

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة غرداية

Université de Ghardaïa

N° d'enregistrement

/...../...../...../.....

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم هندسة طرائق

Département de génie des procédés

Mémoire de fin d'étude, en vue de l'obtention du diplôme

**Master**

Domaine : Science et technologie

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

**Thème**

*Étude expérimental et optimisation de la cristallisation de  
CaCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O pour la réduction de la surfusion*

Présenté par

BITOUR Soumia

Soutenue publiquement le : 11 /06 /2025

Devant le jury composé de :

RAACHE Imane	MCB	Université de Ghardaïa	Président
LAGHOUTER Oum Kelthoum	MCB	Université de Ghardaïa	Examineur
AGGOUN Mohammed salah	MAA	Université de Ghardaïa	Examineur
DAOUD Djamel	DR	URAER-Ghardaïa	Encadrant
BENSEDDIK Abdelouahab	DR	URAER-Ghardaïa	Co-encadrant

Année universitaire 2024/2025

## ***Remerciements***

*Tout d'abord, nous tenons à remercier Dieu Tout-Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il ma a donnée durant toutes ces années d'étude et pour réaliser ce modeste travail (Elhamdou Lillah).*

*Je ne peux commencer cette étude sans exprimer mon sincères remerciements à tous ceux qui m'ai aidée et encouragée de près ou de loin à réaliser ce travail, notamment : L'encadreur Dr. DAOUD Djamel et Dr. BENSEDDIK Abdelouahab, qui ont acceptés de m'encadre et de me suivre avec patience, compréhension et vigilance, ce qui ma a donné l'occasion de profiter de ses expériences dans la rédaction et la réalisation de ce mémoire, et pour ces précieux conseil.*

*Nous remercions vivement le chef de département de Génies de procédés Mme Bouamer K, et tous le corps Académique et scientifique de la faculté des sciences et de technologies à l'université de Ghardaïa en particulier au membres du jury de cette mémoire qu'ils m'ont fait l'honneur en acceptant d'examiner ce travail.*

*Je remercie vivement l'équipe d'unité de recherche applique énergie renouvelable (URAER) et J'adresse un merci tout particulier à tous les ingénieurs chimistes du laboratoire en particulièrement Mlle. Hadj Youcef Khadija et Mme. Hamdoune Ghania pour ses précieuse aide et pour ma suive de terminer mon travail.*

## *Dédicace*

( و اخر دعواهم ان الحمد لله رب العالمين )

*Je dédie ce modeste travail :*

*A Dieu le tout Miséricordieux, ton amour, tes grâce à mon endroit  
m'ont fortifiée dans la persévérance et l'ardeur au travail.*

*A mon sacrifier père, celui qui cherche à voir ma joie et ma réussite,  
que Dieu te protège, mon soutien moral.*

*A la source de mes efforts, ma vie et mon bonheur ; ma tender  
maman que j'adore ; que Dieu te protège.*

*A mes très chères sœurs la source d'amour : Asma, Hadjer et Sara.*

*A mes très chers frères la source d'espoir : Mohamed et Yaakoub.*

*A tout ma famille petite et grande merci pour votre encouragement et  
motivation.*

*A tous mes très chers amis sans exception.*

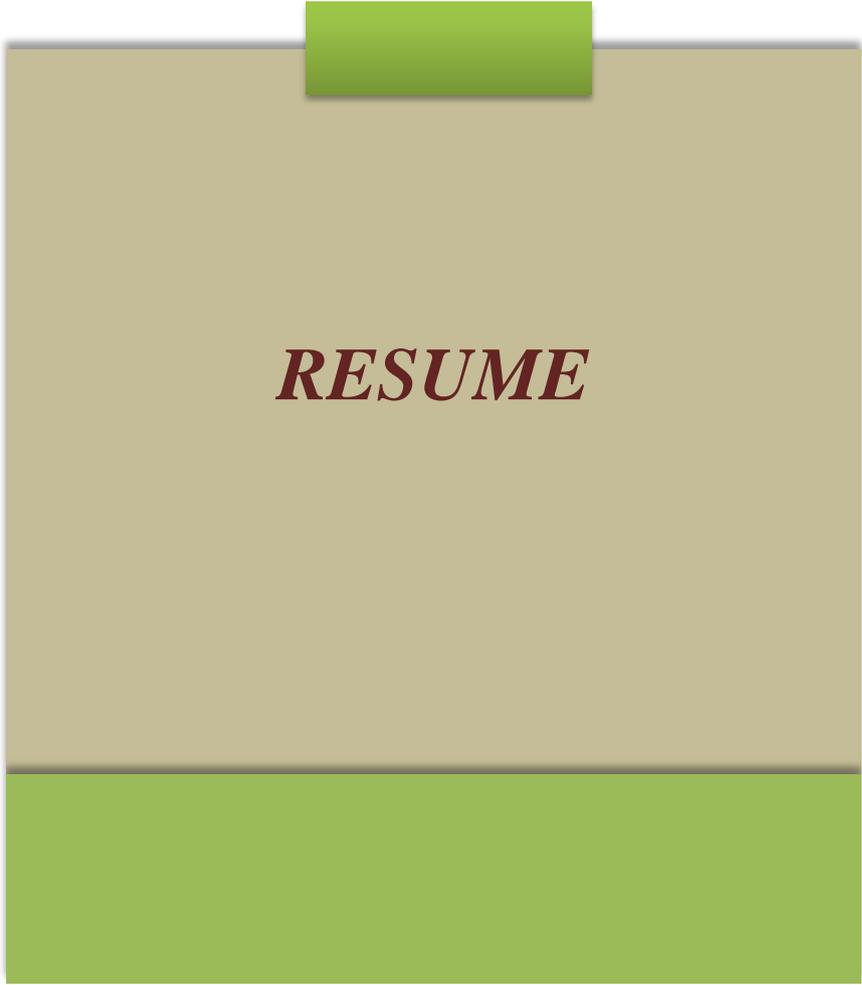
*A Mon encadreur Dr. DAOUD Djamel.*

*A tous mes enseignant chacun son nom.*

*A tous mes collègues de promo.*

*Tous ce qui contribue de près et de loin à l'élaboration de ce travail*





***RESUME***

## *Résumé*

Cette étude porte sur l'amélioration de la stabilité thermique du sel hydraté  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , en particulier la réduction de sa surfusion, phénomène qui limite son efficacité comme matériau à changement de phase. Plusieurs approches ont été explorées : congélation dirigée, utilisation de stabilisateurs ioniques ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ), ajout d'un agent de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et combinaison de ces stratégies. La congélation dirigée favorise une nucléation homogène, permettant aux échantillons traités de cristalliser à environ  $26\text{ }^\circ\text{C}$ , contre  $23\text{--}24\text{ }^\circ\text{C}$  pour le témoin. Ce traitement améliore la structure cristalline en réduisant la formation de phases indésirables ( $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ou eau libre), ce qui renforce la reproductibilité des cycles thermiques. L'ajout de  $\text{NaCl}$  ou de  $\text{KCl}$  induit une nucléation hétérogène en modifiant la structuration de l'eau autour des ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Toutefois, leur effet dépend fortement de la concentration : une dose excessive peut provoquer une séparation de phases ou abaisser trop la température de cristallisation, altérant ainsi les performances thermiques. L'agent  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ayant une structure cristalline similaire à celle du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , s'avère particulièrement efficace. À des concentrations de 1 à 3 %, il réduit la surfusion à seulement  $1\text{--}3\text{ }^\circ\text{C}$  (contre  $15\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}$  sans additif), stabilise la température de fusion ( $\sim 28\text{--}29\text{ }^\circ\text{C}$ ) et accélère la cristallisation. Cependant, à forte concentration ( $\sim 5\%$ ), il peut perturber l'équilibre thermodynamique. L'association de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{NaCl}$  et/ou  $\text{KCl}$  crée une synergie intéressante :  $\text{SrCl}_2$  initie la cristallisation, tandis que  $\text{NaCl}/\text{KCl}$  préservent l'homogénéité du mélange. Cette approche mixte améliore la stabilité cyclique sans altérer la capacité thermique. En conclusion, la congélation dirigée et le  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  offrent les meilleurs résultats, bien que le dosage optimal des additifs reste crucial pour éviter les effets secondaires.

**Mots clés :** MCP,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Surfusion, Agent de nucléation, Les stabilisateurs ioniques.

## *Abstract*

This study focuses on improving the thermal stability of the hydrated salt  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , in particular reducing its supercooling, a phenomenon that limits its effectiveness as a phase-change material. Several approaches have been explored: directed freezing, use of ionic stabilizers (NaCl, KCl), addition of a nucleating agent ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) and a combination of these strategies. Directed freezing promotes homogeneous nucleation, enabling treated samples to crystallize at around  $26^\circ\text{C}$ , compared with  $23\text{-}24^\circ\text{C}$  for the control. This treatment improves crystal structure by reducing the formation of undesirable phases ( $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  or free water), which enhances the reproducibility of thermal cycles. The addition of NaCl or KCl induces heterogeneous nucleation by altering the structuring of water around  $\text{Ca}^{2+}$  ions. However, their effect is highly concentration-dependent: an excessive dose can cause phase separation or lower the crystallization temperature too much, thus impairing thermal performance. The  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  agent, with a crystal structure similar to that of  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , is proving particularly effective. At concentrations of 1-3%, it reduces supercooling to just  $1\text{-}3^\circ\text{C}$  (vs.  $15\text{-}20^\circ\text{C}$  without additive), stabilizes melting temperature ( $\sim 28\text{-}29^\circ\text{C}$ ) and accelerates crystallization. However, at high concentrations ( $\sim 5\%$ ), it can disrupt thermodynamic equilibrium. Combining  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  with NaCl and/or KCl creates an interesting synergy:  $\text{SrCl}_2$  initiates crystallization, while NaCl/KCl preserve the homogeneity of the mixture. This mixed approach improves cyclic stability without altering heat capacity. In conclusion, directed freezing and  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  offer the best results, although optimal dosage of additives remains crucial to avoid side effects.

**Keywords:** PCMs, Calcium chloride hexahydrate, Supercooling, Nucleating agent, Ionic stabilizers.

## ملخص

تركز هذه الدراسة على تحسين الاستقرار الحراري للملح المائي  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ، ولا سيما الحد من التبريد الفائق، وهي ظاهرة تحد من فعاليته كمادة متغيرة الطور. وقد تم استكشاف عدة طرق: التجميد الموجه، واستخدام المثبتات الأيونية (كلوريد الصوديوم وكلوريد الكالسيوم)، وإضافة عامل تبلور ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ومزيج من هذه الاستراتيجيات. يعمل التجميد الموجه على تعزيز التبلور المتجانس، مما يسمح للعينات المعالجة بالتبلور عند حوالي 26 درجة مئوية، مقارنةً بـ 23-24 درجة مئوية للعينات الضابطة. تعمل هذه المعالجة على تحسين البنية البلورية عن طريق الحد من تكوين المراحل غير المرغوب فيها ( $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  أو الماء الحر)، مما يعزز إمكانية تكرار الدورات الحرارية. تحت إضافة كلوريد الصوديوم أو كلوريد الكالسيوم على التبلور غير المتجانس عن طريق تعديل هيكل الماء حول أيونات الكالسيوم<sup>2+</sup>. ومع ذلك، فإن تأثيرها يعتمد بشكل كبير على التركيز: يمكن أن تتسبب الجرعة الزائدة في فصل الطور أو خفض درجة حرارة التبلور أكثر من اللازم، وبالتالي إضعاف الأداء الحراري. وقد أثبت العامل  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ، الذي له بنية بلورية مماثلة لبنية كلوريد الكالسيوم ، فعاليته بشكل خاص. عند تراكيزات تتراوح بين 1-3%، يقلل من التبريد الفائق إلى 1-3 درجات مئوية فقط (مقارنةً بـ 15-20 درجة مئوية بدون المادة المضافة)، ويثبت درجة حرارة الانصهار (حوالي 28-29 درجة مئوية) ويسرع التبلور. ومع ذلك، عند التراكيزات العالية (حوالي 5%)، يمكن أن يعطل التوازن الديناميكي الحراري. ويؤدي الجمع بين  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  مع كلوريد الصوديوم و/أو كلوريد الصوديوم إلى تآزر مثير للاهتمام: يحفز  $\text{SrCl}_2$  على بدء التبلور، بينما يحافظ كلوريد الصوديوم/كلوريد الكالسيوم على تجانس الخليط. ويحسن هذا النهج المختلط من الاستقرار الدوري دون تغيير السعة الحرارية. في الختام، يقدم التجميد الموجه  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  أفضل النتائج، على الرغم من أن الجرعة المثلى من المواد المضافة تظل حاسمة لتجنب الآثار الجانبية.

**الكلمات المفتاحية:** المواد المتغيرة الطور، كلوريد سداسي الكالسيوم، التبريد الفائق، عامل التبلور، المثبتات الأيونية.

## *Liste d'abréviations*

**MCP** : Matériaux à changement de phase.

**C<sub>p</sub>** : la capacité calorifique massique (J/Kg.K).

**ΔH** : L'enthalpie (Kj /Kg).

**L<sub>f</sub>** : la chaleur latente de la fusion.

**T** : la température (°C /K).

## *Liste des figures*

<b>Figures</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Figure I.1</b>	Le principe de fonctionnement de MCP	<b>6</b>
<b>Figure I.2</b>	Diagramme de changement d'état	<b>10</b>
<b>Figure I.3</b>	Le principe physicochimique de phénomène de surfusion	<b>12</b>
<b>Figure I.4</b>	Organigramme de classement de MCP d'après	<b>14</b>
<b>Figure I.5</b>	La formule chimique de n-paraffine et d'iso-paraffine	<b>15</b>
<b>Figure I.6</b>	Réceptacles contenant sang et des organes qui contiennent MCP	<b>20</b>
<b>Figure I.7</b>	La répartition des MCP dans les la paroi	<b>21</b>
<b>Figure I.8</b>	Le stockage d'énergie solaire par MCP	<b>21</b>
<b>Figure III.1</b>	préparation de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<b>46</b>
<b>Figure III.2</b>	Organigramme présente les étapes de traitement de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<b>47</b>
<b>Figure III.3</b>	Schéma de procédé de protocole de cristallisation de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<b>48</b>
<b>Figure III.4</b>	Le procédé de solidification de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<b>50</b>
<b>Figure III.5</b>	Préparation de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec NaCl	<b>51</b>
<b>Figure III.6</b>	Préparation de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec KCl	<b>52</b>
<b>Figure III.7</b>	Préparation de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<b>53</b>
<b>Figure III.8</b>	Préparation de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$	<b>55</b>
<b>Figure III.9</b>	Préparation de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$	<b>56</b>
<b>Figure III.10</b>	Préparation de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{KCl}$	<b>57</b>
<b>Figure IV.1</b>	Les courbes de refroidissement (17 °C) et de chauffage (40 °C), d'échantillons de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec et sans congélation (la première Cycle	<b>62</b>
<b>Figure IV.2</b>	Les courbes de refroidissement (17 °C) et de chauffage (40°C), d'échantillons de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec et sans congélation (3Cycles)	<b>63</b>
<b>Figure IV.3</b>	Les courbes de refroidissement (17 °C) et de chauffage (40°C), d'échantillons de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sans et avec les stabilisateurs (NaCl et KCl) (première cycleà	<b>64</b>
<b>Figure IV.4</b>	Les courbes de refroidissement (17 °C) et de chauffage (40°C), d'échantillons de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sans et avec les stabilisateurs (NaCl et KCl) (4 Cycles).	<b>65</b>
<b>Figure IV.5</b>	Les courbes de refroidissement (17 °C) et de chauffage (40 °C), d'échantillons de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sans et avec l'agent de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (première cycles)	<b>66</b>
<b>Figure IV.6</b>	Les courbes de refroidissement (17 °C) et de chauffage (40 °C), d'échantillons de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sans et avec l'agent de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (4 cycles)	<b>67</b>
<b>Figure IV.7</b>	Les courbes de refroidissement (17 °C) et de chauffage (40 °C), d'échantillons de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sans et avec l'agent de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) les stabilisateurs (NaCl et KCl) (première et dernière cycles).	<b>69</b>
<b>Figure IV.8</b>	Les courbes de refroidissement (17 °C) et de chauffage (40 °C), d'échantillons de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sans et avec l'agent de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et des stabilisateurs (NaCl et KCl)	<b>69</b>

## *Liste des tableaux*

<b>Tableaux</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau I.1</b>	Les propriétés thermo physique de certaines paraffines	<b>15</b>
<b>Tableau I.2</b>	Les propriétés thermo physique des acides gras	<b>16</b>
<b>Tableau I.3</b>	Les propriétés thermo physique des sels hydratés	<b>17</b>
<b>Tableau I.4</b>	Les propriétés thermo physique de quelque MCP eutectique	<b>18</b>
<b>Tableau I.5</b>	Les avantages et les inconvénients de trois groupements de MCP	<b>19</b>
<b>Tableau I.6</b>	Les propriétés physiques de $\text{CaCl}_2$	<b>23</b>

## *Liste des annexes*

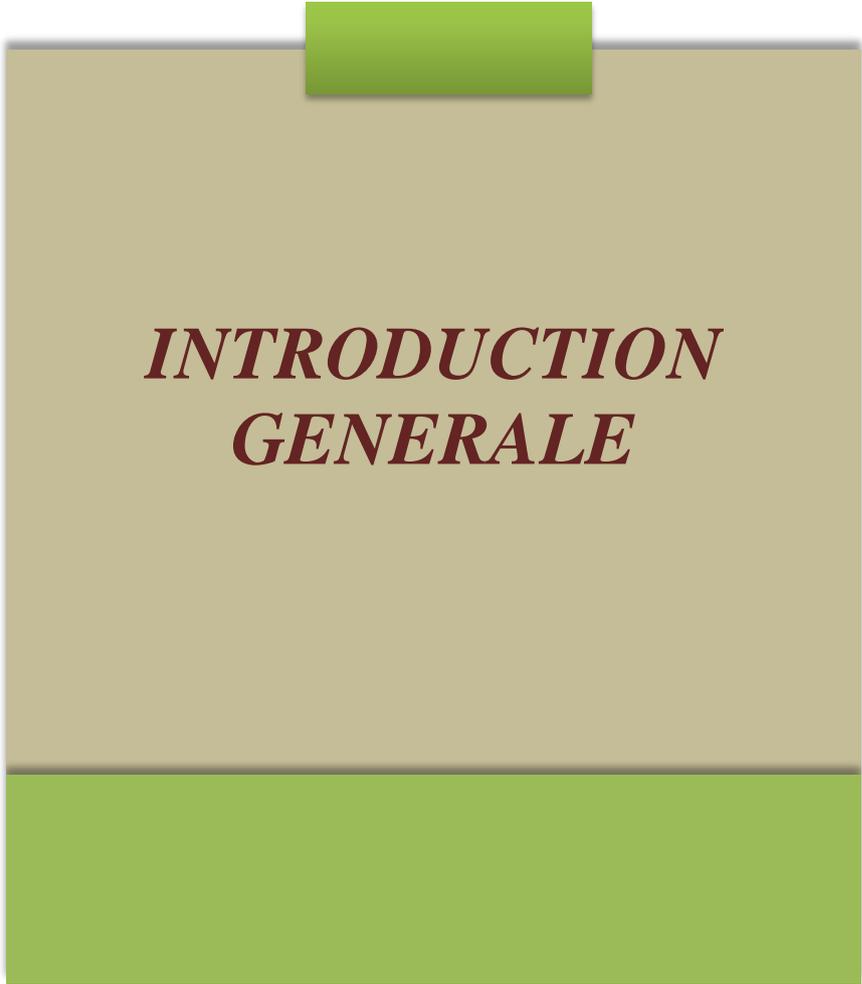
<b>Annexes</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Annexes 01</b>	les matériels utilisant dans les manipulations	<b>76</b>
<b>Annexes 02</b>	Les produits utilisant dans les traitements de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<b>76</b>

## *Tableau de matière*

<b>Résumé</b>	
<b>Liste d'abréviations</b>	
<b>Liste des figures</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Liste des annexes</b>	
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
Référence bibliographique	3
<b>Chapitre I : généralité sur les matériaux à changement de phase</b>	
I.1. Introduction	6
I.2. Définition de matériaux à changement de phase (MCP)	6
I.2.1. Le principe de fonctionnement de MCP	6
I.2.2. Le stockage par chaleur sensible	7
I.2.3. Le stockage par chaleur latente	7
I.2.4. Le stockage thermochimique	8
I.3. Les critères des matériaux à changement de phase MCP	9
I.3.1. Critères thermodynamiques	9
I.3.2. Critères cinétiques	9
I.3.3. Critères chimiques	9
I.3.4. Critères économiques	9
I.4. Le changement d'état	10
I.4.1. Le changement d'état solide-liquide/Liquide-solide	10
I.4.1.1. le changement d'état solide-liquide (la fusion)	10
I.4.1.2. Le changement d'état liquide-solide (la cristallisation)	11
I.5. Les phénomènes affectant aux matériaux à changement de phase	11
I.5.1. La surfusion	12
I.5.2. La ségrégation	13
I.5.3. La dilatation	13
I.5.4. La surchauffe	13
I.6. Classification de matériaux à changement de phase (MCP)	14
I.6.1. Les MCP Organiques	14
I.6.1.1. Les MCP organiques paraffinés	14
I.6.1.2. Les MCP organiques bio sources	16
I.6.2. Les MCP inorganique	17
I.6.2.1. Les sels hydratent	17
I.6.2.2. Les sels	17
I.6.2.3. Les métaux	18
I.6.3. Les MCP eutectiques (mixtes)	18
I.7. Les avantages et les inconvénients des trois types de MCP	19
I.8. Les applications des matériaux à changement de phase	19
I.8.1. Le transport des produits alimentaires	19
I.8.2. Application médicale	20
I.8.3. L'application de MCP dans les bâtiments	20
I.8.4. Stockage d'énergie solaire par MCP	21
I.9. Chlorure de calcium (CaCl <sub>2</sub> )	22
I.9.1. Définition	22
I.9.2. L'hydratation de chlorure de calcium (la réaction avec l'eau)	22
I.9.3. Propriétés sur le chlorure de calcium	22
I.9.4. L'utilisation et l'application de chlorure de calcium	23
I.9.4.1. Traitement d'eau	23
I.9.4.2. Industrie de la construction	23
I.9.4.3. Industrie alimentaire	23
I.9.4.4. Matière de stockage d'énergie	24

## *Tableau de matière*

I.9.5. Problème de surfusion de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24
I.10. Conclusion	25
Références bibliographiques	26
<b>Chapitre II : revue littérature sur MCP</b>	
II.1. Introduction	31
II.2. Conclusion	41
Références bibliographiques	42
<b>Chapitre III : matériels et méthodes</b>	
III. Introduction	45
III.1 Préparation du chlorure de calcium hexa hydraté à partir de chlorure de calcium	45
III.1. Procédure de préparation de chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	45
III.2 les différentes méthodes de traitement de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	47
III.1.1. La congélation	48
III.1.2 Mode opératoire	50
III.2. L'addition des stabilisateurs	50
III.2.1. Mode opératoire	51
III.3 L'addition d'agent de nucléation	52
III.3.1. Mode opératoire	52
III.4. L'addition d'agent de nucléation avec les stabilisateurs	54
III.4.1. L'échantillonnage	54
III.4.1.1 préparation d'échantillon d'agent de nucléation	54
III.4.1.2. L'addition d'agent de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) avec NaCl	55
III.4.1.2.1. Mode opératoire	55
III.4.1.3. L'addition d'agent de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) avec KCl	56
III.4.1.3.1. Mode opératoire	56
III.4.1.4. L'addition d'agent de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) avec NaCl et KCl	56
III.4.1.4.1. Mode opératoire	57
Référence bibliographique	59
<b>Chapitre IV : Résultats et discussion</b>	
IV.1 Introduction	61
IV.1. L'effet de congélation du MCP sur la résolution du problème de surfusion	61
IV.2. Effet de l'ajout des stabilisateurs au MCP	63
IV.3 Effet de l'ajout $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ au MCP ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	65
IV.4 Effet de l'ajout de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en connaitsons avec NaCl et KCl	67
IV.5. Conclusion	70
<b>Conclusion générale</b>	<b>73</b>
<b>Annexes</b>	<b>76</b>



***INTRODUCTION  
GENERALE***

## *Introduction générale*

Les matériaux à changement de phase (MCP) sont des substances capables de stocker et de libérer de grandes quantités d'énergie thermique lors de transitions de phase, principalement entre les états solide et liquide. Cette propriété leur confère un rôle crucial dans le stockage d'énergie thermique, offrant des solutions innovantes pour améliorer l'efficacité énergétique dans divers secteurs, tels que la régulation thermique des bâtiments [1], la gestion thermique des dispositifs électroniques [2], le stockage d'énergies renouvelables intermittentes (solaire éolienne) [3], le contrôle du microclimat dans les serres agricoles [4] et l'augmentation de la durée de séchage dans les séchoirs solaires [5]. Les MCP se divisent en trois catégories principales : organiques (paraffines, acides gras), inorganiques (sels hydratés, métaux) et eutectiques (mélanges de PCM organiques et/ou inorganiques) [6].

