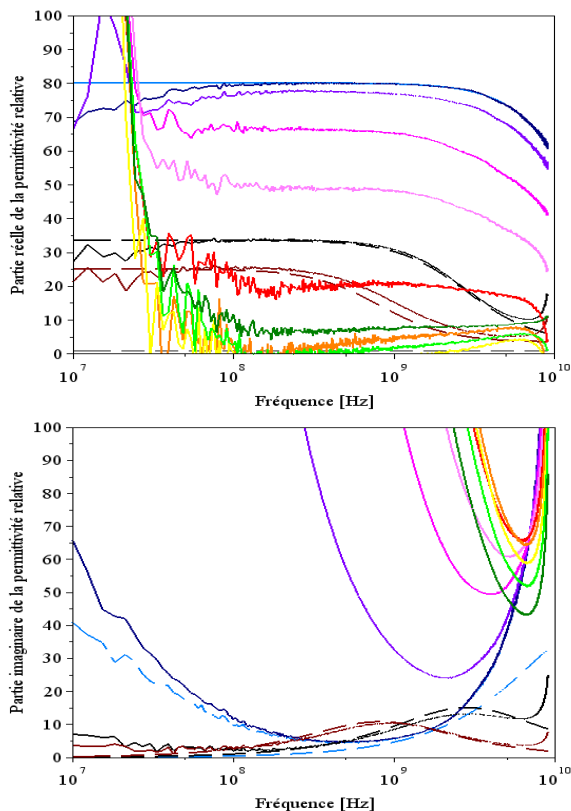


Fig. 5 Extraction de la permittivité relative des différentes solutions de LiBr(aq) en utilisant la méthode de Lacrevez et al [9].

Nous notons aussi que pour les plus fortes concentrations, qui présentent une conductivité élevée, la partie réelle de la permittivité relative devient négative ce qui est contraire à tous les modèles théoriques. Nous concluons que la méthode proposée est valide pour des fréquences inférieures à 6 GHz et pour des solutions n'ayant pas de fortes conductivités.

Pour les deux méthodes d'extraction, comme attendu la partie réelle de la permittivité relative et la tangente de perte des solutions de LiBr(aq) dépendent fortement de leur concentration massique. Pour les concentrations comprises entre 1 % et 33 % la partie réelle de la permittivité relative diminue très rapidement alors que la tangente de perte augmente. Cette variation est moins conséquente pour les concentrations au-delà de 33 %, avec une inversion du sens de variation pour des concentrations supérieures à 40 %. Ce phénomène d'inversion du sens de variation auquel nous

n'avons aucune explication est similaire à celui observé sur la courbe de conductivité de la Fig. 1 avec une inversion de pente pour une concentration massique de LiBr supérieur à 35 %. Les deux méthodes sont complémentaires puisque l'une fonctionne des basses fréquences jusqu'à 6 GHz et l'autre fonctionne plutôt au-delà des 6 GHz. Une combinaison des deux méthodes d'extraction ou une amélioration du modèle nous permettrons d'obtenir des résultats cohérents sur la totalité de la plage de mesure.

IV. CONCLUSION

A l'aide d'un connecteur SMA bas coût nous avons pu caractériser des solutions salines corrosives de LiBr(aq) de concentration massique allant de 1 % à 54 % en utilisant deux méthodes d'extraction de la permittivité. La première méthode n'est pas correcte en basse fréquences venant sûrement du fait que les pertes dans le milieu ne sont pas prises en compte dans le modèle. Pour la seconde méthode, les résultats sur la permittivité complexe apparaissent valables de 10 MHz à 6 GHz. Bien que cette seconde méthode d'extraction soit validée par des courbes théoriques et expérimentales en très bon accord pour l'éthanol et le méthanol, il semble nécessaire de revoir la méthodologie de caractérisation pour les solutions de LiBr(aq) les plus concentrées c'est-à-dire celles présentant de très fortes pertes conductrices. Des études complémentaires en simulations électromagnétiques doivent être menées afin d'améliorer notre compréhension des résultats.

REFERENCES

- [1] A. Altamirano, N. L. Pierrès, et B. Stutz, « Review of small-capacity single-stage continuous absorption systems operating on binary working fluids for cooling: Theoretical, experimental and commercial cycles », *International Journal of Refrigeration*, vol. 106, p. 350 373, oct. 2019.
- [2] A. Peyman, C. Gabriel, et E. H. Grant, « Complex permittivity of sodium chloride solutions at microwave frequencies », *Bioelectromagnetics*, vol. 28, no 4, p. 264 274, mai 2007.
- [3] A. P. Gregory et R. N. Clarke, « Tables of the complex permittivity of dielectric reference liquids at frequencies up to 5 GHz. », septembre 2001.
- [4] A. I. Shahata, A. F. Elsafty, et M. M. A. Elnasr, « Concentration Measurement Technique for Aqueous Lithium Bromide Solution in Vapor Absorption Air Conditioning Systems », vol. 2, p. 5, 2012.
- [5] S. Osta-Omar et C. Micallef, « Determination of Concentration of the Aqueous Lithium-Bromide Solution in a Vapor Absorption Refrigeration System by Measurement of Electrical Conductivity and Temperature », *Data*, vol. 2, no 1, p. 6, janv. 2017.
- [6] K. S. Cole et R. H. Cole, « Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, no 4, p. 341 351, avr. 1941.
- [7] N. Wagner, M. Schwing, et A. Scheuermann, « Numerical 3-D FEM and Experimental Analysis of the Open-Ended Coaxial Line Technique for Microwave Dielectric Spectroscopy on Soil », *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, vol. 52, p. 880 893, févr. 2014.
- [8] J. Z. Bao, C. C. Davis, et M. L. Swicord, « Microwave dielectric measurements of erythrocyte suspensions », *Biophysical Journal*, vol. 66, n° 6, p. 2173-2180, juin 1994.
- [9] T. Lacrevez et al., « Fast and robust RF characterization method of insulators used in high speed interconnects networks », in *2018 IEEE 22nd Workshop on Signal and Power Integrity (SPI)*, mai 2018, p. 14.