Parmi ces catégories, les sels hydratés inorganiques, comme le chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), présentent des avantages notables, notamment une plage de fusion idéale (25–29 °C) [7], une chaleur latente élevée (170–190 J/g) [8], une conductivité thermique relativement élevée, un coût abordable et de leur disponibilité [9]. Ces propriétés les rendent particulièrement adaptés aux applications de stockage d'énergie à basse température, telles que le chauffage et la climatisation des bâtiments ou le stockage de l'énergie solaire thermique [10]. Cependant, ces matériaux présentent des inconvénients majeurs, comme la séparation de phase, la corrosion et surtout la surfusion (phénomène de supercooling), qui réduisent leurs performances et leur fiabilité à long terme [11].

La surfusion constitue un défi critique pour les MCP à base de sels hydratés. Dans le cas du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ce phénomène se produit lorsque le matériau reste à l'état liquide en dessous de sa température de fusion théorique, retardant la libération de l'énergie stockée et diminuant l'efficacité du système de stockage thermique [11]. Ceci s'explique principalement par l'absence de sites de nucléation efficaces lors de la solidification, ce qui empêche la cristallisation à la température prévue [12].

Plusieurs approches ont été proposées pour atténuer la surfusion du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , notamment :

- ✓ L'ajout d'agents de nucléation : L'introduction de particules telles que le graphite expansé, le  $\text{TiO}_2$  ou d'autres sels hydratés (comme le  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) peut favoriser la nucléation et réduire significativement la surfusion [13].

- ✓ Le traitement par congélation : Un prétraitement consistant à placer le matériau au congélateur pendant 24 heures peut améliorer ses propriétés de cristallisation.
- ✓ L'encapsulation : Le confinement du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans des matrices poreuses (silice, polymères) permet de réguler son comportement lors des changements de phase et de limiter la surfusion [14].
- ✓ Les mélanges eutectiques : La combinaison du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec d'autres matériaux à changement de phase peut modifier ses propriétés thermodynamiques et réduire le phénomène de surfusion [15].

Cependant, malgré ces avancées, une compréhension approfondie des mécanismes de surfusion et des méthodes optimales pour l'éliminer reste nécessaire, particulièrement pour des applications à grande échelle.

L'objectif principal de cette étude, présentée dans ce mémoire, est d'améliorer les performances thermiques du matériau à changement de phase  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en réduisant la surfusion et en prévenant la séparation de phases. Pour cela, le  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , dont la structure cristalline est similaire, est utilisé comme agent de nucléation, tandis que le NaCl et le KCl jouent le rôle de stabilisateurs.

Ce mémoire est organisé comme suit :

- ✓ Le premier chapitre présente une étude bibliographique et les généralités sur les matériaux à changement de phase, avec un focus particulier sur le chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).
- ✓ Le deuxième chapitre constitue une revue de la littérature approfondie sur les matériaux à changement de phase, en mettant l'accent sur le  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- ✓ Le troisième chapitre expose la méthodologie employée, détaillant l'ensemble des méthodes et matériels utilisés dans ce travail.
- ✓ Le quatrième chapitre rassemble et analyse les résultats obtenus, accompagnés de leur interprétation et discussion.

Enfin, ce mémoire s'achève par une conclusion générale synthétisant les principaux apports de l'étude.

**Références bibliographiques**

- [1] S. Wang, K. Lei, Z. Wang, H. Wang, D. Zou, Metal-based phase change material (PCM) microcapsules/nanocapsules: Fabrication, thermophysical characterization and application, *Chemical Engineering Journal*, 438 (2022) 135559.
- [2] A. Sharma, V.V. Tyagi, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(2007) 1146-1162.
- [3] R. Chaturvedi, A. Islam, K. Sharma, A review on the applications of PCM in thermal storage of solar energy, *Materials*, 43 (2021) 293-297.
- [4] B. Zhang, Y. Zhu, H. Zhao, Y. Yuan, G. Wang, Preparation and properties of sodium sulfate decahydrate shape-stabilized composite phase change material for solar greenhouse, *Journal Energy Storage*, 24 (2025) 111422.
- [5] A. Bareen, S. Dash, P. Kalita, K. Kumar Dash, Experimental investigation of an indirect solar dryer with PCM-integrated solar collector as a thermal energy storage medium, *Environmental Science and Pollution*, 31 (2024) 18209–18225.
- [6] H. Mehling, Review of Classification of PCMs, with a Focus on the Search for New, Suitable PCM Candidates, *Energies*, 17 (2024) 4455.
- [7] H. Ayaz, J. Lara Cruz, J. Salgado-Beceiro, M. Rotan, R. Saeterli, F. Vullum-Bruer, A. Sevault, J. Bedecarrats, Stability analysis of Calcium chloride hex hydrate inorganic phase change material, 32<sup>ème</sup> Congrès Français de Thermique et Architecture, 4-7 juin 2024, Strasbourg, France.
- [8] W. Hua, M. Jiang, X. Zhang, Q. Sun, W. Zhang, Research on the characterization of crystalline growth of calcium chloride hexahydrate heat storage material, *Energy Storage*, 104 (2024)114483.
- [9] Sh. Zhang, X. Ma, Xin Min, X. Zhang, J. Li, Expanded Vermiculite-Based Calcium Chloride Hexahydrate Phase Change Materials: Preparation, Characterization, and Phase Change Kinetics, *Chemistry Select*,10 (2025) e202405355.
- [10] G. Wang, X. Li, HE. Ju, Exterior PCM performance response to multilevel thermal performance and climate change in office buildings, *Storage Energy*, 113 (2025), 115578.
- [11] Y. Gao, Y. Zhao, X. Wang, M. Mohit, M. Xu, A.P. Sasmito, Review of supercooling

suppression of phase change materials based on nanoparticles, *Thermochimica Acta*, 745 (2025) 179936.

- [12] L. Yan, J. Charles, E. Romero, S. Neti, G. Balasubramanian, Optimizing supercooling and phase stability by additives in calcium chloride hexahydrate for cyclical latent heat storage, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 149 (2023) 107119.
- [13] J. Thakkar, N. Bowen, A.C Chang, P. Horwath, M.J Sobkowicz, J. Kosny, Optimization of Preparation Method, Nucleating Agent, and Stabilizers for Synthesizing Calcium Chloride Hexahydrate ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) Phase Change Material, *Buildings*, 12 (2022) 1762.
- [14] J. Min Yang, J.S. Kim, The microencapsulation of calcium chloride hexahydrate as a phase-change material by using the hybrid coupler of organoalkoxysilanes, *Journal of Applied Polymer Science*, 135 (2018) 45821.
- [15] Z. Zeng, D. Huang, L. Zhang, X. Sheng, Y. Chen, An innovative modified calcium chloride hexahydrate-based composite phase change material for thermal energy storage and indoor temperature regulation, *Advanced composites and hybrid materials*, 6 (2023) 80,



# *CHAPITRE I*

*Généralité sur les matériaux à  
changement de phase*

## I.1. Introduction

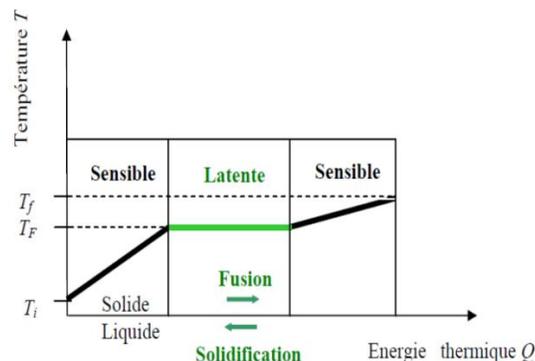
Les matériaux à changement de phase (MCP) jouent un rôle clé dans le stockage d'énergie thermique, en exploitant la chaleur latente pour absorber et restituer la chaleur lors des transitions de phase. Ce chapitre explore les principes fondamentaux de ces matériaux, leur fonctionnement, ainsi que les différents types de stockage thermique. Il met également en évidence les critères de sélection des MCP, leurs classifications, et leurs applications dans divers domaines tels que le bâtiment, l'industrie agroalimentaire et l'énergie solaire. L'objectif est de mieux comprendre leur potentiel en tant que solution efficace et durable pour l'optimisation de la gestion thermique.

## I.2. Définition de matériaux à changement de phase (MPC) :

C'est un pouvoir de stockage d'énergie sous forme de chaleur latente, ou, d'une autre manière c'est le stockage d'énergie thermique de chaud ou de froid. Lors du processus de fusion et de restitution de la chaleur pendant la solidification, tout en conservant une température constante. Ces matériaux possèdent une densité importante de stockage d'énergie et une capacité à maintenir une température constante tout en absorbant la chaleur pendant la fusion et en la restituant lors de la solidification [1].

### I.2.1. Le principe de fonctionnement de MCP :

Les matériaux à changement de phase utilisent la chaleur latente de changement de phase pour contrôler la température dans une plage spécifique. Lorsque la température dépasse un certain point, Les liaisons chimiques dans le matériau vont commencer à briser et le matériau absorbe la chaleur dans un processus endothermique où il passe de l'état solide à l'état liquide. Comme la température baisse, le matériau dégage l'énergie et revenir à l'état solide [2].



**Figure I.1:** Le principe de fonctionnement de MCP [3].

On distingue trois types de stockage thermique :

- ✓ Stockage par chaleur sensible.
- ✓ Stockage par chaleur latente.
- ✓ Stockage thermochimique réalisé grâce à la chaleur dégagée lors d'une réaction chimique.

### I.2.2. Le stockage par chaleur sensible :

Le stockage par chaleur sensible est basé sur la variation d'enthalpie provoquée par un changement de température d'un matériau inerte à l'état solide, liquide ou gazeux. La quantité d'énergie mise en jeu pour chauffer un matériau (un corps) de masse  $m$  (kg) à pression constante de la température  $T_1$  à la température  $T_2$  (K) est de capacité calorifique massique  $C_p$  (J/kg.K) et est donnée par la relation suivante :

$$Q_{\text{Sensible}} = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c_p dt . \quad (\text{I.1})$$

Si la capacité calorifique massique du matériau est indépendante de la température sur l'intervalle  $[T_1; T_2]$  ou la variation est négligeable sur cet intervalle, l'équation (1) devient :

$$Q_{\text{Sensible}} = m \cdot C_p (T_2 - T_1) . \quad (\text{I.2})$$

La quantité d'énergie stockée dépend alors de la capacité calorifique du corps, et de l'écart entre sa température initiale et finale. Le premier critère de sélection d'un matériau pour le stockage de la chaleur sensible est sa capacité calorifique. Le choix d'un matériau pour une application bien précise est aussi influencé par d'autres facteurs tels que la marge de température de l'application, le volume et la masse nécessaire du matériau [4].

### I.2.3. Le stockage par chaleur latente :

C'est la quantité d'énergie nécessaire pour un changement d'état. Le stockage par chaleur latente utilise la caractéristique de changement de phase d'un matériau. Habituellement, le changement de phase solide-liquide est utilisé à travers la fusion ou la solidification d'un matériau. Lors de la fusion, une chaleur est transférée au matériau stockant ainsi une grande quantité de chaleur à température constante, cette quantité de chaleur est libérée lorsque le matériau se solidifie. Les matériaux utilisés dans les systèmes de stockage par chaleur latente sont appelés Matériaux à Changement de Phase (MCP). La quantité d'énergie stockée est calculée selon [4]:

$$Q = m \times L_f . \quad (\text{I.3})$$

Q : la quantité d'énergie (J).

m : la masse de matériaux (kg).

$L_f$  : La chaleur latente de fusion (J/kg).

Par rapport au stockage par chaleur sensible, les principaux avantages du stockage par chaleur latente peuvent être résumés ainsi :

- ✓ La chaleur latente est beaucoup plus importante que la chaleur sensible (pour un écart de température pas trop grand)
- ✓ Les matériaux utilisés, dans la gamme des températures de confort en thermique du bâtiment (20 à 30 °C), peuvent stocker de 5 à 14 fois plus de chaleur que les matériaux de stockage à chaleur sensible.
- ✓ Quand la décharge d'énergie thermique a lieu, la température de la surface du MCP reste proche de la valeur de la température de changement d'état. On a donc un contrôle passif de la température de la surface. La quantité d'énergie de la décharge ne dépend donc que de la température de l'environnement.

Le stockage par chaleur latente ne pose pas de problème de surchauffe saisonnière grâce à sa faible masse [5].

#### I.2.4. Le stockage thermochimique :

Le terme de stockage thermochimique englobe deux phénomènes : la sorption et les réactions chimiques. Le stockage de chaleur par sorption est intéressant pour le stockage basse température ( $T \approx 80$  °C) tandis que pour des applications de type solaire concentré ( $T \approx 200$  à 2000 °C), ce sont les réactions de synthèse chimique qui semblent être les plus adaptées [5].

La voie thermochimique exploite la réversibilité des réactions chimiques pour stocker l'énergie. De façon générale, les réactions de la forme :



Les réactions les plus couramment rencontrées sont de la forme suivante :



Pour ce type de stockage, la réaction mise en jeu doit être totalement réversible afin que le procédé ne perde pas sa capacité de stockage au cours des cycles [6].

**I.3. Les critères des matériaux à changement de phase MCP :**

Le choix de MCP pour le stockage thermique dépend de différents critères pour des applications données : thermodynamiques, cinétiques, chimiques et économiques.

**I.3.1. Critères thermodynamiques :**

Le matériau à changement de phase doit avoir :

- ✓ La température de fusion doit être comprise dans la plage de températures souhaitée pour le bon fonctionnement.
- ✓ La chaleur latente de fusion par unité de volume doit être élevée, de manière à réduire l'encombrement du récipient de stockage.
- ✓ Une grande chaleur spécifique, tant à l'état solide qu'à l'état liquide, est nécessaire pour maximiser le stockage thermique sensible.
- ✓ Le matériau à changement de phase doit présenter une fusion conforme, garantissant une capacité de stockage stable à chaque cycle de fusion/solidification.

Une conductivité thermique élevée dans les deux phases est requise pour optimiser l'efficacité du stockage thermique [7].

**I.3.2. Critères cinétiques :**

Le matériau à changement de phase ne doit montrer ou presque pas de phénomène de surfusion.

Taux élevé de croissance en cristal de sorte que le système de puissance puisse satisfaire de la demande de rétablissement de la chaleur du système de stockage [7].

**I.3.3. Critères chimiques :**

Le matériau à changement de phase doit montrer :

- ✓ Une stabilité chimique.
- ✓ Aucune dégradation après n grand nombre de cycle fusion/solidification.
- ✓ Non corrosif et non toxique.
- ✓ Ininflammable et in explosif [7].

**I.3.4. Critères économiques :**

Le matériau à changement de phase doit être :

- ✓ Un coût raisonnable.

- ✓ Une bonne disponibilité.
- ✓ Recyclable en fin de vie [7].

#### I.4. Le changement d'état :

Parmi les techniques de stockage de chaleur thermique, le stockage d'énergie thermique sous forme de chaleur latente permet notamment une capacité de stockage d'énergie élevée et ses caractéristiques. À une température constante qui correspond chaque transition (température de matière du changement de la phase (MCP). Le changement de phase peut-être dans la forme :

- ✓ Liquide-Gaz.
- ✓ Solide-Solide
- ✓ Solide-Gaz.

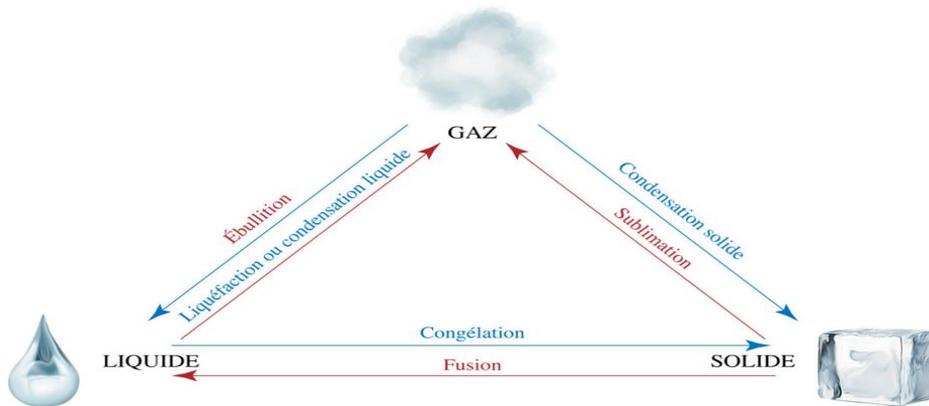


Figure I.2 : diagramme de changement d'état [8].

#### I.4.1. Le changement d'état solide-liquide/Liquide-solide :

Les matériaux à changement de phase existent sous trois différentes formes : gaz, liquide et solide. Ces matériaux peuvent passer d'un état à l'autre en variant leur température ou la pression de milieu. Dans notre travail nous sommes intéressées de phénomène de la fusion et la solidification (la cristallisation).

##### I.4.1.1. le changement d'état solide-liquide (la fusion) :

La transition d'un corps d'état solide vers liquide s'appelle la fusion. Ce phénomène s'accorde une température constante de système. Dans les systèmes de stockage d'énergie, on utilise généralement les transformations solide/liquide.

Le stockage par chaleur latente permet de stocker une grande densité d'énergie, car l'énergie stockée/déstockée par la chaleur latente de fusion/solidification s'effectue à une

température presque constante, lors de la phase de transition du matériau. Contrairement au stockage par chaleur sensible l'énergie stockée dépend de la chaleur latente et de la masse du matériau à changement de phase. Ce type offre une densité de stockage de l'énergie beaucoup plus élevée avec une petite oscillation de température par rapport à la méthode de stockage de chaleur sensible. Prenant les glaces de l'eau comme un exemple, l'énergie demandée pour fondre 1 kg de glace est 80 fois l'énergie demandée pour augmenter la température de 1 kg d'eau de 1°C, on a besoin d'une énergie de 4,2 kJ pour diminuer la température de 1 kg d'eau d'une température de 1°C à 0 °C, il faut 335 kJ pour compléter sa solidification en glace à  $T = 0$  °C. Physiquement l'énergie qui est absorbée par le matériau agit pour renforcer l'énergie des constituants des atomes ou molécules, augmentant leur état vibratoire. À la température de fusion les liaisons atomiques desserrer [9].

#### **I.4.1.2. Le changement d'état liquide-solide (la cristallisation) :**

Le changement de phase liquide-solide permet d'obtenir un solide cristallisé à partir d'une solution aqueuse c'est la cristallisation. L'état cristallin ainsi obtenu est caractérisé par un arrangement régulier des atomes, des molécules ou des ions suivant un modèle rigide appelé réseaux. C'est cet arrangement moléculaire qui fait la différence entre un solide cristallin et un solide amorphe (solide sans structure régulière).

La cristallisation est le résultat de deux processus successifs : la nucléation puis la formation d'un cristal macroscopique. La cristallisation est un processus qui s'accompagne d'un transfert de masse et e chaleur, elle résultat de deux transformations :

- ✓ La nucléation : genèse de noyaux solides.
- ✓ La croissance des noyaux et formation d'un cristal macroscopique [10].

#### **I.5. Les phénomènes affectant aux matériaux à changement de phase :**

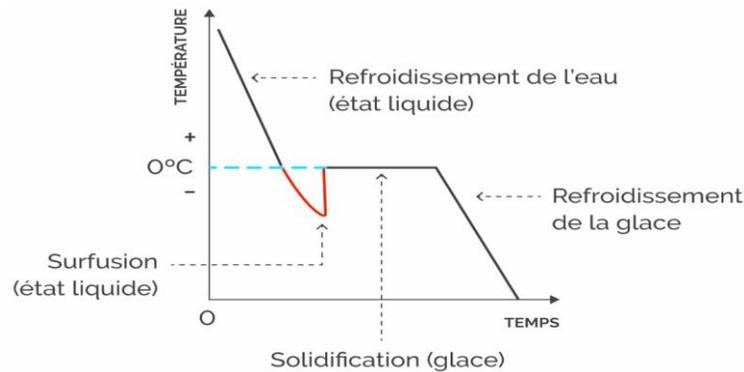
Certains MCP peuvent présenter un large degré de surfusion, où le matériau reste liquide en dessous de son point de fusion. Cette surfusion est généralement perçue comme un obstacle au développement d'applications car la température devra être diminuée bien au-delà du point de fonctionnement visé pour aboutir à la cristallisation.

### I.5.1. La surfusion :

C'est un phénomène qui correspond à l'état liquide d'un corps lorsque sa température est inférieure à la température de cristallisation. Elle est généralement perçue comme un inconvénient au développement d'une application car elle nécessite un refroidissement à plus basse température pour permettre la libération de la chaleur latente.

Dans la réalité, les courbes de solidification des corps ont souvent des allures plus ou moins différentes de cette courbe théorique du fait de la surfusion des composés utilisés.

Ce phénomène de surfusion est intimement lié à la cristallisation, c'est l'une des difficultés majeures affectant le stockage à chaleur latente [11].



**Figure I.3 :** le principe physicochimique de phénomène de surfusion [12]

Quand on refroidit un liquide, on 'n'observe pas en général la solidification au moment où on atteint la température de fusion. Le matériau peut rester à l'état liquide jusqu'à plusieurs dizaines de degrés au-dessous de la température de changement d'état. Lorsque la solidification se déclenche, elle dégage de la chaleur et si la masse de liquide est assez grande et les échanges de chaleur avec l'extérieur faibles le déclenchement de la solidification provoque une remontée de la température du matériau jusqu'à la température de changement d'état. Ce phénomène réduit l'efficacité thermique des unités de stockage par chaleur latente par rapport à ceux par chaleur sensible. En effet, la décharge de la chaleur (pendant la solidification) a lieu à des températures inférieures de celles où le stockage de cette chaleur a eu lieu. On a donc une différence entre la chaleur absorbée pendant le chauffage et celle restituée pendant le refroidissement [13].

Ce phénomène de surfusion réduit les performances énergétiques des matériaux de stockage par chaleur latente car la réaction exothermique de solidification (décharge de la

chaleur) s'opère à une température inférieure à celle de la réaction endothermique de fusion (charge). Cette différence de température va entraîner une dégradation de flux restitué par rapport au flux absorbé [13].

Ainsi qu'il y a des autres problèmes qui entrave la transformation des matériaux à changement de phase tels que :

### **I.5.2. La ségrégation :**

C'est un phénomène qui attaque la plupart des matériaux à changement de phase. Dans le cas de sels hydratés à fusion non congruent ; c'est-à-dire que la phase liquide et de la même composition que la phase solide. La solidification s'accompagne de la formation de deux phases (liquide et solide). En général la phase la plus dense est le solide. Se dépose au fond du récipient : c'est la ségrégation des phases. Cette dernière rend difficile l'utilisation de ces composés pour un stockage à chaleur lente [13].

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour minimiser la ségrégation et stabiliser les composés tels que :

- ✓ L'agitation permet de rendre homogène le liquide de départ avant la solidification elle n'est pas très pratique car c'est ne méthode de laboratoire.
- ✓ La diminution des dimensions du récipient ans lequel le matériau est encapsulé car ceci confère au matériau une vitesse de refroidissement supérieure à la vitesse de décantation.

L'application de cette méthode n'est cependant pas très réalisée dans le bâtiment. L'utilisation d'agents épaississants afin de produire un gel au sein de la solution. Les substances les plus utilisées sont copeaux de bois, pulpe de papier, des boues minérales...etc. [10].

### **I.5.3. La dilatation :**

Pendant le changement de phase du solide au liquide, le matériau change de densité et donc de volume. Cela peut poser un problème dans certaines applications, notamment lorsqu'on utilise un récipient fermé qui doit supporter l'augmentation de la pression [14].

### **I.5.4. La surchauffe :**

La surchauffe d'un corps est le réchauffement de ce corps après son changement d'état (réchauffement de la phase liquide après la fusion du corps, de la phase vapeur après la vaporisation du corps). Si cette surchauffe est de courte durée, elle n'est considérée que comme une chaleur sensible supplémentaire stockée dans le système.

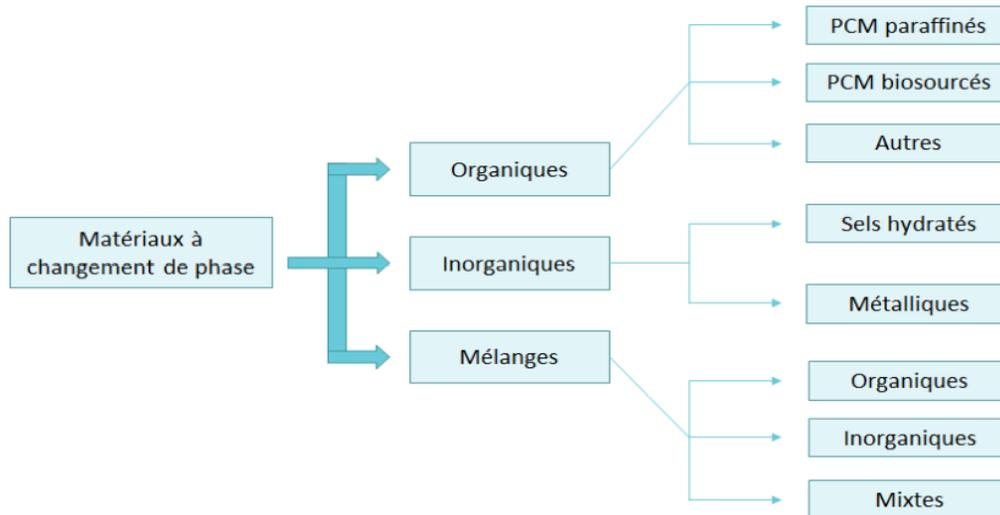
S'il est réalisé sur une longue période, le stockage de chaleur latente perd la plupart de ses avantages par rapport au stockage de chaleur sensible [14].

### I.6. Classification de matériaux à changement de phase (MCP) :

Lorsqu'un matériau passe d'un état physique à un autre, un changement de phase se produit. Par exemple, la fusion définit la transition du solide au liquide, ou la vaporisation indique la transition du liquide au gaz. Ce changement se produit lorsque le matériau atteint une certaine température.

On distingue trois groupes de MCP qui sont classés comme suit :

- ✓ MCP organique.
- ✓ MCP inorganique.
- ✓ MCP eutectique (mélange).



**Figure I.4** : Organigramme de classement de MCP d'après [15].

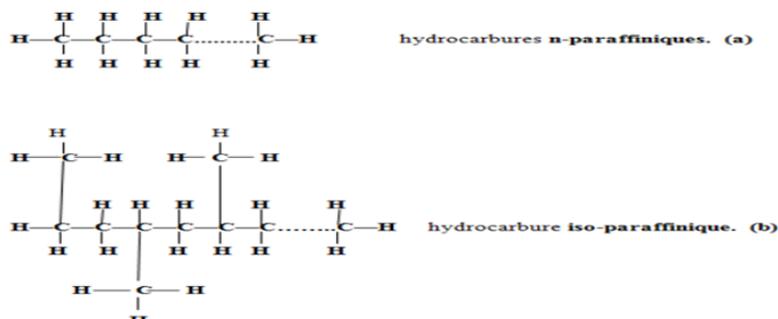
#### I.6.1. Les MCP Organiques :

Les MCP organiques sont classés en deux catégories : les paraffinés et les bio sources.

##### I.6.1.1. Les MCP organiques paraffinés :

Ce sont des produits de distillation de pétrole (les hydrocarbures). Les MCP organiques (paraffines) sont des matériaux organiques constitués de mélange d'hydrocarbures saturés (c'est-à-dire elles contiennent beaucoup d'atomes de carbone), de la famille des alcanes de formules générale  $C_nH_{2n+2}$ . Elles sont soit extraites à partir du pétrole brut, soit synthétisées par un procédé chimique ou intervient la catalyse du monoxyde de carbone et d'hydrogène en vue de les

convertir en hydrocarbure. Les molécules d'hydrocarbures saturés peuvent se présenter sous forme de chaîne de carbones linéaires, les hydrocarbures n-paraffines, ou bien sous forme de plusieurs branches, les hydrocarbures iso-paraffines [16].



**Figure I.5 :** la formule chimique de n-paraffine et d'iso-paraffine [16].

La longueur de chaîne carbonique donne un poids moléculaire qui augmente la température de fusion ainsi que la chaleur latente, les paraffines sont les plus utilisées en raison de sa capacité de stockage élevée.

**Tableau I.1 :** Les propriétés thermo physique de certaines paraffines [16]:

Le nom de paraffines	La formule chimique	Le point de fusion (°C)	L'enthalpie de fusion $\Delta H$ (Kj/kg)
Tétra décane	$C_{14}H_{30}$	5,5	228
Penta décane	$C_{15}H_{32}$	10	205
Hexa décane	$C_{16}H_{34}$	16,7	237,1
Hepta décane	$C_{17}H_{36}$	21,7	213
Octa décane	$C_{18}H_{38}$	28	244
Nona décane	$C_{19}H_{40}$	32	222
Eicosane	$C_{20}H_{42}$	36,7	246
Heneicosane	$C_{21}H_{44}$	40,2	200
Docosane	$C_{22}H_{46}$	44	249
Tricosane	$C_{23}H_{48}$	47,5	232
Tetracosane	$C_{24}H_{50}$	50,6	255

Pentacosane	$C_{25}H_{52}$	49,4	238
Hexacosane	$C_{26}H_{54}$	56,3	256
Heptacosane	$C_{27}H_{56}$	58,8	236
Octacosane	$C_{28}H_{58}$	61,6	253
Nonacosane	$C_{29}H_{60}$	63,4	240
Triacotane	$C_{30}H_{62}$	65,4	251
Henetriacontane	$C_{31}H_{64}$	68	242
Dotriacontane	$C_{32}H_{66}$	69,5	170
Tritricotane	$C_{33}H_{68}$	73,9	168
Tetratricotane	$C_{34}H_{70}$	75,9	169

### I.6.1.2. Les MCP organiques bio sources :

Les MCP organiques bio sources peuvent être obtenus à base de plantes cultivées pour cette application ou à partir de résidus industriels végétaux ou animaux. De manière générale, ils sont chimiquement stables, non toxiques et ne semblent pas se dégrader après un grand nombre de cycles. Des esters, des acides gras, des alcools et des glycols peuvent servir à emmagasiner de la chaleur.

Les acides gras saturés, de formule chimique  $CH_3(CH_2)_nCOOH$ , ont fait l'objet de nombreuses études. Ils présentent peu de surfusion pour une chaleur latente légèrement inférieure aux produits paraffinés. Ils ont une bonne congruence de solidification, ce qui est important pour éviter les phénomènes de surfusion. Leur production via des restes alimentaires pourrait assurer un prix stable en circuit court [15].

**Tableau I.2:** les propriétés thermo physique des acides gras [15].

	La formule chimique	Point de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (kj/kg)
Acide caprylique	$C_8H_{16}O_2$	16,5	148,5
Acide caprique	$C_{10}H_{20}O_2$	32	152
Acide l'aurique	$C_{12}H_{24}O_2$	42-44	178
Acide mystique	$C_{14}H_{28}O_2$	49-58	187-204
Acide palmitique	$C_{16}H_{32}O_2$	61-64	185-203
Acide stérique	$C_{18}H_{36}O_2$	69-70	203

### I.6.2. Les MCP inorganique :

Les MCP inorganique sont classée en trois catégories : les sels hydratés ; les sels et les métaux.

#### I.6.2.1. Les sels hydratés :

Les sels hydratés sont des sels de structure cristalline qui contiennent l'eau dont la formule générale  $AB \cdot nH_2O$ .



AB : la formule de sel anhydre.

n : le nombre de molécule d'eau.

Les sels hydratés ont habituellement une chaleur latente massique équivalente mais une chaleur latente volumique plus importante avec une conductivité élevée. Ils ne sont pas considérés comme dangereux du fait qu'ils ne sont pas inflammables et peu toxiques [17].

Le sel hydraté le plus utilisé par son faible coût est le  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ . On peut citer aussi le  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  pour les applications de climatisation, et un nouveau matériau obtenu à partir d' $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  utilisé avec des additifs pour des applications industrielles autour de 100 °C [17].

**Tableau I.3** : les propriétés thermo physique des sels hydratés. [4]

Le sel hydraté	La température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (kJ/kg)
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	29	190,8
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	89	162,8
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	117	168,6
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	32	251

#### I.6.2.2. Les sels :

Les sels sont des composés ioniques neutres formés à partir de cations et d'anions. Les sels purs et les mélanges de sels non eutectiques présentent généralement un large spectre de

températures de fusion et une chaleur latente variant selon leur type. Les fluorures et les chlorures présentent ainsi une chaleur latente plus élevée que les nitrates ou les sulfates. Les sels les plus connus sont les nitrates comme le  $\text{NaNO}_3$  ( $T_{\text{fusion}} = 307 \text{ °C}$ ), le  $\text{KNO}_3$  ( $T_{\text{fusion}} = 333 \text{ °C}$ ) ou encore le  $\text{LiNO}_3$  ( $T_{\text{fusion}} = 250 \text{ °C}$ ) [18].

### I.6.2.3. Les métaux :

Les métaux, bien connus comme caloporteurs, ont été moins étudiés en tant que MCP. Pourtant lorsque le volume du stockage entre en considération, ils sont de bons candidats, compte tenu de leur haute densité. Les métaux ont surtout une bonne conductivité thermique, une chaleur spécifique relativement faible et une faible tension de vapeur. L'utilisation des métaux comme MCP pose une série de problèmes d'ingénierie inhabituels, notamment pour leur conditionnement. La température de fusion de la plupart d'entre eux étant très élevée, ils sont souvent utilisés sous forme de mélanges eutectiques [19].

### I.6.3. Les MCP eutectiques (mixtes) :

Les eutectiques sont classées en eutectique inorganique, eutectique organique, eutectique mélange.

Sont des mélanges de deux ou plusieurs corps qui par définition ont des températures de fusion précises. Ils ont un comportement similaire au comportement des hydrates salins à fusion congruente.

Les eutectique sont utilisés pour le refroidissement et dans les systèmes passifs de stockage d'énergie solaire [2].

**Tableau I.4 :** les propriétés thermo physique de quelque MCP eutectique [4].

Le MCP eutectiques	Tempé.de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (kj/kg)
66,6% $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 33,3% $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25	127
48% $\text{CaCl}_2$ + 4,3% $\text{NaCl}$ + 47,3% $\text{H}_2\text{O}$	26,8	188
47% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 53% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30	136

**I.7. Les avantages et les inconvénients des trois types de MCP :**

**Tableau I.5:** les avantages et les inconvénients de trois groupements de MCP [20].

Les MCP	Avantages	Inconvénients
<b>MCP organique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Simple d'utilisation.</li> <li>✓ Non corrosif.</li> <li>✓ Pas de surfusion.</li> <li>✓ Disponible pour une large Gamme de température.</li> <li>✓ Compatible avec les matériaux conventionnels de construction.</li> <li>✓ Réactifs et recyclable.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Généralement cher.</li> <li>✓ Faible chaleur latente</li> <li>✓ Large de changement d'état.</li> <li>✓ Peut-être inflammable.</li> <li>✓ Faible conductivité thermique à l'état solide et liquide.</li> </ul>
<b>MCP inorganique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Forte chaleur latente de fusion.</li> <li>✓ Bonne conductivité thermique.</li> <li>✓ Non inflammable.</li> <li>✓ Fusion nette.</li> <li>✓ Bon marché et facilement disponible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Corrosif pour la plupart des métaux.</li> <li>✓ Décomposition de phase.</li> <li>✓ En rapport avec la ségrégation et la corrosion et surfusion</li> </ul>
<b>MCP eutectique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Ils ont un point de la fusion nette similaire à une substance pure</li> <li>✓ Leurs chaleurs latentes volumétriques sont légèrement supérieures à celles des composés organiques purs.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Les données seulement limitées sont disponibles sur propriétés.</li> <li>✓ Les matières sont très nouvelles applications au stockage.</li> </ul>

**I.8. Les applications des matériaux à changement de phase :**

L'utilisation de matériaux à changement de phase est nombreuse dans des différents domaines quel que soit l'industriel ; l'agroalimentaire ou bien dans les domaines médicaux.

### I.8.1. Le transport des produits alimentaires :

Les MCP sont utilisés dans l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique et médicale pour limiter au maximum les variations de température que subissent les aliments, les médicaments ou les composants sensibles par exemple le cas du transport du sang. Ils se présentent principalement sous la forme de « petits sacs plastiques » contenant le matériau choisi disposé au plus près du produit à conserver [11].

### I.8.2. Application médicale :

Dans le secteur médical, une des applications principales est le transport de sang **figure I.6** et organes. Récipients usagés pour ce travail des buts semblable à ceux expliqués avant. D'autres applications médicales peuvent être des coussins et chauds ou froids pour traiter la douleur locale dans le corps [21].



**Figure I.6 :** Récipients contenant sang et des organes qui contiennent MCP [21].

### I.8.3. L'application de MCP dans les bâtiments :

Il utilise PCM en l'intégrant dans divers composants du bâtiment : enveloppe du bâtiment, toiture, sol, murs, menuiserie, meubles, etc... Le stockage et la récupération d'énergie dépendent des échanges l'intérieur et l'environnement du bâtiment (air extérieur, rayonnement solaire, rayonnement la nuit, etc.). Ces échanges sont passifs, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas effectués par systèmes mécaniques, parfois avec ventilation forcée nocturne des bâtiments [18].

La répartition des MCP dans les parois (Figure I.7). Cela dépend des objectifs que vous vous fixez.

- ✓ Si vous voulez éviter de surchauffer la surface extérieure du mur, placez le MCP près de la surface extérieure. Cette solution est adaptée pour réduire la consommation refroidit l'énergie et conserve un état de confort thermique à l'intérieur travail de construction dans les pays chauds en été.
- ✓ Si vous souhaitez réguler la température interne, placez le MCP près de la surface à l'intérieur [22].

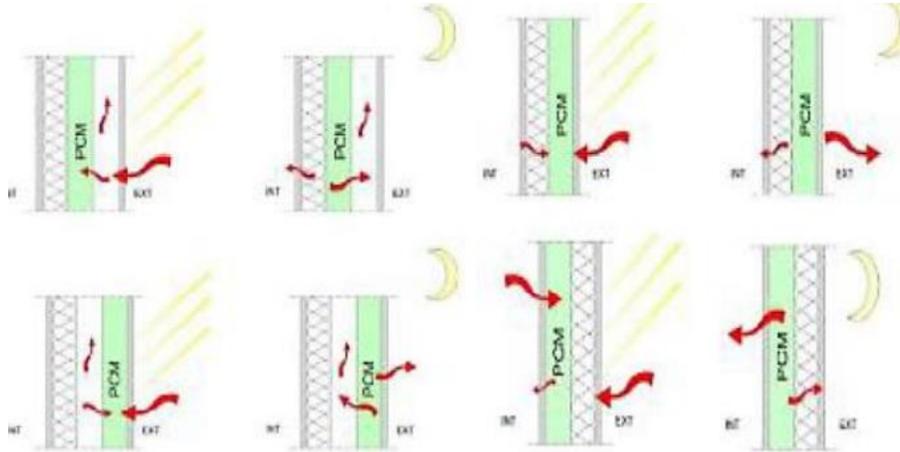


Figure I.7 : la répartition des MCP dans les la paroi [18].

#### I.8.4. Stockage d'énergie solaire par MCP :

L'énergie solaire dépend du temps durant la journée qui est fonction de la saison, alors une énergie d'appoint est nécessaire pour assurer la continuité de fonctionnement des installations solaire. L'utilisation des matériaux à changement de phase pour stocker l'énergie est l'utilisée dans les périodes critiques était une solution inadéquate. L'une des applications les plus importantes de l'énergie solaire est le chauffage de l'eau. Cette application requiert deux composants : un capteur solaire et une unité de stockage thermique. Dans le but d'augmenter la capacité de stockage thermique, l'eau peut être remplacée par un matériau à changement de phase (MCP), caractérisé par une chaleur latente de fusion relativement élevée [23].

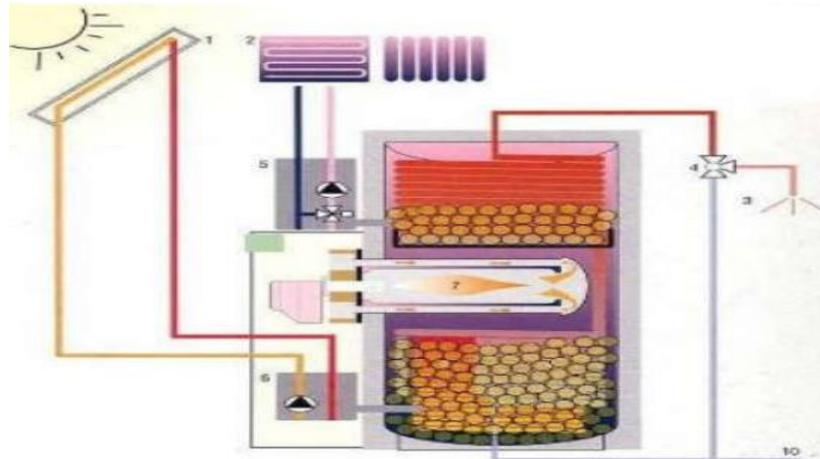


Figure I.8 : le stockage d'énergie solaire par MCP [24].

**I.9. Chlorure de calcium (CaCl<sub>2</sub>) :****I.9.1. Définition :**

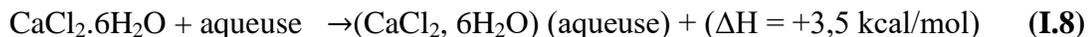
Le chlorure de calcium est un sel blanc inorganique de formule brute CaCl<sub>2</sub> (M= 111g/mol). Ce produit chimique solide cristallin et fortement hygroscopique et réagit de manière exothermique lors de sa dilution dans l'eau. On le trouve facilement sous sa forme hydraté CaCl<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O. Il est très soluble dans l'eau (745 g/L) et apporte une bonne conductivité à la solution [25].

**I.9.2. L'hydratation de chlorure de calcium (la réaction avec l'eau) :**

Le chlorure de calcium de formule CaCl<sub>2</sub> se présente aux conditions thermodynamiques standard sous forme d'un solide blanc (chlorure de sodium fondu ou anhydre). On le trouve aussi sous la forme de chlorure de calcium cristallisé ou hydraté CaCl<sub>2</sub> .6H<sub>2</sub>O (masse molaire M = 219 g/mol), ou le chlorure de calcium desséché CaCl<sub>2</sub> .4H<sub>2</sub>O (masse molaire M = 183 g/mol). Il est facilement soluble dans l'eau et l'alcool. C'est un composé fortement hygroscopique, ce qui veut dire qu'en présence d'eau il réagit pour donner un hydrate, avec dégagement de chaleur élevé :



On obtient alors le chlorure de calcium cristallisé, ou hydraté (CaCl<sub>2</sub> .6H<sub>2</sub>O). En pratique il faut ajouter progressivement du carbonate de chaux (calcaire) dans de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide carbonique. A la fin de la réaction on filtre et, après concentration, on laisse cristalliser. Comme ce phénomène s'accompagne de sursaturation il faut ajouter un cristal de chlorure de calcium pur pour obtenir de beaux cristaux. A noter que la dissolution du chlorure cristallisé en solution aqueuse nécessite un apport de chaleur [26]:



**I.9.3. Propriétés sur le chlorure de calcium :****Tableau I.6 :** les propriétés physiques de  $\text{CaCl}_2$  [27].

Les grandeurs physiques	Les valeurs
Le poids molaire	111g/mol
La densité	2,15 g/ml
Température de la fusion	782 °C
Le point d'ébullition	1600 °C

**I.9.4. L'utilisation et l'application de chlorure de calcium :**

Le chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) est largement utilisé dans diverses applications industrielles en raison de ses propriétés hygroscopiques et de sa capacité à dissoudre dans l'eau. Voici quelques-unes de ses principales applications dans l'industrie.

**I.9.4.1. Traitement d'eau :**

Le chlorure de calcium est également utilisé dans le traitement de l'eau pour réduire la dureté de l'eau. La dureté de l'eau est principalement causée par la présence de sels de calcium et de magnésium. Ainsi, il est utilisable pour éliminer les particules en suspension dans les eaux usées. Lors du traitement de l'eau potable ou des eaux usées, le  $\text{CaCl}_2$  peut être ajouté pour améliorer l'efficacité des filtres, en particulier dans les systèmes de filtration de type filtration à sable ou filtration sur charbon actif. Cela aide à éliminer les particules fines et à améliorer la clarté de l'eau traitée. [28]

**I.9.4.2. Industrie de la construction :**

Le chlorure de calcium est couramment utilisé dans l'industrie de la construction pour ses propriétés de déshydratation et pour améliorer le durcissement du béton. Il est souvent ajouté au béton comme accélérateur de prise, permettant ainsi de réduire le temps nécessaire à la solidification du béton, surtout par temps froid. Le chlorure de calcium est également utilisé pour prévenir le gel du béton en hiver, le béton peut geler avant d'avoir atteint une résistance Suffisante. En ajoutant du chlorure de calcium, on abaisse le point de congélation de l'eau dans le béton, ce qui permet de maintenir la prise et le durcissement même par temps froid. [29]

**I.9.4.3. Industrie alimentaire :****❖ Conservation des légumes et fruites en saumure :**

Le  $\text{CaCl}_2$  est couramment utilisé pour maintenir la texture croquante des légumes et des fruits dans les produits en saumure comme les olives, les cornichons, et autres légumes marinés. Cela aide à prévenir la dégradation de la texture pendant le stockage. [30]

**❖ Production de fromages :**

Dans la production de fromage, le  $\text{CaCl}_2$  est ajouté au lait pour aider à la coagulation du lait et renforcer le caillé, particulièrement dans la fabrication de fromages à pâte dure. Cela augmente le rendement du fromage et améliore sa texture. [31]

**I.9.4.4. Matière de stockage d'énergie :**

Le chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) est un matériau à changement de phase (MCP) très étudié et utilisé pour le stockage d'énergie thermique en raison de ses propriétés thermodynamiques exceptionnelles[32]. Lorsqu'il est chauffé, il absorbe une grande quantité de chaleur en fondant à une température d'environ 29-30 °C, stockant ainsi de l'énergie sous forme latente. Inversement, lorsqu'il se solidifie, il libère cette énergie, ce qui en fait un matériau idéal pour les systèmes de régulation thermique. Il est largement utilisé dans les applications de chauffage solaire, où il permet de stocker l'énergie solaire pendant la journée pour la restituer la nuit, améliorant ainsi l'efficacité énergétique des bâtiments[33]. De plus, il est employé dans les systèmes de climatisation passive, où il contribue à réduire les fluctuations de température en absorbant l'excès de chaleur pendant les périodes chaudes et en la libérant pendant les périodes plus fraîches[34]. Son utilisation s'étend également aux industries nécessitant un contrôle précis de la température, comme dans les processus de refroidissement ou de conservation d'énergie [35].

**I.9.5. Problème de surfusion de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  :**

La surfusion se produit quand un liquide demeure dans un état métastable, en dessous de sa température de congélation habituelle, sans se transformer en solide. Dans les matériaux à changement de phase (MCP) tels que le chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), la surfusion peut sensiblement diminuer leurs performances dans les systèmes de stockage

d'énergie thermique, étant donné que le matériau n'arrive pas à émettre la chaleur latente à la température voulue.

Le chlorure de calcium hexa hydraté a un point de fusion d'environ 29 °C et est largement utilisé comme MCP en raison de sa chaleur latente de fusion élevée (~190 kJ/kg). Cependant, il est sujet à une surfusion importante, restant souvent liquide bien en dessous de 29 °C. Ce problème doit être atténué pour garantir des performances fiables[36].

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour traiter le problème de la surfusion du chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). La méthode la plus performante consiste à incorporer des agents de nucléation tels que le chlorure de strontium hexa hydraté ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) qui déclenchent la cristallisation et diminuent la surfusion. Parmi les autres méthodes, on trouve l'agitation mécanique pour induire la solidification, le semis avec des cristaux déjà existants ou encore l'encapsulée du matériau pour élargir la surface de nucléation. L'optimisation de la pureté du composé et l'ajout de stabilisants (tels que des tensioactifs ou épaississants) peuvent aussi aider à restreindre la surfusion. Finalement, le procédé de cycle thermique (changement répété de la température autour du point de congélation) peut contribuer à déclencher la cristallisation. Ces techniques s'avèrent particulièrement bénéfiques dans les applications de stockage d'énergie thermique. [37].

## **I.10. Conclusion**

Les matériaux à changement de phase offrent une solution prometteuse pour le stockage d'énergie thermique grâce à leur capacité à stabiliser la température et à stocker de grandes quantités d'énergie sous forme de chaleur latente. Malgré certains défis tels que la surfusion, la ségrégation et la conductivité thermique limitée, les recherches continuent d'améliorer leur performance et leur intégration dans diverses applications. Leur utilisation croissante dans le bâtiment, le transport et les systèmes énergétiques témoigne de leur potentiel pour une gestion thermique plus efficace et durable.

---

**Références bibliographiques**

- [1] N. Madjoudj, K. Imessad, Matériau à changement de phase au service de la bioclimatique, *Energies Renouvelables*, 19 (2016) 647–662.
- [2] H. Mehling, &LF. Cabeza, Heat and cold storage with PCM: An up to date introduction into basics and applications, *Springer Science & Business Media* (2008).
- [3] M. Berrahil, A. Ahmed amer, étude expérimentale du stockage thermique à base des matériaux à changement de phase (MCP), 2019, mémoire de master, Université d’Ain-Temouchent, (Algérie).
- [4] M.M. EL IDI, Stockage d’énergie thermique par changement de phase solide/liquide dans les milieux poreux, 2021, thèse de doctorat, Université Paris-EST, (France).
- [5] R. Siad, S. Djouhri, Amélioration de l’efficacité thermique d’un capteur solaire à air avec système de stockage d’énergie thermique, 2021, mémoire de master, Université Kasdi Merbah d’Ouargla, (Algérie)
- [6] O. Rezgui et M. Debach, Etude expérimentale des performances thermiques d’une installation de stockage de chaleur par le sable, 2022, mémoire de master, Université Mohamed khider de Biskra, (Algérie).
- [7] K. Sefrani, intégration des matériaux à changement de phase dans les bâtiment, 2017, mémoire de master, Université Saad Dahlab Blida, (Algérie).
- [8] Changement d’état, <https://monde.ccdmd.qc.ca/ressource/?id=126237&demande=desc> consulté à 12/02/2025 à 21 :00H.
- [9] A. Sarri, Etude du stockage thermique par matériaux à changement de phase dans le Sud-Est Algérien, 2021, thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah d’Ouargla, (Algérie).
- [10] C. Seck, analyse et modélisation du comportement thermique d’un système de préchauffage d’air neuf pour l’habitat, intégration un matériau à changement de phase, Université d’Artois, (France).

- 
- [11] A. Guezei, Etude numérique des transferts de chaleur et de masse lors de la fusion d'un matériau à changement de phase, 2018, mémoire de master, Université Mohamed Larbi Ben M'hidi Oum EL bouaghi, (Algérie).
- [12] *Principes physicochimique*, <https://www.guides-sports-loisirs.ca/aires-glissade/nivologie/principes-physicochimiques/>, consulté à 14/02/2025 à 12 :30H
- [13] D. Larfi, H. Habbachi, Y. Ouled Amar, Etude numérique de la fusion d'un matériau à changement de phase continue dans une cuve de stockage, 2017, mémoire de master, Université Saad Dahlab Blida, (Algérie).
- [14] L.F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A.D. Gracia, A.I. Fernandez, Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings, A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011)1675–1695.
- [15] M. Damien, Développement de nouveaux matériaux de haute inertie thermique à base de bois et matériaux à changement de phase bio sources, 2019, thèse de doctorat, Université Laval, (Canada).
- [16] F. Djemai, Etude et réalisation d'un capteur solaire sans vitrage, 2018, mémoire de master, Université Mouloud Mammeri-Tizi-Ouzou, (Algérie).
- [17] A. Soupert-Carton, Stockage de chaleur dans les matériaux à changement de phase, 2015, thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, (France).
- [18] A. Atba, A. Belal, effet des matériaux à changement de phase sur les performances thermique d'une habitation, 2023, mémoire de master, Université Kasdi Merbah d'Ouargla, (Algérie).
- [19] F. Roget, Définition, modélisation et validation expérimentale d'une capacité de stockage thermique par chaleur latente adaptée à une central thermodynamique solaire à basse température, 2012, thèse de doctorat, Université du Sud Toulon Var, (France).
- [20] Y. Rekouk, B. Mokhtari, Caractérisation expérimentale de paraffine par la méthode T-history, 2022, mémoire de master, Université Aboubakr Belkaid de Telmcen,

- (Algérie).
- [21] E. Oró Prim, Thermal energy storage (TES) using phase change materials (PCM) for cold applications, 2013, thèse de doctorat, Université de Lérida, (Espagne).
- [22] Q. Aschehoug, Ntnu, N.M. Perino, P.d. Torino, Expert Guide-Part 2 Responsive Building Elements, IEA ECBCS, 2009, (Italy).
- [23] D. Guerraiche, Contribution à l'étude des transferts thermiques lors de la solidification d'un liquide dans un capteur solaire, thèse de doctorat, 2020, Université Batna 2, (Algérie).
- [24] G.A. Lane, Solar Heat Storage: Latent Heat Materials, Vol I; Technology, Boca Raton, FL, USA: CRC Press, (1983), published by Taylor & Francis Group 198.
- [25] Chlorure de calcium déshydraté, <https://www.arcane-direct.com/fr/312-chlorure-de-calcium-dihydrate-cas-10035-04-8.html> ,
- [26] E. Frédéric, chlorure de calcium, septembre 2009, novembre 2009, 27 juillet 2010 - <http://fred.elie.free.fr> - page 1/7.
- [27] calcium chloride, <https://byjus.com/chemistry/cac12/>, consulté à 26/02/2025.
- [28] E. Reardon, Calcium chloride treatment in water treatment systems, *Journal of Environmental Engineering*, 133 (2007) 525-531.
- [29] X. Liu, Effects of calcium chloride on the hydration and mechanical properties of concrete, (2018), *Construction and Building Materials*.
- [30] M. Chung, J. Kim, the use of calcium salts for improving texture and firmness in pickled vegetables, *Food Research International*, 36 (2003) 239-244.
- [31] A. Graham, T. Marshall, Calcium chloride as a coagulant in cheese making, *Dairy Science and Technology*, 72 (1992) 123-130.
- [32] A. Sharma, V. Tyagi, C.R. Chen, D. Buddhi, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (2009) 318-345.
- [33] A.M. Khudhai, M.M. Farid, A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials". *Energy Conversion*

- and Management, 45 (2004) 263-275.
- [34] Y. Zhang, G. Zhou, K. Lin, Q. Zhang, H. Di, Application of latent heat thermal energy storage in buildings: State-of-the-art and outlook". *Building and Environment*, 42 (2007) 2197-2209
- [35] I. Dincer, M. A Rosen, Thermal Energy Storage: Systems and Applications. John Wiley & Sons, (2021).
- [36] M. M Farid, A.M. Khudhair, S.A.K. Razack, S. Al-Hallaj, A review on phase change energy storage: materials and applications. *Energy Conversion and Management*, 45 (2004) 1597-1615.
- [37] G. A Lane, Solar Heat Storage: Latent Heat Materials. Volume I: Background and Scientific Principles. CRC Press (1983).



*CHAPITRE  
II*

*Revue littérature sur MCP*

## II.1. Introduction

Les matériaux à changement de phase (MCP) à base de chlorure de calcium, notamment le  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , représentent une solution prometteuse pour le stockage d'énergie thermique en raison de leur haute enthalpie et de leur température de fusion adaptée aux applications de régulation thermique dans les bâtiments. Cependant, leur utilisation est souvent limitée par des défis majeurs tels que la surfusion, la séparation de phase et l'instabilité cyclique. Ce chapitre synthétise les avancées récentes dans l'optimisation de ces MCP, en explorant diverses stratégies expérimentales : l'ajout d'agents de nucléation (comme le  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou les nanoparticules de silice), l'incorporation de matrices poreuses (nano- $\text{SiO}_2$ , graphite expansé), ou encore l'application de champs électriques. Les études sélectionnées, allant de 2016 à 2023, mettent en lumière des solutions innovantes pour améliorer la stabilité thermique, réduire la surfusion et augmenter la durabilité des MCP. Ces travaux ouvrent des perspectives concrètes pour des applications pratiques, notamment dans les systèmes de climatisation et l'efficacité énergétique des bâtiments.

Etude menée par **X. Li et al. (2016) [1]** a exploré le développement d'un matériau composite à changement de phase (MCP) à base de chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), renforcé par du chlorure de strontium hexa hydraté ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et du graphite expansé oxydé (EGO). Les résultats montrent que l'ajout de 3 % de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  réduit significativement la surfusion du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , tandis que l'EGO (1 % en masse) améliore la conductivité thermique (1,832 W/m·K) et stabilise la dispersion grâce à ses groupes fonctionnels oxygénés. Les analyses DSC révèlent une chaleur latente élevée (172,26 J/g) et une température de changement de phase stable (27,6–29,6 °C). Les tests de cycle thermique (50 cycles) confirment la durabilité du composite, avec une surfusion minimale (<1,4 °C) et aucune ségrégation de phase observée. Les expériences de simulation démontrent que le matériau prolonge efficacement le stockage et la libération de chaleur, avec un temps de stabilisation thermique accru. Ces propriétés en font un candidat prometteur pour les applications de stockage d'énergie thermique dans les bâtiments, combinant performance, stabilité et coût réduit. Les travaux soulignent l'importance de l'EGO comme agent de nucléation et d'amélioration thermique, ouvrant des perspectives pour des PCM inorganiques optimisés.

L'article rédigé par **I.M Sutjahja (2016) [2]** a étudié le rôle des additifs chimiques dans l'optimisation des performances du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en tant que système de stockage d'énergie

thermique latente. Le  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est un matériau à changement de phase (MCP) à base d'hydrate de sel adapté à la stabilisation de la température de l'air ambiant en raison de sa température de fusion et de sa grande enthalpie de chaleur. L'étude examine les effets des additifs  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1,0% en poids),  $\text{BaCO}_3$  (0,5% en poids) et  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0,5% en poids) sur le processus de changement de phase, en particulier sur la suppression de la surfusion et de la séparation de phase lors de la cristallisation du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Les résultats montrent que les additifs peuvent réduire le temps d'induction, le temps de latent et la température de surfusion, qui sont des facteurs importants pour l'application optimale du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en tant que système de stockage d'énergie thermique latente. Plus précisément, l'ordre d'efficacité des additifs pour réduire ces paramètres est le suivant :  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Le processus de cristallisation du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  implique plusieurs étapes : une période d'induction, une phase de croissance des cristaux et une période de recristallisation ou de repousse des cristaux. Les additifs aident à augmenter la vitesse de cristallisation et à réduire la barrière de cristallisation, ce qui est des conditions favorables pour le stockage d'énergie thermique latente. L'article explique que le processus de cristallisation peut être évalué à partir des données de température en fonction du temps. La température minimale ou "profonde" (point A) indique la surfusion du liquide, et le processus de croissance des cristaux démarre à partir de ce point par la formation de noyaux. La différence de température entre les points A et B (le début de la croissance des cristaux) représente la température de surfusion ( $T_s$ ). Le taux de croissance des noyaux peut être déterminé à partir du temps d'induction ou de nucléation ( $t_i$ ), et le processus de croissance des cristaux se produit pendant le temps de latente ( $t_n$ ) à une température relativement constante ( $T_c$ ). L'article fournit un résumé du temps d'induction moyen, du temps de latente et de la température de surfusion pour le  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec et sans les différents additifs. En conclusion que, certains types et quantités d'additifs de nucléation chimiques, comme le  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , le  $\text{BaCO}_3$  et le  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , peuvent améliorer les performances du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en tant que système de stockage d'énergie thermique latente en réduisant le temps d'induction, le temps de latente et la température de surfusion. Ces conditions favorables sont importantes pour l'application optimale du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans les applications de stockage d'énergie.

**X. Xu et ses collaborateurs (2017) [3]** ont présenté une étude sur la réduction de la surfusion dans les matériaux à changement de phase (MCP) à base de chlorure de calcium, un problème majeur limitant leur utilisation pour le stockage d'énergie thermique. Les chercheurs ont

développé un nouveau système de MCP en mélangeant du chlorure de calcium di hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et du chlorure de calcium anhydre ( $\text{CaCl}_2$ ), et ont préparé six échantillons avec différentes proportions de ces composés pour étudier leur impact sur la surfusion. Ils ont également examiné l'effet de l'ajout de nanoparticules de silice ( $\text{Nano-SiO}_2$ ) à des concentrations de 0,1 %, 0,3 % et 0,5 %, ainsi que l'influence de différentes conditions de refroidissement, comme le stockage congelé ( $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ) et réfrigéré ( $5\text{ }^\circ\text{C}$ ). Les résultats montrent que la surfusion diminue significativement avec l'augmentation de la proportion de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , atteignant une réduction de 96,8 % pour un échantillon contenant 66,21 % de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . L'ajout de  $\text{Nano-SiO}_2$  a permis de réduire encore plus la surfusion, avec des valeurs aussi basses que  $0,2\text{ }^\circ\text{C}$  et  $0,4\text{ }^\circ\text{C}$  pour certains échantillons. Les conditions de refroidissement ont également joué un rôle, bien que moins significatif que la composition chimique et les nanoparticules. Les PCM développés ont montré des enthalpies élevées (supérieures à  $155,29\text{ J/g}$ ) et des températures de transition de phase adaptées au confort humain, ce qui les rend prometteurs pour des applications de stockage d'énergie thermique dans les bâtiments. En conclusion, cette étude propose une méthode efficace pour améliorer les performances des MCP à base de chlorure de calcium en réduisant la surfusion, grâce à l'utilisation de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  comme agent de nucléation et de nanoparticules de  $\text{SiO}_2$  pour favoriser la croissance cristalline. Ces matériaux pourraient ainsi contribuer à l'efficacité énergétique dans divers domaines, notamment la régulation thermique des bâtiments.

**Z. Ting et ses collaborateurs (2018) [4]** ont trouvé une nouvelle méthode de développement d'un matériau à changement de phase (MCP) composite à base de chlorure de calcium hexa hydraté modifié ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) visant à améliorer le stockage de l'énergie froide pour les applications de climatisation. Les chercheurs ont incorporé de l'urée et de l'éthanol comme additifs de thermorégulation, ainsi que du chlorure de strontium hexa hydraté ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) comme agent de nucléation et de la méthyl cellulose (MC) comme agent épaississant. Le MCP composite obtenu a présenté une différence de température de  $11,62\text{ }^\circ\text{C}$  et une enthalpie de changement de phase de  $127,2\text{ J/g}$ , ce qui indique son efficacité potentielle dans les systèmes de conditionnement d'air. L'introduction souligne la demande croissante d'énergie et l'importante consommation d'électricité des systèmes de climatisation, qui peut dépasser 50 % de la consommation totale d'énergie. Les technologies de stockage de l'énergie froide, en particulier celles qui utilisent les MCP, gagnent du terrain car elles peuvent contribuer à équilibrer l'offre et la demande d'électricité. Les méthodes traditionnelles de stockage du froid, telles que l'eau et la

glace, sont limitées en termes de volume et d'efficacité, ce qui nécessite l'exploration de matériaux plus efficaces tels que les MCP. La recherche met l'accent sur les défis associés au  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , en particulier sa tendance à la surfusion et à la séparation des phases. L'étude identifie l'utilisation d'agents de nucléation et d'agents épaississants comme des stratégies efficaces pour atténuer ces problèmes. L'ajout de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a considérablement réduit le degré de surfusion à  $0,95\text{ }^\circ\text{C}$ , tandis que le MC a amélioré la fiabilité thermique du MCP composite, il permettant de maintenir ses performances sur plusieurs cycles de chauffage et de refroidissement. Les résultats expérimentaux ont confirmé que la composition optimale du MCP modifié comprenait 15 % en poids d'urée et 5,0 % en poids d'éthanol, ce qui a permis d'ajuster efficacement la température de fusion et d'améliorer les propriétés thermiques. L'étude a également utilisé la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) pour analyser les caractéristiques thermiques et la composition chimique du MCP composite, validant ainsi l'intégration réussie des additifs.

L'article rédigé par **J. Zhiyang (2018) [5]** port une étude sur la modification du chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) à l'aide d'oxyde de graphène (GO) et de chlorure de strontium hexa hydraté ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en tant qu'agents nucléation binaires afin de résoudre le problème de surfusion dans les matériaux inorganiques à changement de phase (MCP). La surfusion a limité l'application pratique de ces matériaux dans le stockage de l'énergie thermique pour les bâtiments. Les résultats indiquent que le MCP modifié réduit considérablement le degré de surfusion de  $25,4\text{ }^\circ\text{C}$  à  $0,3\text{ }^\circ\text{C}$ , ce qui démontre l'efficacité des agents de nucléation dans la promotion de la cristallisation. La performance thermique du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  modifié a été évaluée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), révélant une valeur de chaleur latente de  $207,88\text{ J/g}$  et une température de changement de phase de  $27,6\text{ }^\circ\text{C}$ , ce qui convient aux applications de construction. L'encapsulation du MCP modifié dans des capsules d'aluminium a également été étudiée afin d'éviter les fuites et la corrosion et de garantir la stabilité du matériau pendant son utilisation. L'étude met en évidence le potentiel d'utilisation des MCP modifiés dans l'enveloppe des bâtiments pour améliorer le confort thermique. Les résultats expérimentaux de la thermographie infrarouge ont montré que le composite  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /Placoplatre modifié maintenait une différence de température de  $15,8\text{ }^\circ\text{C}$  entre les surfaces supérieure et inférieure après une heure de chauffage, contre seulement  $4,9\text{ }^\circ\text{C}$  pour le Placoplatre de contrôle. Cela indique que le MCP modifié régule efficacement le transfert de chaleur, ce qui en fait une

solution prometteuse pour la conception de bâtiments à haut rendement énergétique. Les performances sont restées stables même après 200 cycles thermiques, ce qui suggère une viabilité à long terme. En conclusion, l'incorporation de GO et de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans le  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  améliore considérablement ses propriétés thermiques et réduit la surfusion, ce qui en fait une option viable pour le stockage de l'énergie thermique dans les bâtiments. L'étude souligne l'importance des méthodes d'encapsulation pour améliorer la durabilité des MCP et leur application potentielle dans le maintien du confort thermique intérieur. Les recherches futures pourraient se concentrer sur l'optimisation des performances de ces matériaux modifiés en vue d'applications plus larges dans la construction à haut rendement énergétique.

**K.N. Kumar et B. Debjyoti (2019) [6]** ont trouvé que le chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) est un matériau à changement de phase (MCP) prometteur pour le stockage de l'énergie thermique, en particulier dans les centrales thermiques refroidies par air, en raison de son point de fusion bas de  $29,3\text{ }^\circ\text{C}$  et de sa densité élevée de stockage de l'énergie volumétrique. Toutefois, son application a été limitée par des problèmes de surfusion et de stabilité thermique à long terme. Cette étude examine les effets du chlorure de strontium ( $\text{SrCl}_2$ ) et du chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) en tant qu'agents nucléation pour atténuer la surfusion et améliorer la fiabilité du chlorure de calcium hexa hydraté au cours de cycles thermiques prolongés. La recherche souligne que le chlorure de strontium ( $\text{SrCl}_2$ ) réduit efficacement la surfusion d'environ  $2,5\text{ }^\circ\text{C}$  et maintient la stabilité sur 1000 cycles de fusion et de congélation, ce qui équivaut à environ 2,7 années de durée de vie opérationnelle. L'étude souligne également l'importance de comprendre les effets du cycle thermique sur le surfusionnement, la capacité thermique latente et les changements de masse dans le chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) avec l'agent de nucléation. Les résultats indiquent que l'ajout de chlorure de strontium ne dégrade pas de manière significative la capacité de stockage de la chaleur latente, ce qui en fait une option viable pour améliorer les performances du chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

En termes de méthodologie, l'étude a utilisé la technique de T. History pour mesurer les propriétés thermiques et a effectué des essais de cycle thermique approfondis pour évaluer la stabilité du MCP. Les résultats ont montré que le chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) avec 3 % de chlorure de strontium ( $\text{SrCl}_2$ ) conservait ses performances thermiques, avec des changements minimes dans les cycles thermiques. La recherche a également porté sur le

comportement au vieillissement du MCP, démontrant que le chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) avec du chlorure de strontium ( $\text{SrCl}_2$ ) reste stable à la fois à des températures élevées et sous-refroidies pendant une période de vieillissement de 30 jours. La capacité de chaleur latente et les valeurs de surfusion sont restées constantes, ce qui indique que l'agent de nucléation n'a pas d'effet négatif sur les propriétés du matériau au fil du temps. Cette stabilité est cruciale pour les applications pratiques dans les systèmes de stockage d'énergie thermique.

**N. Xie et al. (2019) [7]** ont exploré le développement d'un matériau composite à changement de phase (PCM) innovant, combinant l'hydrate de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et des nanoparticules de bronze de tungstène césié ( $\text{Cs}_x\text{WO}_3$ ) pour des applications de stockage d'énergie solaire et d'efficacité énergétique dans les bâtiments. Le  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , un sel hydraté peu coûteux et ininflammable, présente une température de fusion adaptée ( $29,66^\circ\text{C}$ ) et une chaleur latente élevée ( $138,6\text{ J/g}$ ), tandis que les nanoparticules de  $\text{Cs}_x\text{WO}_3$  améliorent l'absorption des infrarouges proches (NIR) et réduisent la surfusion ( $0,61^\circ\text{C}$ ). L'étude détaille la préparation du composite, incluant l'ajout d'un agent nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et d'un dispersant (CTAB) pour optimiser la stabilité et les performances thermiques. Les analyses révèlent une excellente transmission de la lumière visible (60 %) et une forte absorption des NIR (90 %), conformes aux normes des vitrages intelligents. Des tests en chambre climatique démontrent que les fenêtres intégrant ce PCM réduisent significativement les fluctuations de température intérieure, maintenant un confort thermique prolongé ( $22\text{--}28^\circ\text{C}$ ) sous irradiation solaire. Après 100 cycles thermiques, le composite conserve ses propriétés, confirmant sa durabilité. Ces résultats soulignent le potentiel de ce matériau pour des applications pratiques, comme les vitrages à haute inertie thermique, offrant une solution économique et performante pour la régulation énergétique des bâtiments.

**Y. Li et al. (2020) [8]** ont étudié le développement d'un matériau composite à changement de phase (PCM) à base de chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et de nano- $\text{SiO}_2$  poreux, destiné au stockage d'énergie thermique pour l'efficacité énergétique des bâtiments. Trois types de nano- $\text{SiO}_2$  (NS1, NS2, NS3) avec des tailles de pores différentes ( $15 \pm 5\text{ nm}$ ,  $30 \pm 5\text{ nm}$ ,  $50 \pm 5\text{ nm}$ ) sont utilisés comme matrices poreuses pour stabiliser le PCM et éviter les fuites lors de la fusion. Les tests de fuite révèlent que le NS1, avec les pores les plus petits, permet la plus forte teneur en  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (75 %), tandis que les NS2 et NS3 atteignent respectivement 73 % et 70 %. Les analyses XRD et FT-IR confirment l'absence de réaction

chimique entre les composants, indiquant une interaction physique pure. Le composite  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NS1}$  présente une température de fusion de  $25,1\text{ }^\circ\text{C}$  et une chaleur latente de  $148,2\text{ J/g}$ , idéales pour les applications dans l'enveloppe des bâtiments. Les tests de stabilité thermique (500 cycles) montrent une perte de chaleur latente limitée à  $6,88\%$ , attestant de sa durabilité. La conductivité thermique diminue avec la taille des pores, variant de  $0,110\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  pour NS1 à  $0,148\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  pour NS3. Des essais en chambre climatique démontrent que le matériau réduit les pics de température intérieure de  $7,4\text{ }^\circ\text{C}$  et prolonge la durée de confort thermique. Ces résultats soulignent le potentiel du composite, notamment  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NS1}$ , pour des applications pratiques dans les bâtiments, combinant stockage d'énergie élevé, stabilité et sécurité. Des études supplémentaires sont recommandées pour optimiser l'épaisseur du matériau dans des environnements réels.

**H. Kurniawati et al. (2021) [9]** ont examiné l'influence d'un champ électrique continu sur la réduction de la surfusion dans l'hydrate de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), un matériau à changement de phase (MCP) prometteur pour le stockage d'énergie thermique. Les auteurs, ont mené des expériences systématiques avec des électrodes en cuivre (diamètre  $0,3\text{ mm}$ ) et des tensions continues allant jusqu'à  $3\text{ kV}$ . L'étude révèle trois résultats clés : (1) une relation linéaire entre la durée d'application du champ électrique et la réduction de la surfusion (pente de  $-0,0191\text{ }^\circ\text{C/s}$ ), (2) une diminution significative de la surfusion avec l'augmentation de la tension (pente de  $-0,8\text{ }^\circ\text{C/kV}$ ), avec un seuil minimal efficace à  $700\text{ V}$ , et (3) des températures de congélation stables ( $26,01 \pm 0,85\text{ }^\circ\text{C}$ ) malgré la variabilité stochastique des températures de surfusion ( $12,52 \pm 2,23\text{ }^\circ\text{C}$ ). Les observations microscopiques montrent la formation de bulles à la cathode et des changements de couleur suggérant la création de composés de coordination complexes entre le cuivre et le sel fondu. Bien que l'étude démontre l'efficacité de l'électro-congélation pour réduire la surfusion (jusqu'à  $13,49 \pm 1,55\text{ }^\circ\text{C}$ ), les auteurs soulignent la nécessité d'optimiser les paramètres expérimentaux, notamment le diamètre des électrodes, pour améliorer la reproductibilité. Ces résultats ouvrent des perspectives pour l'intégration de PCM dans des systèmes de régulation thermique plus efficaces, tout en fournissant des insights fondamentaux sur les mécanismes de nucléation sous champ électrique. L'article souligne également les limites actuelles, comme les effets indésirables d'électrolyse à haute tension, qui devront être maîtrisés pour des applications pratiques.

**R.A. Putri et al. (2021) [10]** ont examiné l'influence combinée d'un champ électrique statique et d'un agent nucléation sur la solidification de deux sels hydratés couramment utilisés comme matériaux à changement de phase (MCP) : le chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et le nitrate de calcium tétrahydraté ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Les auteurs, étudient comment ces facteurs affectent la réduction de la surfusion, un défi majeur dans l'utilisation des PCM inorganiques, qui diminue leur efficacité énergétique. L'application d'un champ électrique statique et l'ajout d'agents nucléation (comme le  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) sont évalués pour leur capacité à favoriser une cristallisation homogène et à stabiliser les propriétés thermiques des matériaux. Les résultats montrent que le champ électrique statique améliore l'orientation moléculaire lors de la solidification, tandis que l'agent nucléation réduit significativement la surfusion en fournissant des sites de nucléation supplémentaires. L'étude compare également les performances des deux sels, mettant en évidence des différences dans leurs comportements de solidification sous ces conditions expérimentales. Ces conclusions suggèrent que l'utilisation combinée de ces méthodes pourrait optimiser l'efficacité des MCP pour des applications de stockage d'énergie thermique, notamment dans les systèmes de climatisation ou de régulation thermique des bâtiments. L'article fournit ainsi des données utiles pour la conception de MCP plus stables et performants, tout en ouvrant des pistes pour des recherches futures sur l'interaction entre champs électriques

L'article rédigé par **J. Thakkar et al. (2022) [11]** présente une étude approfondie sur l'optimisation des techniques de préparation, des agents de nucléation et des stabilisants pour la synthèse d'un matériau à changement de phase (MCP) basé sur le chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), un composé prometteur pour le stockage d'énergie thermique grâce à son point de fusion compris entre 25 et 28 °C et sa haute enthalpie (170-190 J/g). Toutefois, son utilisation est limitée par des problèmes de surfusion et de séparation de phase. L'objectif principal de l'étude est d'améliorer la stabilité et la performance de ce MCP afin de le rendre plus efficace pour le stockage thermique, notamment dans les bâtiments. Deux méthodes de préparation ont été testées : avec chauffage et sans chauffage. La méthode sans chauffage s'est avérée supérieure, car elle évite la formation d'hydrates inférieurs comme  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , nuisibles à la stabilité du matériau. Pour réduire la surfusion et stabiliser la structure, des additifs ont été incorporés : le  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  comme agent de nucléation, et le NaCl ou KCl comme stabilisants. Les tests, incluant 25 cycles de chauffage et refroidissement, ont été analysés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), T-history et diffraction des rayons X (XRD). Les résultats

montrent que l'ajout de 2 % en poids de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  permet de supprimer la surfusion (de 12 °C à 0 °C), mais que des concentrations plus élevées provoquent une recrudescence de la surfusion après plusieurs cycles. L'ajout de 5 % de NaCl ou de KCl empêche la formation de  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , stabilise le MCP et assure une fusion congruente. Les meilleures performances thermiques ont été obtenues avec des combinaisons de 5 % de NaCl ou KCl et 2 % de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , offrant une enthalpie stable de 178 J/g (NaCl) et 169 J/g (KCl), sans surfusion détectée. L'étude recommande donc la méthode sans chauffage et l'usage précis de ces additifs pour améliorer la fiabilité du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans des applications de stockage thermique. Ces résultats sont prometteurs pour améliorer l'efficacité énergétique des bâtiments par le stockage passif de chaleur et de froid. Les solutions testées peuvent être mises en œuvre à grande échelle pour des usages commerciaux. En résumé, cette recherche fournit des pistes concrètes pour surmonter les limitations du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , en optimisant sa préparation et ses additifs, rendant son utilisation plus viable dans le domaine du stockage d'énergie thermique.

**S. Cao et al. (2022) [12]** ont décrit la conception et l'optimisation d'un matériau composite à changement de phase (MCPC) à base de chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), destiné au stockage d'énergie froid dans les systèmes de climatisation. Les chercheurs ont sélectionné le  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  comme matériau de base en raison de sa température de fusion adaptée (environ 29 °C à l'état pur), de sa haute enthalpie de changement de phase, et de son faible coût. Pour ajuster sa température de fusion à une plage idéale pour la climatisation (5–12 °C), du glycérol a été incorporée comme régulateur thermique. Les tests ont révélé qu'un ratio massique de 85:15 ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /glycérol) permettait d'atteindre une température de fusion de 11,8 °C avec une enthalpie de 112,86 J/g, tout en évitant la séparation de phase grâce à la viscosité naturelle du glycérol. Pour réduire la surfusion, un problème courant avec les sels hydratés, l'octahydrate d'hydroxyde de baryum ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) a été identifié comme l'agent nucléation le plus efficace, limitant la surfusion à seulement 1,22 °C à une concentration de 1,0 % en masse. Des analyses FTIR ont confirmé l'absence de réactions chimiques entre les composants, assurant la stabilité du matériau. Après 50 cycles thermiques, le CPCM a conservé ses propriétés avec une surfusion n'augmentant que de 0,28 °C et une enthalpie stable, démontrant ainsi sa durabilité. Comparé aux matériaux organiques comme la paraffine, ce CPCM offre une meilleure conductivité thermique et un coût bien inférieur, tout en évitant les inconvénients des PCM inorganiques traditionnels (séparation de phase, corrosion). Ces résultats

en font une solution prometteuse pour les applications de stockage d'énergie froid, combinant performance, stabilité et rentabilité.

L'étude effectuée par **Q. Zhang et al. (2023) [13]** explore une méthode innovante pour améliorer les propriétés de stockage thermique du chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), un matériau à changement de phase (PCM) couramment utilisé pour le stockage d'énergie froid. Les auteurs, Zhang et al., ont incorporé des nanosheets de nitrure de bore (BN) comme additif afin de résoudre les problèmes typiques associés aux PCM inorganiques, tels que la faible conductivité thermique, la surfusion et la séparation de phase. Les résultats démontrent que l'ajout de BN améliore significativement la conductivité thermique du composite, facilitant ainsi un transfert de chaleur plus efficace lors des cycles de fusion et de solidification. De plus, les nanosheets de BN agissent comme des sites de nucléation, réduisant la surfusion et améliorant la stabilité thermique du matériau. Des analyses par DSC (calorimétrie différentielle à balayage) révèlent que le composite conserve une enthalpie de changement de phase élevée tout en maintenant une température de fusion adaptée aux applications pratiques (environ 25-30°C). L'étude inclut également des tests de cycle thermique, montrant que le matériau modifié conserve ses performances après de multiples cycles, sans dégradation notable de ses propriétés thermo physiques. Ces améliorations font du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{BN}$  un candidat prometteur pour des applications de stockage d'énergie thermique dans les systèmes de climatisation, le refroidissement industriel ou le stockage d'énergie renouvelable. L'article souligne l'importance des nanomatériaux dans l'optimisation des PCM et ouvre des perspectives pour des recherches futures sur l'utilisation d'autres additives nanostructures pour améliorer les performances des matériaux énergétiques.

**L. Yan et al. (2023) [14]** ont examiné le potentiel du chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en tant que matériau à changement de phase (MCP) pour le stockage de chaleur latente, tout en abordant ses deux principales limitations : la surfusion importante et l'instabilité cyclique thermique. Les auteurs évaluent l'effet d'agents de nucléation, en particulier le chlorure de strontium hexa hydraté ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sur la réduction de la surfusion et le maintien de la chaleur latente. Des expérimentations en bain-marie et en chambre froide ont permis de mesurer le degré de surfusion dans différentes compositions de PCM, tandis que la diffraction des rayons X et l'analyse microscopique ont servi à observer l'impact structural des additifs. Les résultats montrent que la forme des particules et la phase cristalline de l'additif jouent un rôle essentiel

dans la suppression de la surfusion. Une formulation optimisée contenant 3 % en poids de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  permet d'atteindre un bon compromis entre réduction de la surfusion et maintien de la capacité thermique, ce qui en fait un candidat idéal pour les systèmes de cycle thermique automatisé. De plus, l'ajout de 2 % en poids de chlorure de potassium (KCl) permet de stabiliser la structure cristalline en éloignant la composition du point péritectique responsable de la formation de la phase instable  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ce qui améliore considérablement la stabilité des cycles de fusion-solidification. Fait notable, après 1000 cycles thermiques, la variation de la chaleur latente reste négligeable ( $\sim 0,08$  %), confirmant ainsi l'efficacité et la durabilité de la composition modifiée pour des applications de stockage thermique longue durée. Ce travail propose ainsi une solution concrète pour surmonter les limites historiques du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans les systèmes de stockage de chaleur à changement de phase.

## **II.2. Conclusion**

En conclusion, ce chapitre a démontré que l'optimisation des MCP à base de chlorure de calcium passe par une combinaison d'approches chimiques, physiques et technologiques. L'ajout d'agents de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ) et de stabilisants (NaCl, KCl) permet de réduire significativement la surfusion, tandis que l'utilisation de nanomatériaux (nano- $\text{SiO}_2$ , oxyde de graphène) améliore la conductivité thermique et prévient les fuites. Des méthodes innovantes, comme l'application de champs électriques ou l'encapsulation, ont également prouvé leur efficacité pour stabiliser les propriétés thermiques sur des centaines de cycles. Ces avancées positionnent les MCP modifiés comme des candidats viables pour le stockage d'énergie thermique, combinant performance, durabilité et rentabilité. Les futures recherches devraient se concentrer sur l'industrialisation de ces procédés et l'adaptation des MCP à des environnements réels, afin de maximiser leur impact dans la transition vers des systèmes énergétiques plus durables.

## **Références bibliographiques**

- [1] X. Li, Y. Zhou, H. Nian, X. Re, O. Dong, C. Hai, Y. Shen, J. Zeng, Phase change behaviour of latent heat storage media based on calcium chloride hexahydrate composites containing strontium chloride hexahydrate and oxidation expandable graphite, *Applied Thermal Engineering*, 106(2016)1134-1141.
- [2] I.M. Sutjahja<sup>1</sup>, S. Rahayu AU, N. Kurniati, I D. Pallitine<sup>1</sup>, D. Kurnia, The role of chemical additives to the phase change process of  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  to optimize its performance as latent heat energy storage system, *Journal of Physics: Conference Series*, 739 (2016) 012064.
- [3] X. Xu, Z. Dong, S.A. Memon, X. Bao, H. Cui, Preparation and Supercooling Modification of Salt Hydrate Phase Change Materials Based on  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$ , *Materials*, 10 (2017) 691.
- [4] Z. Ting, F. Wanwan, L. Xianghui, W. Shuangfeng, G. Xuenong, Z. Zhengguo, F. Yutang, Preparation and performance of modified calcium chloride hexahydrate composite phase change material for air-conditioning cold storage, *International Journal of Refrigeration* (2018).
- [5] J. Zhiyang, T. Yuanyuan, X. Xiaoxiao, C. Hongzhi, T. Waiching, Y. Yanchun, S. Guoxing, Experimental Investigation on Graphene Oxide/ $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Modified  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and the Resulting Thermal Performances, *Materiel*, 11(2018)1507.
- [6] K. Navin Kumar & Dr. B. Debjyoti, Thermal Cycling of Calcium Chloride Hexahydrate with Strontium Chloride as a Phase Change Material for Latent Heat Thermal Energy Storage Applications in a Non-DSC Set-Up, *Journal of Thermal Science and Engineering Application*, (2019).
- [7] N. Xie & al, Fabrication and characterization of  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  composite phase change material in the presence of  $\text{Cs}_x\text{WO}_3$  nanoparticles, *Sol Energy Mater Sol. Cells*, 200(2019)110034.
- [8] Y. Li, Q. Liu, Y. Liu, D. Wang, W. Song, Y. Chen, J. Liu, Calcium chloride hexahydrate/nano- $\text{SiO}_2$  composites as form-stable phase change materials for building energy conservation: The influence of pore size of nano- $\text{SiO}_2$ , *Energy Build.*, 208(2020)109672.
- [9] H. Kurniawati, A. Swandi, A. Rahman, F. Afrianto, R. Anggraini, R.A Putri, D. Kurnia, P. Wulandari, I.M. Sujahja. A preliminary study for the effect of DC voltage on the supercooling degree of PCM  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . *Materials Today: Proceedings*, 44(2021) 3199-3202.
- [10] RA. Putri, A. Rahman, A. Yusuf, D. Kurnia, I.M. Sutjahja, The Effect of Static Electric Field and Nucleator Agent on the Solidification of  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *MSF* 1028(2021) 144–50.

- [11] J. Thakkar, N. Bowen, A.C. Chang, P. Horwath, M.J. Sobkowicz, J. Kósný, Optimization of Preparation Method, Nucleating Agent, and Stabilizers for Synthesizing Calcium Chloride Hexahydrate ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) Phase Change Material, *Buildings*, 12 (2022) 1762.
- [12] S. Cao, X. Luo, X. Han, X. Lu, C. Zou, Development of a New Modified  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Composite Phase Change Material, *Energies*, 15(2022) 824.
- [13] Q. Zhang, F. Ma, W. Tan, Al, Enhanced heat storage performance of  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  using BN nanosheet as an additive, *Heat Mass Transfer* 59 (2023)851–857.
- [14] L. Yan, J. Charles, C.E. Romero, G. Balasubramanian, Optimizing supercooling and phase stability by additives in calcium chloride hex hydrate for cyclical latent heat storage, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 149 (2023)107119.



*CHAPITRE  
III*

*Matériels et méthodes*

### III. Introduction

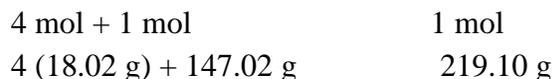
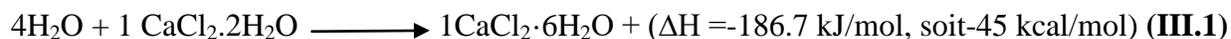
Ce chapitre présente la partie expérimentale de l'étude menée au laboratoire Biomasse-URAER, et détaille les matériels et méthodes utilisés pour réduire la surfusion du chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Les procédures incluent la préparation du composé à partir de chlorure de calcium hydraté, ainsi que différentes méthodes de traitement telles que la congélation, l'ajout de stabilisateurs ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) et d'agents de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Ces approches visent à optimiser les performances de stockage et de déstockage d'énergie du matériau, en étudiant notamment les cycles de chauffage et de refroidissement.

#### III.1 Préparation du chlorure de calcium hexa hydraté à partir de chlorure de calcium :

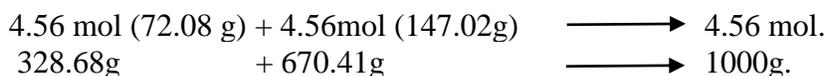
Le chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) peut être préparé à partir de chlorure de calcium hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou d'une solution concentrée de chlorure de calcium. Pour sa préparation en laboratoire, les étapes suivantes doivent être respectées :

##### III.1. Procédure de préparation de chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) :

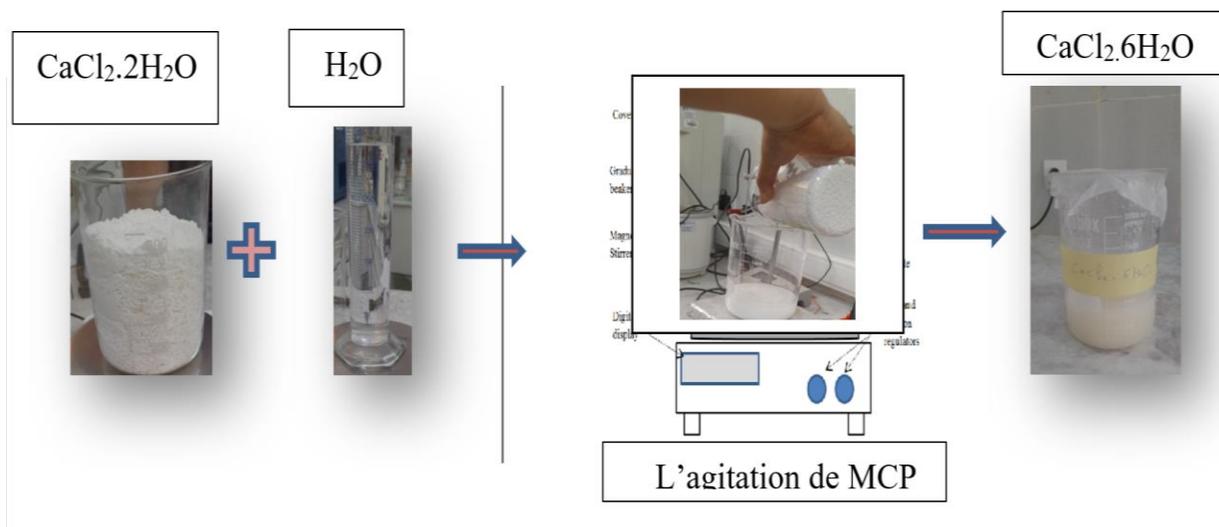
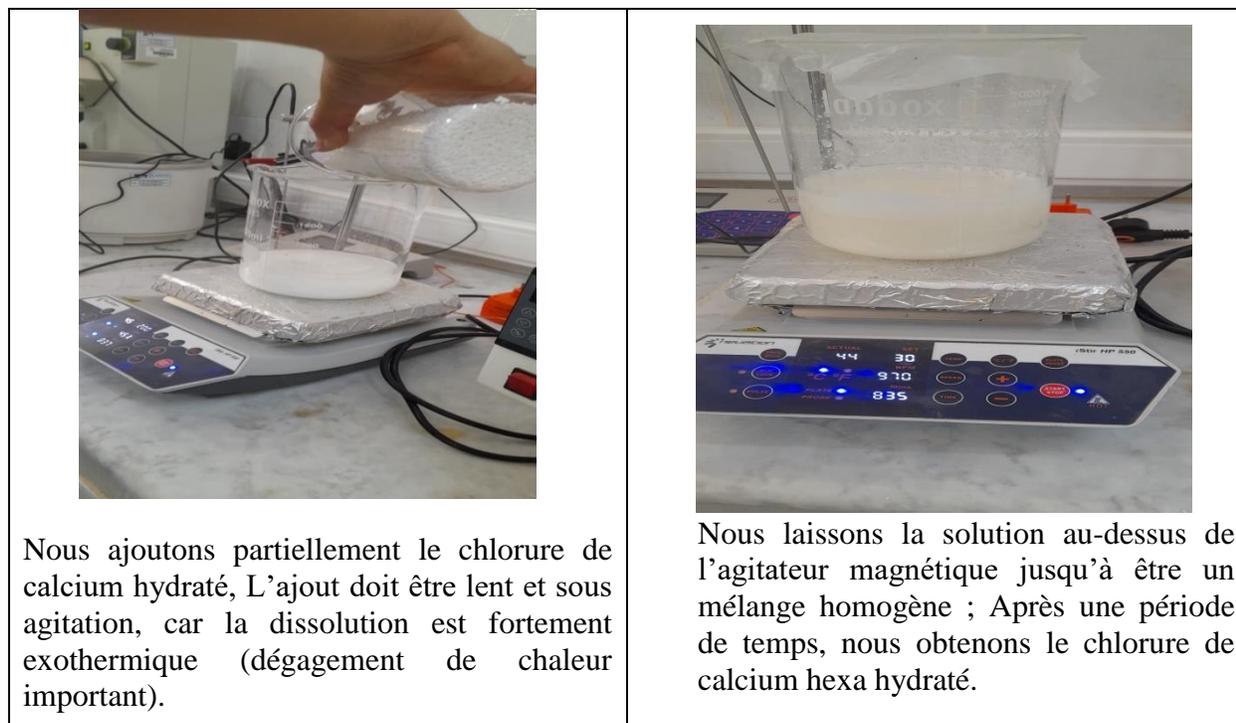
L'équation générale pour la préparation de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est la suivante [1] :



##### ❖ Et pour un 1000 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :



Nous pesons une quantité appropriée de chlorure de calcium hydraté alors 670.41g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Nous prélevons l'eau distillée, donc 328.65 g, ce qui correspond à un rapport molaire de 1:6 pour former l'hexa hydraté.
--	--



FigureIII.1. Préparation de CaCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O.

**III.2 les différentes méthodes de traitement de CaCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O :**

Nous prélevons des échantillons de solution de CaCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O pour tester leur performance de stockage et déstockage d'énergie par des différentes méthodes qui suivent par des étapes.

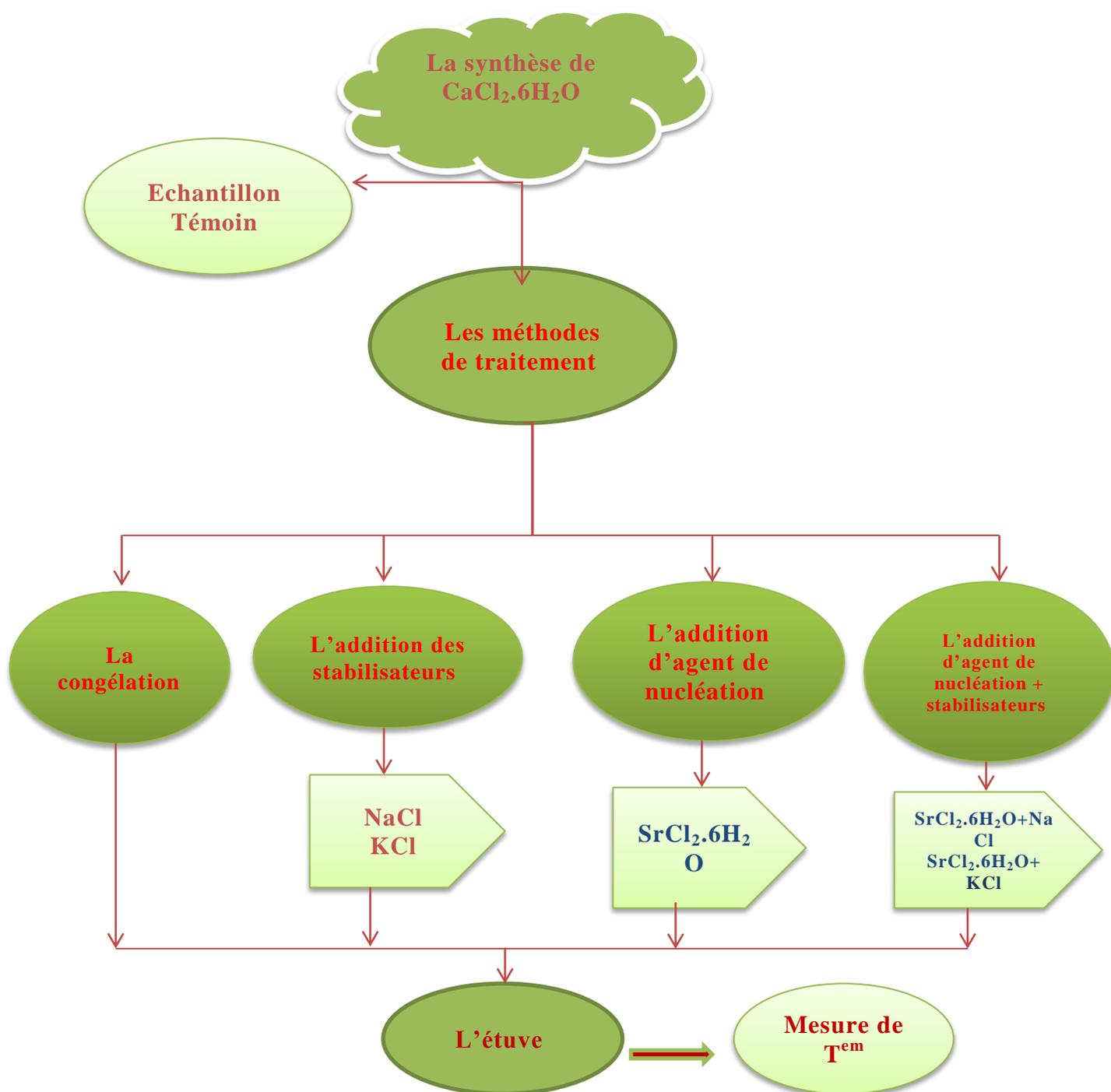


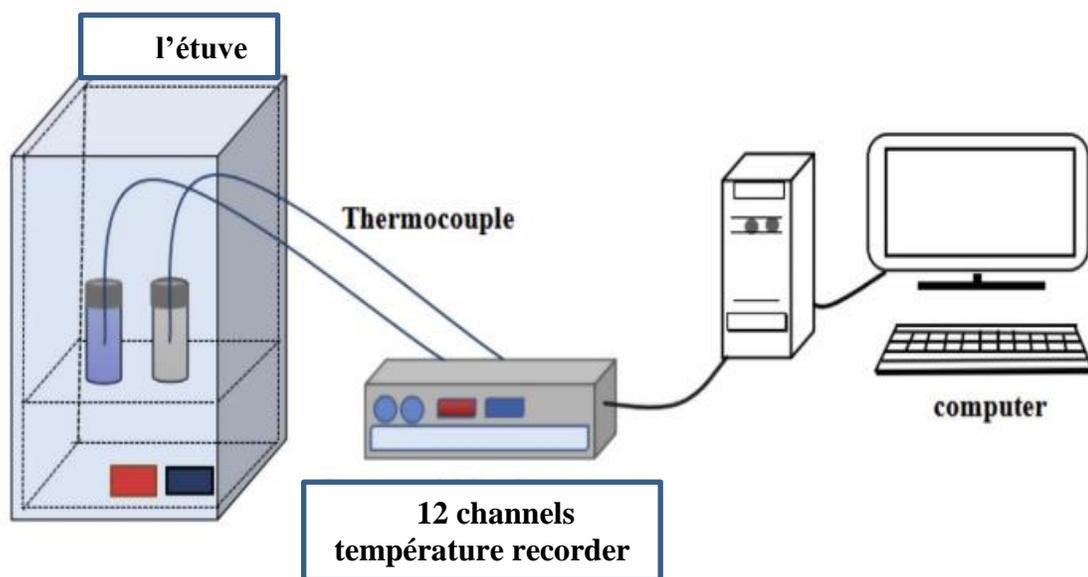
Figure III.2. Organigramme présente les étapes de traitement de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

**✚ Matériels :**

- ✓ La solution  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- ✓ Les capsules.
- ✓ Les thermocouples (captures de température).
- ✓ L'appareil de mesure de température (12 channels temperature recorder, LUTRON BTM-4208SD).
- ✓ Thermomètre (FLUKE).
- ✓ L'étuve.

**❖ Remarque :**

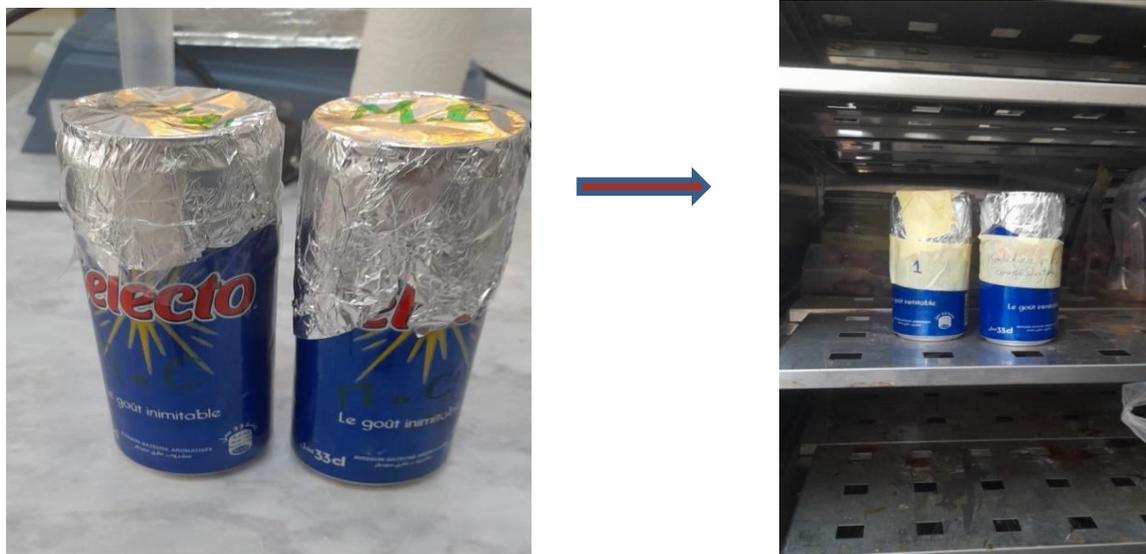
Dans chaque méthode, nous avons utilisée deux échantillons pour la confirmation des résultats.



**Figure III.3.** Schéma de procédé de protocole de cristallisation de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [2].

**III.1.1. La congélation :**

Nous laissons deux échantillons dans un congélateur pendant durée de temps pour avoir la cristallisation de produit.



Nous laissons deux échantillons refroidir lentement à température ambiante (à l'air libre) pour concentrer la solution et obtenir des cristaux (les échantillons témoins).



### III.1.2. Mode opératoire:

- ✓ A l'aide d'appareil de mesure de température, nous rinçons les thermocouples dans les capsules de chlorure de calcium hexa hydraté, et il reste un thermocouple branché dans l'étuve comme les conditions opératoires d'environnement.
- ✓ Nous mettons les échantillons dans une étuve à température 40 °C pendant une période de temps après on chut la température jusqu'à 19 °C, nous répété l'opération plusieurs des cycles.
- ✓ Nous laissons l'appareil faire l'enregistrement des valeurs de variation de température.



**Figure III.4.** Le procédé de solidification de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

### **III.2. L'addition des stabilisateurs :**

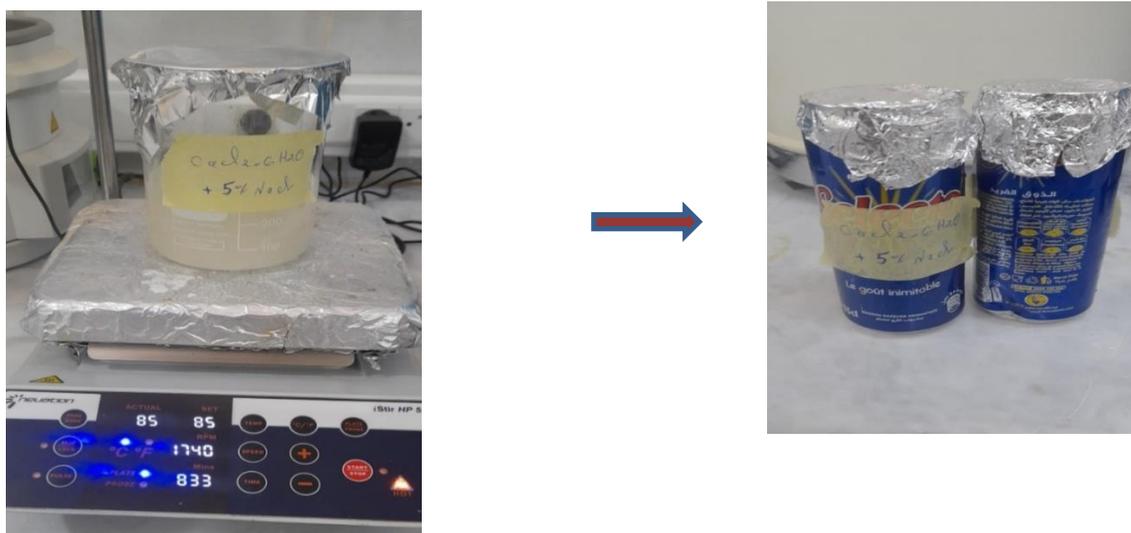
#### **✚ Matériels :**

- ✓ 20 g de chlorure de sodium NaCl.
- ✓ 20 g de chlorure de potassium KCl.
- ✓ 380 ml de chlorure de calcium hexa hydraté  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- ✓ Bécher.
- ✓ Agitateur magnétique.
- ✓ L'étuve.

#### **III.2.1. Mode opératoire :**

- ✓ Nous préparons une solution de chlorure de calcium hexa hydraté qui contient une 5% de masse de NaCl.
- ✓ Nous prélevons deux échantillons de solution prépare.

- ✓ Nous mettons dans l'étuve et nous laissons l'appareil faire l'enregistrement des valeurs de température dans plusieurs des cycles de chauffage et refroidissement.



**Figure III.5.** Préparation de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{NaCl}$ .

- Dans un bécher, nous préparons une solution de chlorure de calcium hexa hydraté qui contient 5% de masse de  $\text{KCl}$ .
- Nous prélevons deux échantillons de solution préparée.
- Nous mettons dans l'étuve et nous laissons l'appareil faire l'enregistrement des valeurs de température dans plusieurs des cycles de chauffage et refroidissement.

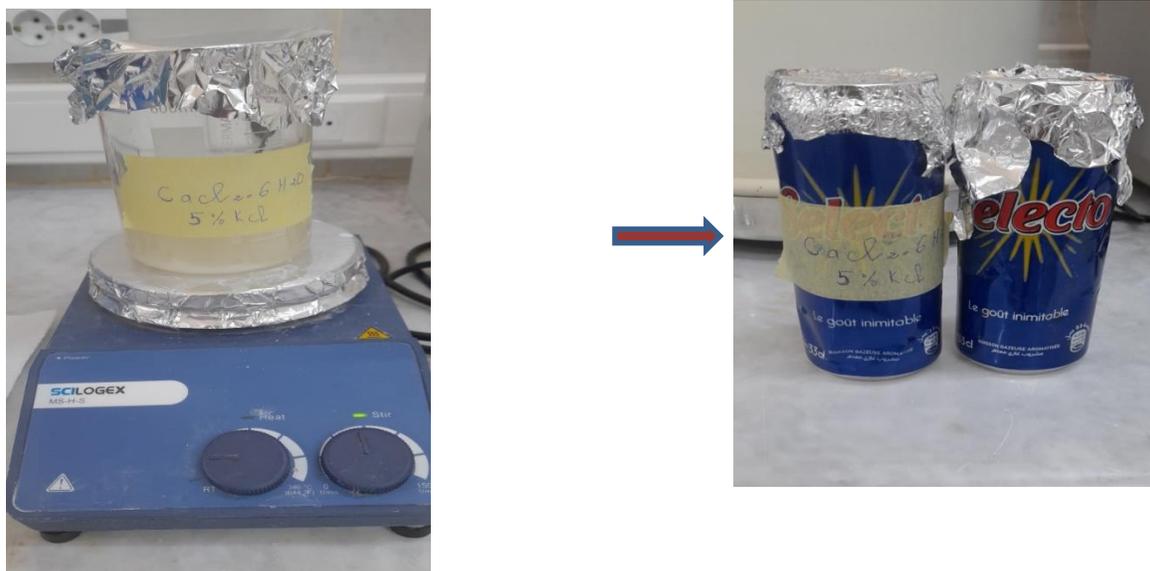


Figure III.6. Préparation de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{KCl}$ .

### III.3 L'addition d'agent de nucléation :

#### ✚ Matériels :

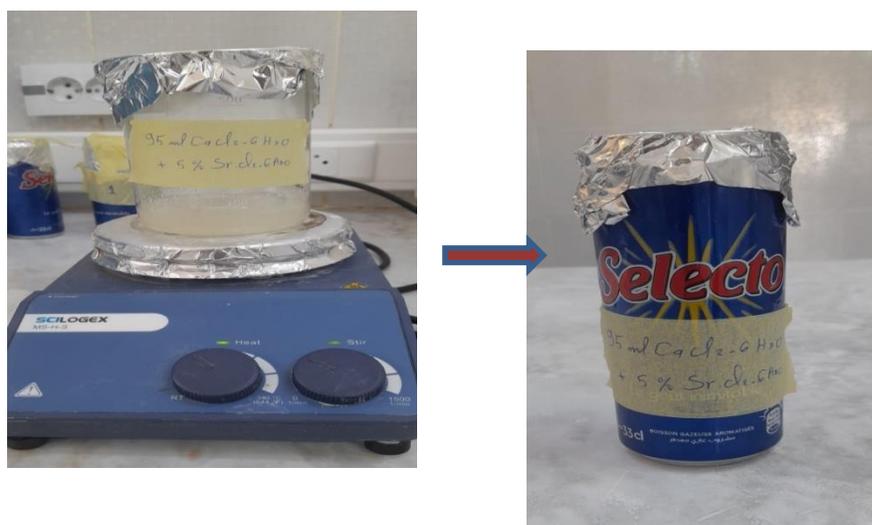
- ✓ 5g de strontium de chlorure hexa hydraté ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).
- ✓ 95 ml de solution de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- ✓ 100 ml de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- ✓ Bécher.
- ✓ Agitateur magnétique.

#### III.3.1. Mode opératoire :

- Nous prélevons un échantillon témoin de 100 ml de solution mère.



- ✓ Nous préparons une solution de chlorure de calcium hexa hydraté qui contient une 5% de masse de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- ✓ Nous prélevons deux échantillons de solution préparée.



**Figure III.7.** Préparation de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

- ✓ Nous mettons dans l'étuve et nous laissons l'appareil faire l'enregistrement des valeurs de température dans plusieurs des cycles de chauffage et refroidissement.



#### III.4. L'addition d'agent de nucléation avec les stabilisateurs :

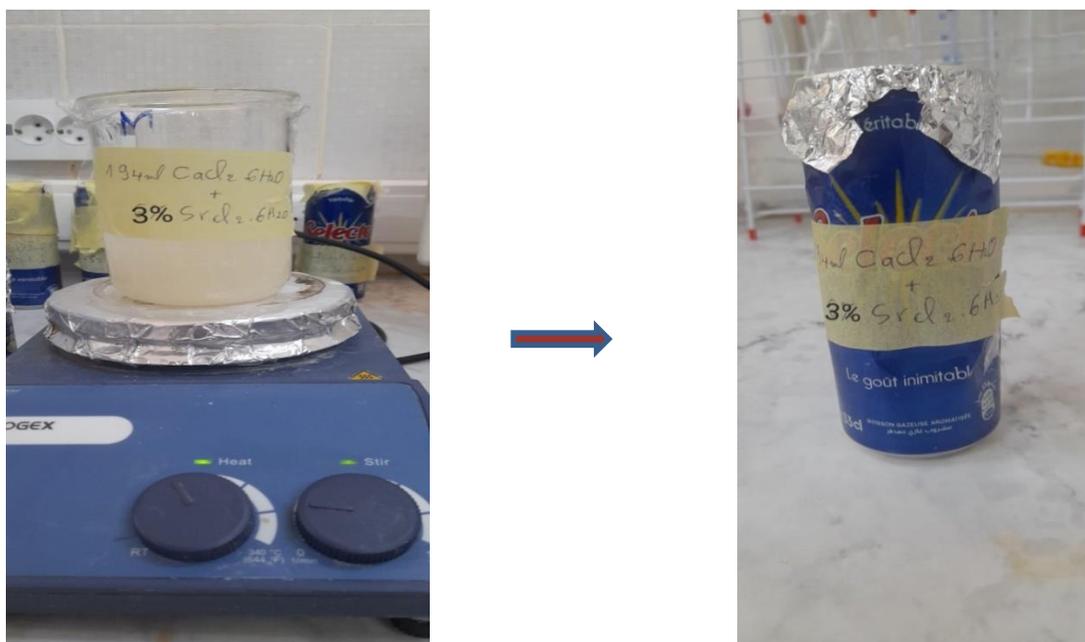
✚ Nous prélevons un échantillon témoin de 200 ml de solution mère.



#### III.4.1. L'échantillonnage :

##### III.4.1.1 préparation d'échantillon d'agent de nucléation :

❖ 194ml de solution de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + 3% de masse de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



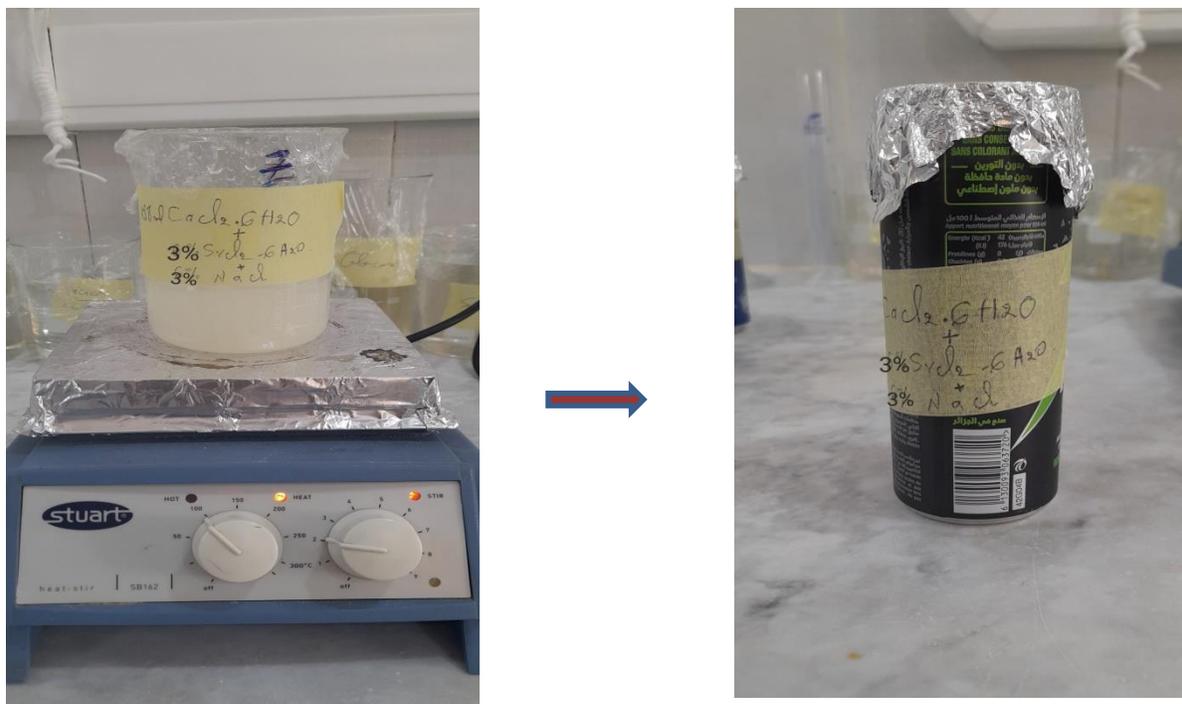
#### III.4.1.2. L'addition d'agent de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) avec $\text{NaCl}$ :

##### ✚ Matériels :

- ✓ 188ml de solution de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- ✓ 3% de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- ✓ 3% de  $\text{NaCl}$ .
- ✓ Bécher.
- ✓ Agitateur magnétique.

##### III.4.1.2.1. Mode opératoire :

- ✓ Nous préparons une solution de chlorure de calcium hexa hydraté qui contient une 3% de masse de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec 3% de masse de  $\text{NaCl}$ .
- ✓ Nous prélevons deux échantillons de solution prépare.
- ✓ Nous mettons dans l'étuve et nous laissons l'appareil faire l'enregistrement des valeurs de température dans plusieurs des cycles de chauffage et refroidissement.



**Figure III.8.** Préparation de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$

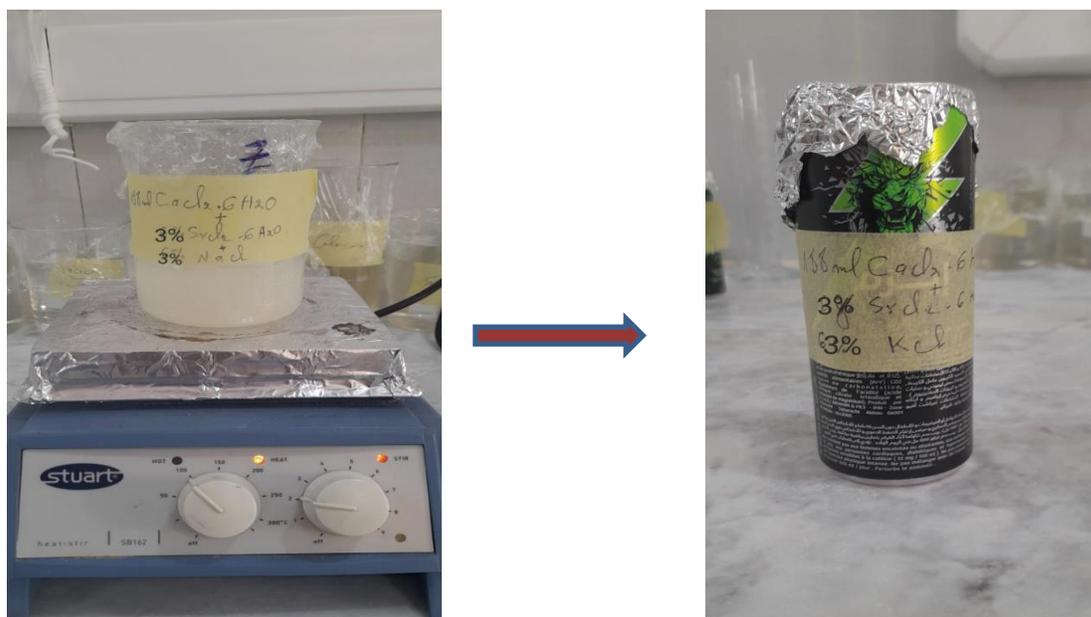
### III.4.1.3. L'addition d'agent de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) avec $\text{KCl}$ :

#### ✚ Matériels :

- ✓ 188ml de solution de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- ✓ 3% de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- ✓ 3% de  $\text{KCl}$ .
- ✓ Bécher.
- ✓ Agitateur magnétique.

#### III.4.1.3.1. Mode opératoire :

- ✓ Nous préparons une solution de chlorure de calcium hexa hydraté qui contient une 3% de masse de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec 3% de masse de  $\text{KCl}$ .
- ✓ Nous prélevons deux échantillons de solution prépare.
- ✓ Nous mettons dans l'étuve et nous laissons l'appareil faire l'enregistrement des valeurs de température dans plusieurs des cycles de chauffage et refroidissement.



**Figure III.9.** Préparation de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$

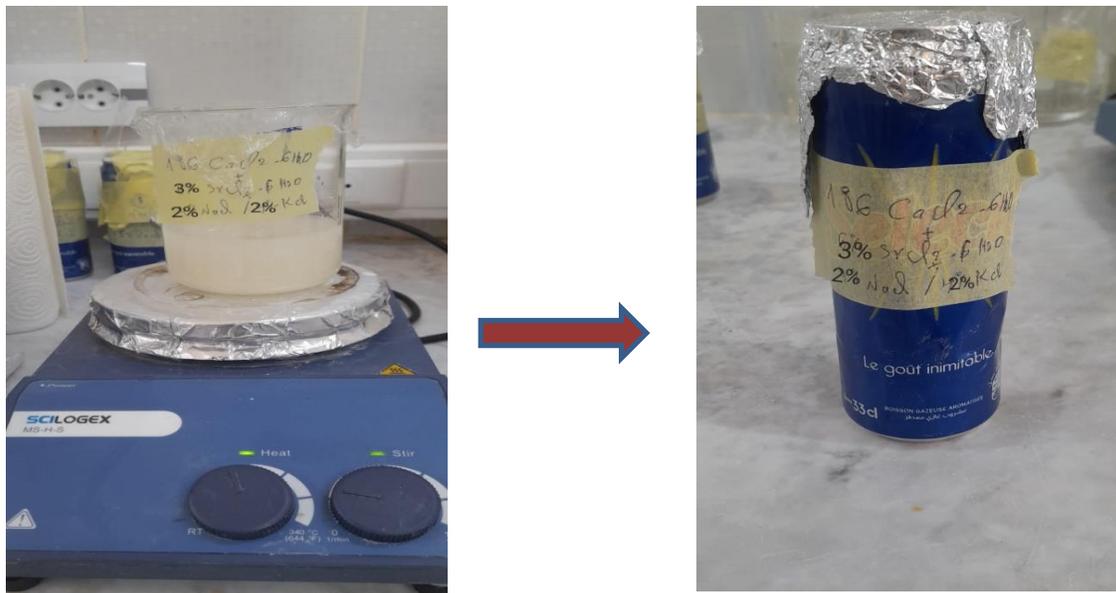
#### III.4.1.4. L'addition d'agent de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) avec $\text{NaCl}$ et $\text{KCl}$ :

##### ✚ Matériels :

- ✓ 186ml de solution de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- ✓ 3% de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- ✓ 2% de  $\text{KCl}$ .
- ✓ 2% de  $\text{NaCl}$ .
- ✓ Bécher.
- ✓ Agitateur magnétique.

##### III.4.1.4.1. Mode opératoire :

- ✓ Nous préparons une solution de chlorure de calcium hexa hydraté qui contient une 3% de masse de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec 2% de masse de  $\text{KCl}$  et 2% de masse de  $\text{NaCl}$ .
- ✓ Nous prélevons deux échantillons de solution prépare.
- ✓ Nous mettons dans l'étuve et nous laissons l'appareil faire l'enregistrement des valeurs de température dans plusieurs des cycles de chauffage et refroidissement.



**Figure III.10.** Préparation de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{KCl}$ .

- ❖ Nous mettons tous les échantillons dans l'étuve.



**Références bibliographiques**

- [1] D.W. Oxtoby, H. Pat Gillis, L. J. Butler, *Principles of Modern Chemistry* (Chapitre sur les hydrates salins). Édition illustrée ; Cengage AU, 2016.
  
- [2] X. Ning, N. Junyi, W.Tong, G. Xuenong, F. Yutang, Z. Zhengguo, Fabrication and characterization of  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  composite phase change material in the presence of  $\text{CsxWO}_3$  nanoparticles, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 200 (2019) 110034.



*CHAPITRE  
IV*

*Résultats et discussion*

## IV.1 Introduction :

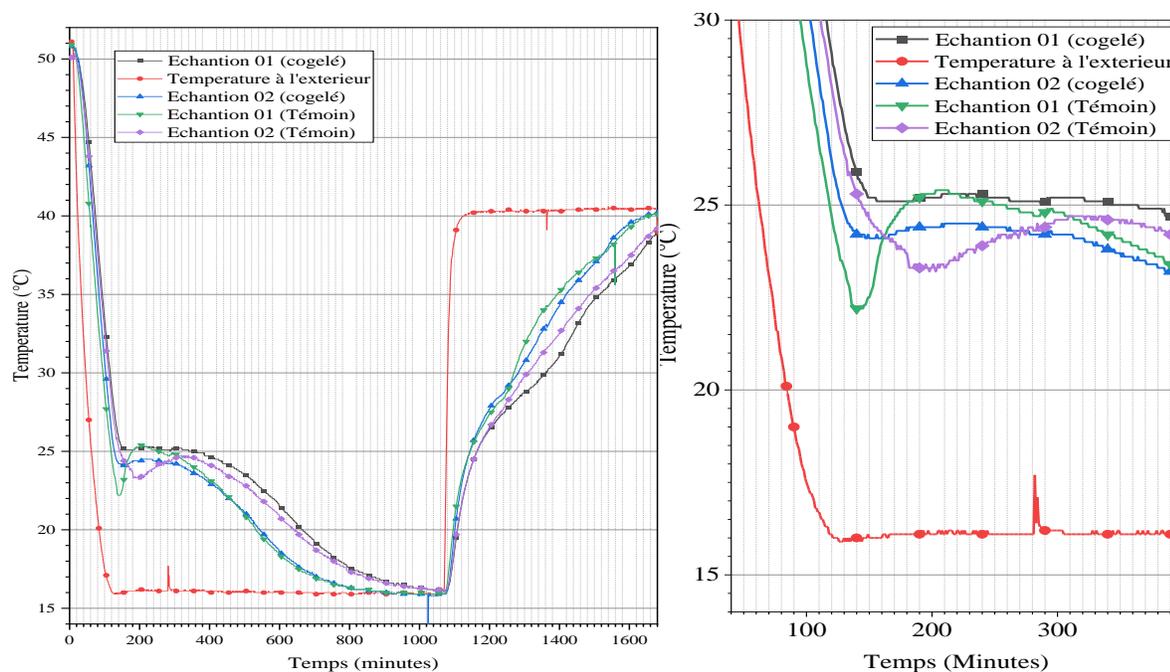
Le chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) est un matériau à changement de phase (MCP) prometteur pour le stockage thermique. Cependant, son efficacité est limitée par un phénomène critique : **la surfusion**. Ce dernier empêche la cristallisation spontanée du matériau en retardant sa transition solide-liquide, ce qui réduit la fiabilité de libération d'énergie thermique. Pour améliorer la stabilité thermique et la répétabilité des cycles de cristallisation/fusion, plusieurs stratégies ont été testées : la congélation dirigée, l'addition de stabilisateurs ioniques (NaCl, KCl), d'un agent de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ainsi que la combinaison de ces additifs. Ce chapitre explore en détail les effets de chaque traitement.

### IV.1. L'effet de congélation du MCP sur la résolution du problème de surfusion :

L'effet de congélation a été testé pour améliorer la cristallisation du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . La Fig. IV.1 présente les courbes de refroidissement ( $17^\circ\text{C}$ ) et de chauffage ( $40^\circ\text{C}$ ), d'échantillons de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec et sans congélation, Il montré que les échantillons soumis à un cycle de congélation préalable ont initié la cristallisation à des températures plus élevées (environ  $26^\circ\text{C}$ ), proches de la température de fusion théorique du sel hydraté. En revanche, les échantillons témoins ont subi une surfusion, avec des températures de cristallisation atteignant seulement  $23^\circ\text{C}$  ou  $24^\circ\text{C}$ , soit un retard de 3 à  $7^\circ\text{C}$  par rapport à la température attendue. Ceci montre que la congélation dirigée favorise la formation de germes cristallins stables qui permettent une nucléation plus rapide.

Donc, la congélation contrôlée joue un rôle crucial dans l'optimisation des propriétés cristallines du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , en agissant sur plusieurs aspects clés. Premièrement, elle permet de réduire significativement le sous-refroidissement (*supercooling*) en favorisant une nucléation homogène et précoce : en abaissant la température de manière contrôlée, les forces de surfusion sont surmontées plus efficacement, déclenchant la formation de germes cristallins à travers tout le volume de la solution. Deuxièmement, cette méthode améliore la microstructure cristalline en induisant une croissance plus régulière et en limitant la taille des cristaux, ce qui se traduit par une distribution granulométrique plus fine et uniforme, essentielle pour des propriétés thermiques et mécaniques optimales. Enfin, la congélation contribue à stabiliser la phase hexa hydratée en évitant la décomposition en phases indésirables, comme le  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et l'eau

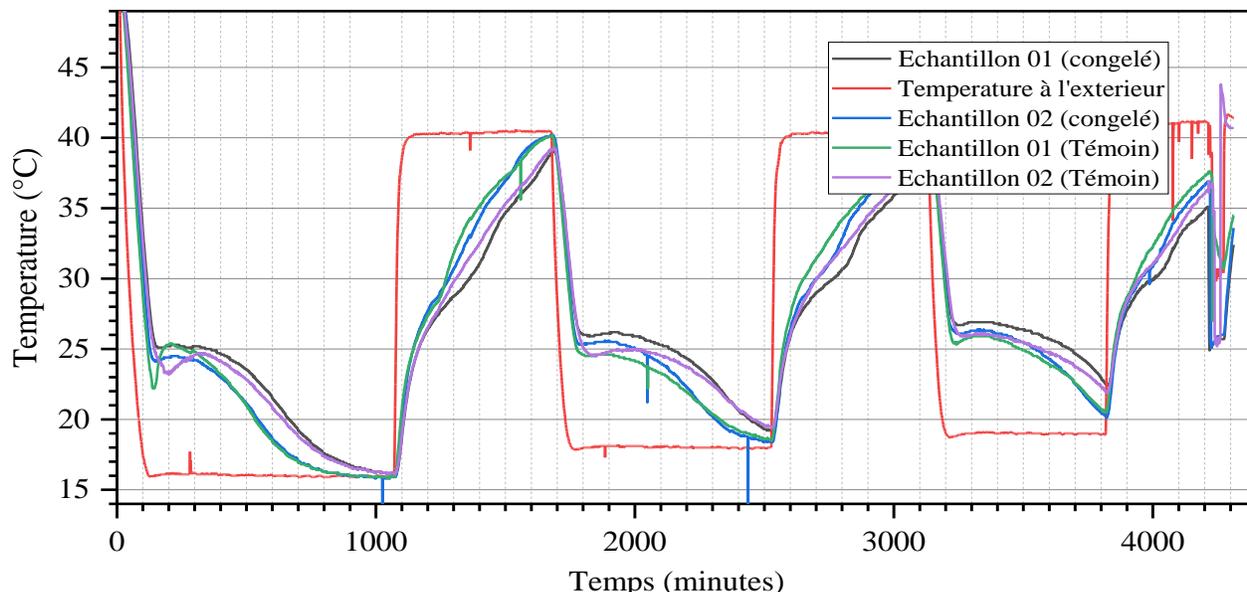
libre, qui altèrent la pureté et la capacité de stockage thermique du matériau. Ce contrôle rigoureux des conditions de refroidissement minimise ainsi les hétérogénéités et maximise la reproductibilité du processus de cristallisation.



**Figure IV.1.** Les courbes de refroidissement (17 °C) et de chauffage (40 °C), d'échantillons de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec et sans congélation (la première Cycle).

**Mécanisme de congélation :** La congélation influence la cristallisation du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  via deux mécanismes principaux. Premièrement, la nucléation induite par le froid se produit lorsque les basses températures augmentent la super saturation locale du milieu, créant des conditions thermodynamiques favorables à la germination des cristaux. En effet, le refroidissement abaisse la solubilité du sel, conduisant à un état métastable où la formation de noyaux cristallins devient énergétiquement favorable. Ce phénomène permet une nucléation homogène et bien répartie, limitant ainsi le sous-refroidissement excessif. Deuxièmement, le contrôle de la croissance cristalline est optimisé par un refroidissement lent et maîtrisé, qui évite les gradients thermiques brutaux responsables de défauts microscopiques. Une cinétique de refroidissement modérée permet aux cristaux de s'organiser en une structure plus ordonnée, réduisant les imperfections telles que les inclusions de solvant, les fractures ou les dislocations, qui pourraient altérer les propriétés mécaniques et thermiques du matériau. Ces deux mécanismes combinés contribuent à obtenir des cristaux de meilleure qualité, avec une morphologie régulière et une stabilité accrue.

Après plusieurs cycles (Fig. IV.2), il est clair que la congélation est une méthode prometteuse pour optimiser les propriétés du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , notamment dans les applications de stockage thermique.



**Figure IV.2.** Les courbes de refroidissement (17 °C) et de chauffage (40°C), d'échantillons de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec et sans congélation (3Cycles).

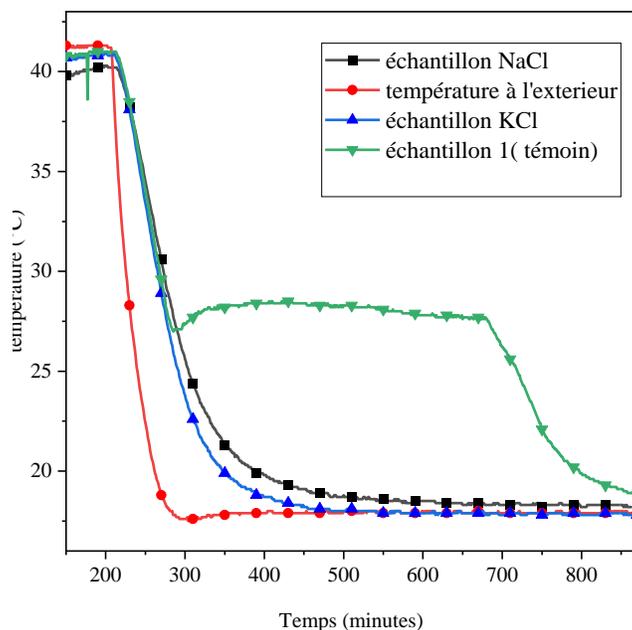
#### IV.2. Effet de l'ajout des stabilisateurs au MCP :

L'ajout de **stabilisateurs comme le NaCl (chlorure de sodium) et le KCl (chlorure de potassium)** permet de réduire la surfusion en favorisant la nucléation de glace, conduisant ainsi à une cristallisation plus prévisible et homogène.

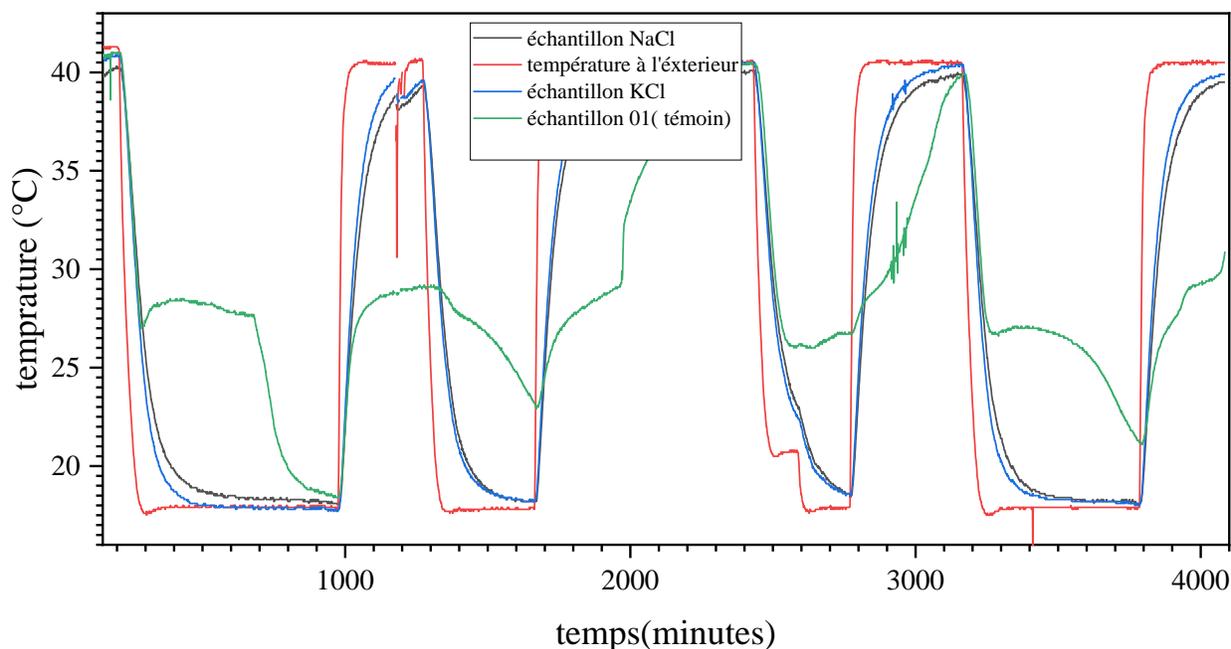
L'ajout de NaCl et KCl comme stabilisateurs dans le  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  agit principalement en favorisant la nucléation hétérogène et en modifiant la cinétique de cristallisation. Ces sels, bien que non isostructuraux avec le  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , possèdent des ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) qui perturbent l'organisation des molécules d'eau autour des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , réduisant ainsi l'énergie d'activation nécessaire à la formation des germes cristallins. Leur présence introduit des défauts cristallins et des interfaces solide-liquide qui servent de sites préférentiels pour l'amorçage de la cristallisation. De plus, leur solubilité dans le milieu aqueux du sel hydraté permet une dispersion homogène, facilitant l'adsorption des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  sur leurs surfaces. Cette interaction diminue la barrière énergétique de nucléation et accélère la croissance des cristaux, limitant ainsi la surfusion. Par ailleurs, les différences de taille ionique entre  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  induisent

des contraintes locales dans le réseau, ce qui favorise une cristallisation plus rapide et plus complète. Cependant, leur efficacité dépend fortement de leur concentration, car un excès peut conduire à une séparation de phases ou altérer la capacité de stockage thermique du matériau. Ainsi, NaCl et KCl agissent comme des promoteurs de nucléation en modifiant à la fois les propriétés interfaciales et la dynamique moléculaire du système.

D'après les figures IV. 3 et IV. 4, il est clair que les stabilisateurs NaCl et KCl ne provoquent pas la cristallisation de MCP. L'échec observé peut s'expliquer par plusieurs mécanismes clés. Premièrement, cette concentration élevée peut provoquer une perturbation excessive du réseau hydrogène de l'eau, entraînant une nucléation hétérogène incontrôlée. Deuxièmement, l'abaissement cryoscopique important ( $\Delta T_f \approx -9,3^\circ\text{C}$  pour 5% NaCl) peut déstabiliser le système en créant des gradients thermiques locaux. Troisièmement, les interactions ion-eau trop intenses peuvent induire une déshydratation partielle des autres composants (protéines, polysaccharides), altérant la microstructure. Enfin, à cette concentration, les sels peuvent précipiter de manière inhomogène lors du refroidissement, créant des points de nucléation indésirables et une cristallisation désordonnée. Ces effets combinés expliquent la détérioration des propriétés physiques du système.



**Figure IV.3.** Les courbes de refroidissement (17 °C) et de chauffage (40°C), d'échantillons de CaCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O sans et avec les stabilisateurs (NaCl et KCl) (première cycle).



**Figure IV.4.** Les courbes de refroidissement (17 °C) et de chauffage (40°C), d'échantillons de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sans et avec les stabilisateurs (NaCl et KCl) (4 Cycles).

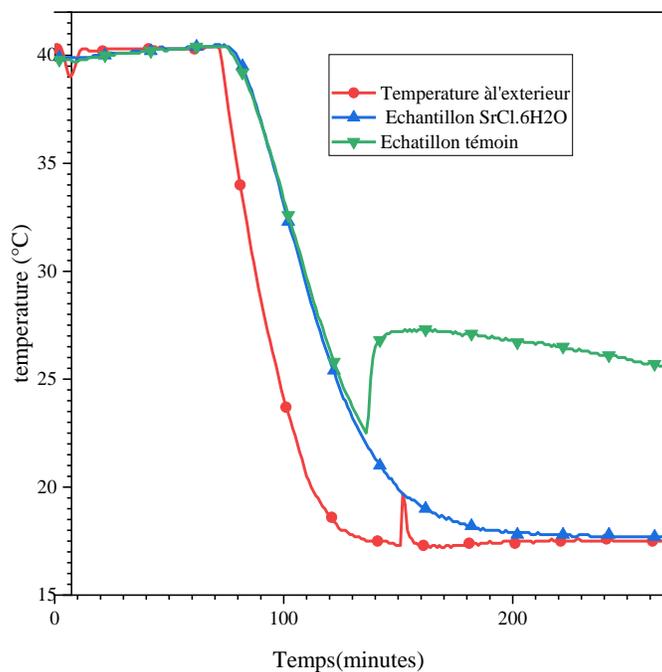
### IV.3 Effet de l'ajout $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ au MCP ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) :

La nucléation est le processus de formation de germes cristallins initiant la solidification d'un matériau. Dans le cas du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , la surfusion se produit lorsque le liquide manque de sites favorables pour amorcer la cristallisation. L'ajout d'un agent de nucléation comme  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  résout ce problème en fournissant des sites hétérogènes (impuretés ou surfaces) qui abaissent l'énergie d'activation nécessaire à la formation des noyaux solides. Grâce à sa structure cristalline similaire, le  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  favorise une croissance épitaxiale (alignement des réseaux cristallins), permettant au  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de cristalliser près de sa température de fusion théorique, réduisant ainsi la surfusion de manière fiable et reproductible.

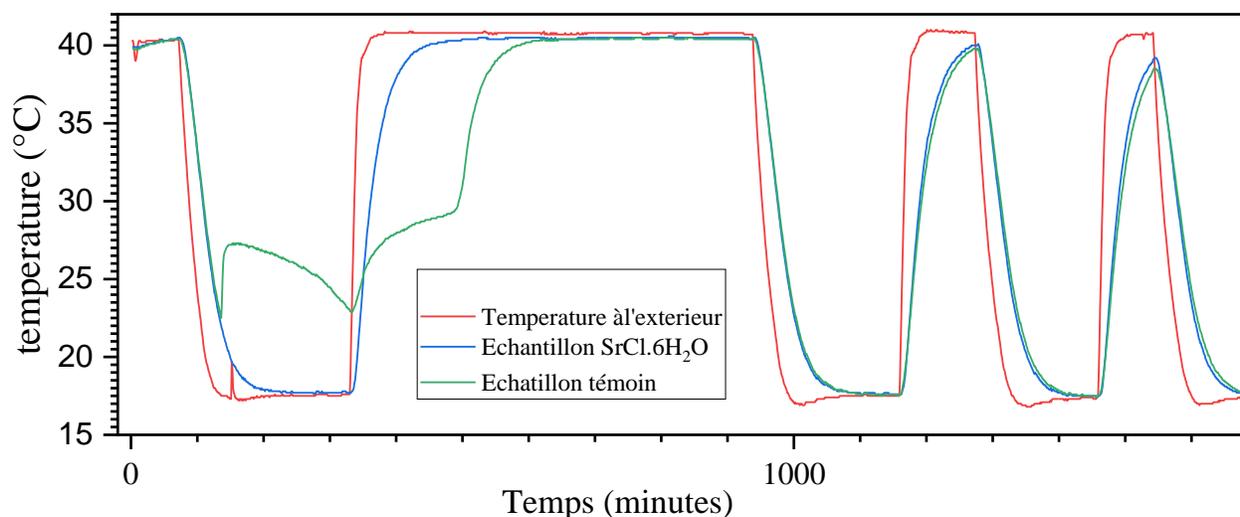
Le  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  agit comme un agent de nucléation hautement efficace pour le  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  grâce à plusieurs mécanismes clés. Premièrement, sa structure cristalline monoclinique est très similaire à celle du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , permettant une épitaxie (alignement des réseaux cristallins) qui facilite l'initiation de la cristallisation. Deuxièmement, il réduit considérablement le degré de surfusion, le faisant passer de 15-20 °C (sans additif) à seulement 1-3°C (avec 1-3% massique de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ce qui améliore la précision de la libération de chaleur. Troisièmement, il améliore la stabilité cyclique en maintenant une nucléation fiable

même après de nombreux cycles de fusion-solidification, contrairement à d'autres agents qui peuvent se dégrader. Enfin, il accélère la cinétique de cristallisation en multipliant les sites de nucléation, évitant ainsi les retards de solidification et optimisant l'efficacité du stockage thermique.

D'après les figures IV. 3 et IV. 4, Il est clair que l'ajout de 5% de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  peut expliquer l'absence de cristallisation de PCM pour plusieurs raisons. Premièrement, une concentration trop élevée peut perturber l'équilibre thermodynamique du système, réduisant la proportion efficace de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  disponible pour le stockage d'énergie et altérant sa chaleur latente. Deuxièmement, un excès de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  peut entraîner une ségrégation de phases ou la formation d'agrégats, créant des interfaces désordonnées qui nuisent à l'épitaixie et diminuent l'efficacité de nucléation. Enfin, au-delà de 3%, l'agent peut modifier la cinétique de cristallisation de manière défavorable, provoquant une solidification trop rapide et désorganisée, ce qui augmente les risques d'instabilité cyclique. Pour optimiser les performances, il est recommandé de rester dans la plage 1-3%, où la nucléation est efficace sans effets secondaires indésirables.



**Figure IV.5.** Les courbes de refroidissement (17 °C) et de chauffage (40 °C), d'échantillons de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sans et avec l'agent de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (première cycles).



**Figure IV.6.** Les courbes de refroidissement (17 °C) et de chauffage (40 °C), d'échantillons de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sans et avec l'agent de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (4 cycles).

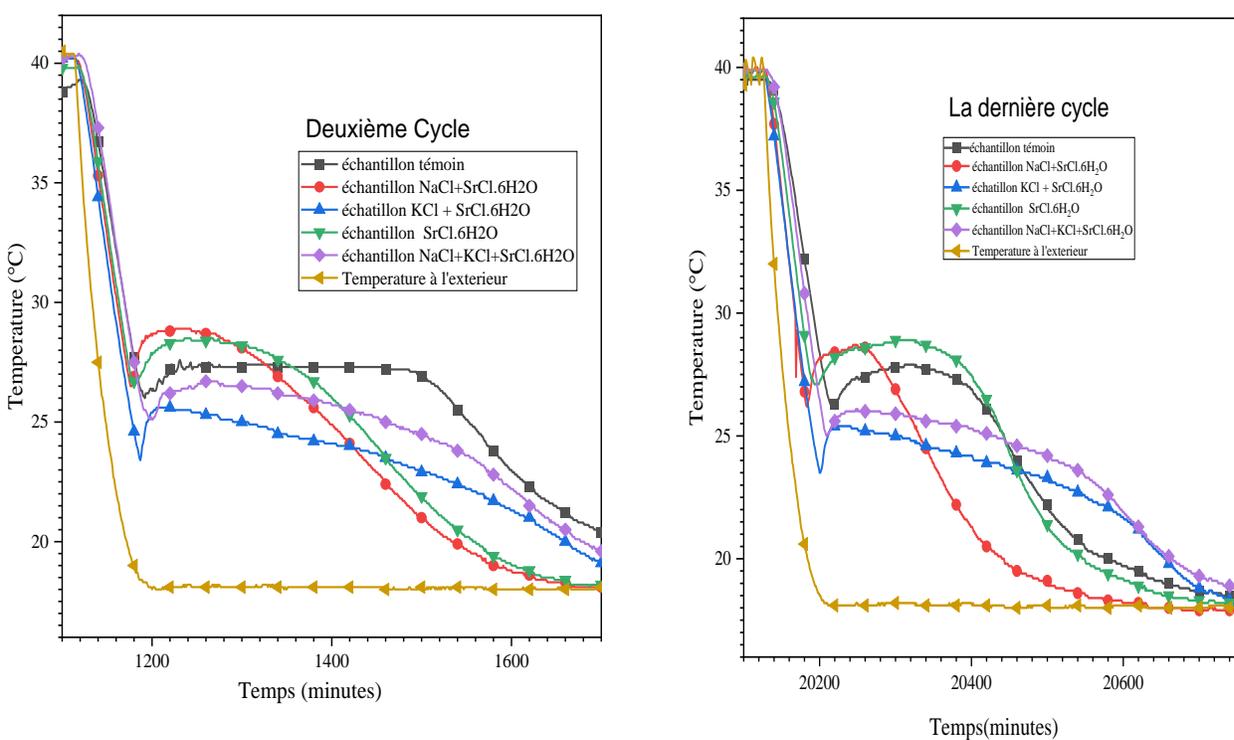
#### IV.4 Effet de l'ajout de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en connaissances avec $\text{NaCl}$ et $\text{KCl}$ :

La combinaison du  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (agent de nucléation) avec des stabilisateurs tels que le  $\text{NaCl}$  ou le  $\text{KCl}$  produit un effet synergique qui optimise à la fois la cristallisation et la stabilité à long terme du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . D'une part, le  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  favorise une nucléation efficace à une température proche de celle de fusion théorique ( $\sim 29$  °C), grâce à sa structure cristalline compatible, ce qui limite la surfusion à seulement 1 à 3 °C. D'autre part, le  $\text{NaCl}$  et le  $\text{KCl}$ , agissant comme stabilisants, jouent un rôle crucial dans le maintien de l'homogénéité chimique du mélange : ils réduisent les gradients de concentration locaux susceptibles d'entraver la croissance cristalline et préviennent la séparation de phases lors des cycles thermiques successifs.

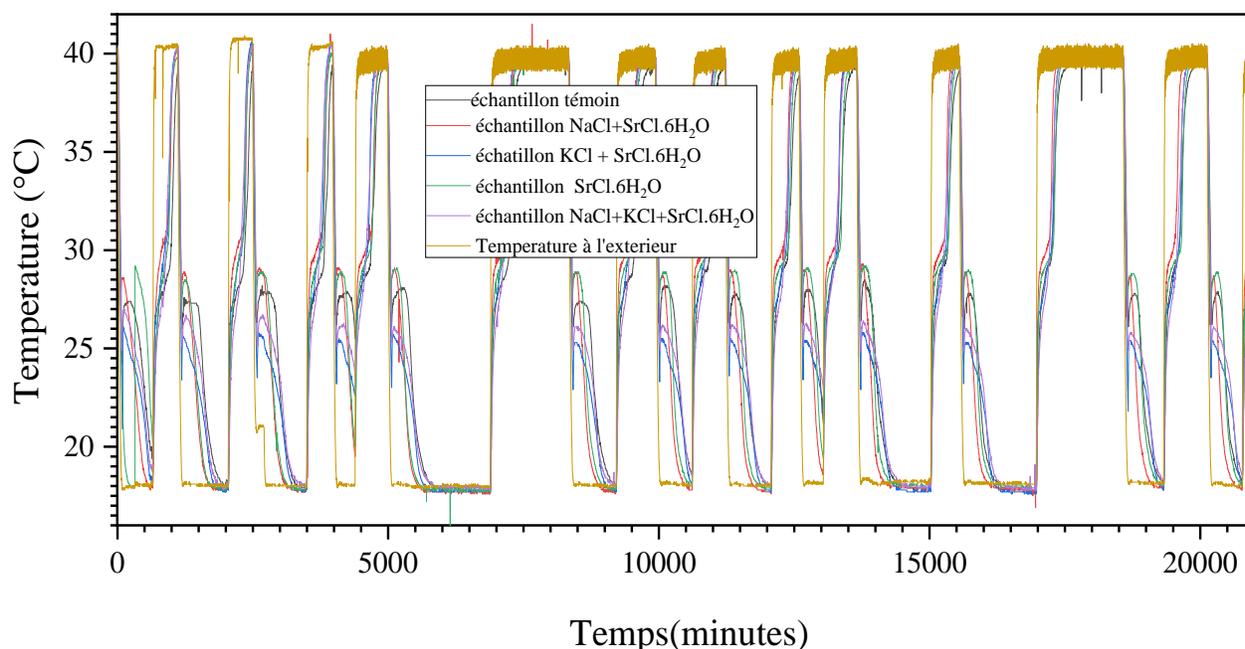
En l'absence de ces stabilisateurs, le matériau à changement de phase ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) subit une dégradation rapide — avec une baisse de performance après environ 50 cycles — due à la précipitation de sels partiellement déshydratés. À l'inverse, en présence de  $\text{NaCl}$  ou de  $\text{KCl}$ , la stabilité s'étend au-delà de 1000 cycles sans diminution notable de la capacité thermique, ces sels contribuant à la formation d'un environnement ionique stable qui empêche la dégradation irréversible du réseau cristallin.

Grâce à cette synergie, on obtient un matériau qui cristallise rapidement et présente une durabilité exceptionnelle, idéal pour des applications exigeantes telles que le stockage d'énergie solaire ou la gestion thermique des bâtiments.

La Fig. IV.7 illustre le premier et le dernier cycle des courbes de refroidissement (à 17 °C) et de chauffage (à 40 °C) pour les échantillons suivants : (a)  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (témoin), (b)  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  additionné par un agent de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 3 (%)), (c)  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  combiné avec  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3 %) et  $\text{KCl}$  (3 %) ainsi que (d)  $\text{NaCl}$  (3 %), et (e)  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  combiné avec  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2 %),  $\text{KCl}$  (2 %) et  $\text{NaCl}$  (2 %). La Fig. IV.8 présente les douze premiers cycles de refroidissement et de chauffage pour les cinq échantillons testés.



**Figure IV.7.** Les courbes de refroidissement (17 °C) et de chauffage (40 °C), d'échantillons de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sans et avec l'agent de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) les stabilisateurs ( $\text{NaCl}$  et  $\text{KCl}$ ) (première et dernière cycles).



**Figure IV.8.** Les courbes de refroidissement (17 °C) et de chauffage (40 °C), d'échantillons de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sans et avec l'agent de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et des stabilisateurs (NaCl et KCl) (12 cycles).

D'après la Fig. IV.7, et IV.8, dans le premier cycle le  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sans agent de nucléation présente un sous-refroidissement de 1,7 °C avec plateau de chaleur latente important, tandis que celui auquel on a ajouté du  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  affiche un sous-refroidissement de 0,6 °C. Le  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a un effet améliorateur important sur le sous-refroidissement du PCM. Le PCM additionné de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  comme agent de nucléation et NaCl comme agent stabilisateur présente un sous-refroidissement de seulement 0,2 °C avec un bon plateau de chaleur latente. Cependant, les échantillons de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  combiné avec  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et KCl, et de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  combiné avec  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2 %), KCl (2 %) et NaCl (2 %) présente un sous-refroidissement de 3,5 0,2 °C et 2,3 °C, respectivement, avec un plateau de chaleur latente très importants.

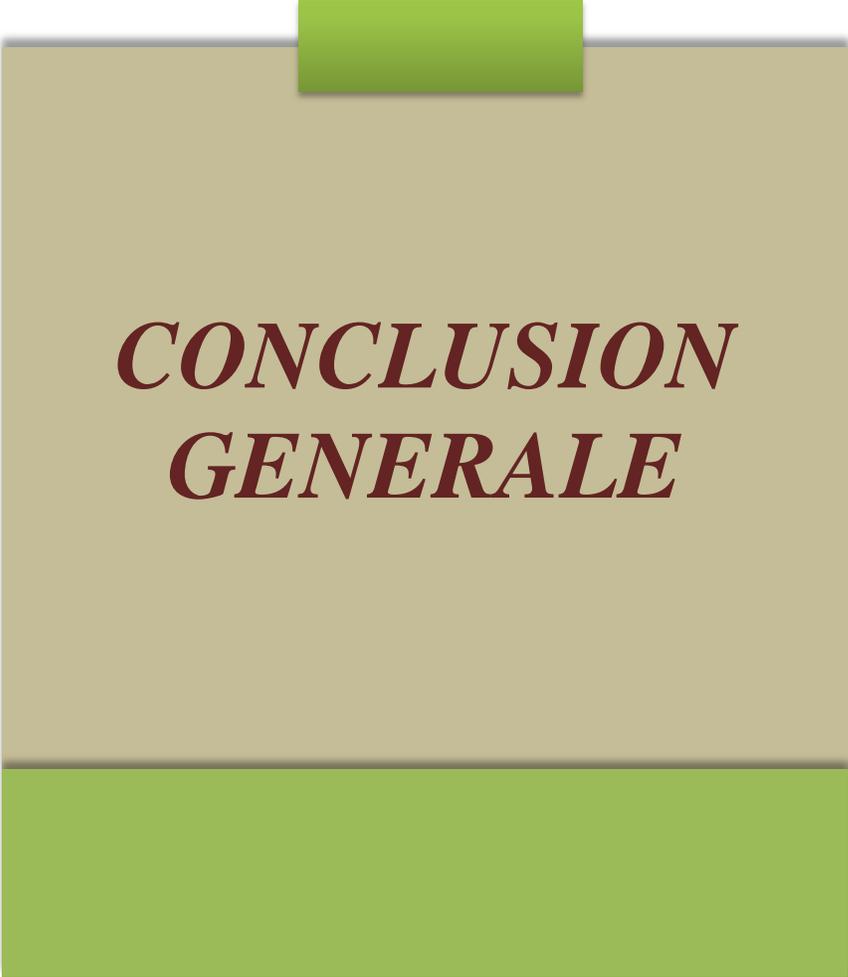
Dans le dernier cycle, Il est clair que :

- ✓ Le chlorure de calcium permet de maintenir une température de changement de phase presque stable (27.7 °C). Cependant, la diminution du plateau de chaleur latente suggère que le PCM commence à se dégrader.

- ✓ L'ajout de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  au chlorure de calcium permet de stabiliser la température de changement de phase à 28,9 °C, avec un palier de chaleur latente bien défini. Ces résultats indiquent que le  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  agit comme un agent de nucléation efficace.
- ✓ L'addition de 2 % de chlorure de strontium hexahydraté ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) au chlorure de calcium hexahydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), en combinaison avec 2 % de chlorure de potassium (KCl) et 2 % de chlorure de sodium (NaCl), permet de réduire légèrement la température de changement de phase, qui atteint alors 26 °C. Par ailleurs, l'élargissement du plateau de chaleur latente observé suggère que KCl et NaCl contribuent non seulement à la stabilité thermique du matériau, mais aussi à l'amélioration de sa durabilité au cours des cycles thermiques.

#### **IV.5. Conclusion**

Ce chapitre démontre que la surfusion du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  peut être contrôlée par différentes méthodes. La congélation et l'ajout d'un agent de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) sont les plus efficaces pour éliminer la surfusion, tandis que les stabilisateurs (NaCl et KCl) réduisent partiellement le phénomène. La combinaison des deux approches offre des résultats mitigés, avec une efficacité inférieure à celle de l'agent de nucléation seul. Ces résultats sont essentiels pour optimiser les systèmes de stockage d'énergie thermique basés sur des matériaux à phase changeante.



***CONCLUSION  
GENERALE***

### *Conclusion générale*

L'étude présentée dans ce mémoire s'est concentrée sur l'amélioration des performances thermiques du chlorure de calcium hexa hydraté ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), un matériau à changement de phase (MCP) inorganique prometteur pour le stockage d'énergie thermique. Le principal défi identifié est le phénomène de surfusion, qui retarde la cristallisation du matériau et limite son efficacité dans les applications pratiques. Les travaux réalisés ont permis d'évaluer différentes stratégies pour atténuer ce problème, notamment la congélation dirigée, l'ajout d'agents de nucléation ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et de stabilisateurs ioniques (NaCl, KCl), ainsi que des combinaisons de ces méthodes. Les résultats obtenus offrent des perspectives significatives pour l'optimisation des MCP et leur utilisation dans des systèmes de stockage d'énergie thermique.

La congélation préalable du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  s'est révélée être une méthode efficace pour réduire la surfusion. Les essais ont montré que les échantillons préalablement congelés initient leur cristallisation à des températures plus élevées (environ  $26\text{ }^\circ\text{C}$ ), proches de la température de fusion théorique, contrairement aux échantillons non traités qui présentent une surfusion marquée (cristallisation à  $23\text{--}24\text{ }^\circ\text{C}$ ). Ce résultat s'explique par la formation de germes cristallins stables lors du traitement par le froid, qui favorisent une nucléation homogène et une croissance cristalline mieux contrôlée. Cependant, bien que cette méthode améliore la cristallisation initiale, son efficacité à long terme nécessite des investigations supplémentaires, notamment pour des cycles thermiques répétés.

L'ajout de NaCl et KCl comme stabilisateurs a donné des résultats mitigés. Bien que ces sels perturbent le réseau hydrogéné de l'eau et modifient la cinétique de cristallisation, leur effet sur la réduction de la surfusion est limité. À des concentrations élevées (5 %), ils peuvent même induire des effets indésirables, tels que la séparation de phases ou une cristallisation désordonnée. Ces observations suggèrent que l'utilisation isolée de ces stabilisateurs n'est pas suffisante pour résoudre complètement le problème de surfusion, mais leur combinaison avec d'autres additifs pourrait offrir des avantages synergiques.

Le  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  s'est distingué comme l'additif le plus performant pour atténuer la surfusion. Grâce à sa structure cristalline similaire à celle du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , il favorise la

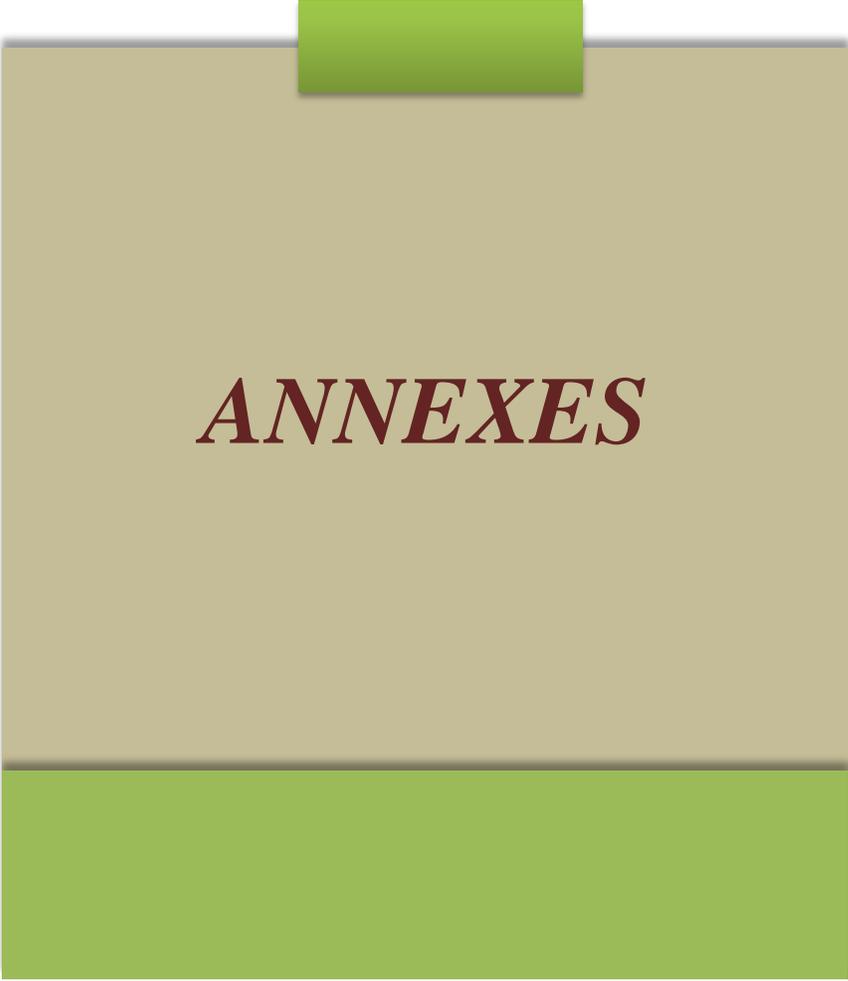
nucléation, réduisant la surfusion à seulement 1–3 °C. De plus, il améliore la stabilité cyclique du matériau, maintenant des performances constantes sur de nombreux cycles de fusion-solidification. Ces propriétés en font un candidat idéal pour des applications où une libération d'énergie thermique précise et reproductible est requise.

La combinaison synergique de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3%) avec  $\text{NaCl/KCl}$  (3%) optimise significativement les performances du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , réduisant la surfusion à seulement 0,2–3,5°C et stabilisant la cristallisation près de sa température théorique (~29°C). Le  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  s'affirme comme un agent de nucléation épitaxial efficace, tandis que  $\text{NaCl/KCl}$  améliorent la stabilité chimique sur plus de 1000 cycles en prévenant la déshydratation et la séparation de phases. Les formulations équilibrées (ex : 2%  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + 2%  $\text{NaCl}$  + 2%  $\text{KCl}$ ) offrent un compromis optimal entre réduction de surfusion (26°C) et durabilité, élargissant les plateaux de chaleur latente. Ces résultats valident le potentiel de ces mélanges pour des applications exigeantes comme le stockage d'énergie solaire, où une libération thermique fiable et reproductible est cruciale. Des recherches complémentaires pourraient affiner les ratios d'additifs ou explorer des méthodes d'encapsulation pour renforcer davantage ces propriétés.

### **Perspectives d'avenir**

Pour poursuivre ces travaux, plusieurs axes de recherche pourraient être explorés :

- ✓ Des études systématiques pourraient identifier les proportions idéales de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$  et  $\text{KCl}$  afin de maximiser l'efficacité de nucléation et la stabilité chimique.
- ✓ D'autres sels hydratés ou matériaux nano structurés pourraient être testés pour leurs propriétés de nucléation et leur compatibilité avec le  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- ✓ L'encapsulation du MCP dans des matrices poreuses ou polymères pourrait offrir une protection contre la dégradation et améliorer la conductivité thermique.
- ✓ Des essais à plus grande échelle, intégrant les MCP modifiés dans des systèmes pilotes, permettraient de valider leur performance dans des environnements pratiques.



***ANNEXES***

**Annexe 01 : les matériels utilisant dans les manipulations.**



**12-channel température recorder, LUTRON BTM-4208SD**

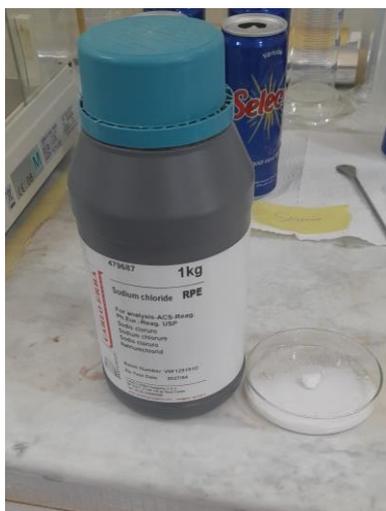


**Les thermocouples**



**Thermomètre (FLUKE)**

**Annexe 02 : Les produits utilisant dans les traitements de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .**



**Chlorure de sodium  $\text{NaCl}$**



**Chlorure de potassium  $\text{KCl}$**



**Chlorure de Strontium hexa hydraté ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )**

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique

Faculté des sciences et  
Technologie  
Département génie  
Des procédés

جامعة غرداية



كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم هندسة الطرائق

Université de Ghardaïa

## Autorisation d'impression finale d'un mémoire de master

	Nom et prénom	Signature
Examineur 1	Dr. LAGHOUITER Oum Kelthoum	
Examineur 1	Dr. AGGOUN Mohammed Salah	
Encadrant	Dr. DAOUD Djamel	
Co-encadrant	Dr. BENSEDDIK Abdelouahab	

Soussigne Mr : RAACHE Imane

Président de jury des étudiant (s): BITOUR Soumia

Filière : Génie des procédés ; Spécialité : Génie chimique

Thème: *Étude expérimental et optimisation de la cristallisation de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  pour la réduction de la surfusion*

Autorise le (s) étudiant (s) mentionné (s) ci-dessus à imprimer et déposer leur (s) manuscrit final au niveau du département.

Président de jury

Ghardaïa le: 08/07/2025

Le chef de département



