

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 536 155**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **82 19235**

⑤1 Int Cl³ : F 24 H 7/00; C 08 J 9/40; C 09 K 5/06; F 28 F
23/00.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** A1

②2 Date de dépôt : 17 novembre 1982.

③0 Priorité

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPi « Brevets » n° 20 du 18 mai 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *ISOVER SAINT-GOBAIN S.A.* — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Daniel Vinard et Pierre Chaussade.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : René Muller.

⑤4 **Élément stockeur d'énergie, procédé de fabrication et son utilisation.**

⑤7 L'invention concerne un élément stockeur d'énergie.

L'élément stockeur d'énergie selon l'invention est constitué
d'un support en mousse rigide à pores ouverts, contenant un
mélange comprenant un hydrate salin en tant que matériau à
changement de phase et au moins un agent nucléant, le
support en mousse étant entouré d'une enveloppe étanche.

FR 2 536 155 - A1

D

La présente invention a pour objet un nouvel élément stockeur
10 d'énergie comportant un matériau susceptible d'absorber puis de restituer de façon réversible de l'énergie sous forme de chaleur latente, ainsi qu'un procédé de fabrication de cet élément stockeur.

L'utilisation de ce matériau encore désigné par matériau à
15 changement de phase et qui a une température de fusion (T_f) située généralement entre 15 et 50° C a déjà été envisagée pour diverses applications :

- captation, stockage et restitution de l'énergie solaire ($T_f = 25$ à 40° C),
- chauffage par électricité durant les heures creuses puis restitution
20 de la chaleur ($T_f = 25$ à 40° C),
- diminution des fluctuations journalières de température ($T_f = 20$ à 30° C),
- stabilisation d'un chauffage à air pulsé (25 à 35° C).

Lors de la phase de stockage de l'énergie, le matériau à
25 changement de phase désigné par la suite par MCP fond sans subir aucune variation de température. Il se solidifie lors de la phase de destockage qui se traduit par une libération de la chaleur latente de changement de phase. Les échanges de chaleur ainsi réalisés présentent l'avantage de se produire à une température constante, qui pour les ap-
30 plications citées ci-dessus correspond généralement aux températures courantes de chauffage des locaux.

De nombreux matériaux, aussi bien organiques que minéraux, présentent une température de fusion comprise dans la gamme de températures citée ci-dessus. Mais les nombreuses contraintes thermodynamiques, cinétiques ou chimiques qui pèsent sur ces produits ont conduit à
35 la sélection d'un petit nombre seulement de MCP efficaces dont les plus avantageux sont des hydrates salins. Malheureusement, le MCP tel quel ne se présente pas sous forme d'une entité utilisable.

Pour obtenir un élément stockeur d'énergie convenable il est

nécessaire d'utiliser en mélange avec le MCP des additifs tels des agents nucléants, des agents épaississants, ..., et de fournir à ce mélange un emballage étanche.

L'agent nucléant est nécessaire pour éviter un phénomène de surfusion. En restant solide aux températures d'utilisation, sa présence facilite la formation de cristaux lors de la solidification du MCP.

L'agent épaississant et/ou une microencapsulation du mélange contenant le MCP est nécessaire pour empêcher la ségrégation des différentes phases, maintenir l'agent nucléant en suspension et le répartir dans la phase liquide.

Le brevet français 2 456 771 a mis en évidence les bonnes propriétés de l'association du chlorure de calcium hexahydraté ($\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$) dont la température de fusion est 29°C en tant que MCP et du chlorure de strontium hexahydraté ($\text{SrCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$) en tant qu'agent nucléant. Il est également connu par ce brevet de lutter contre la ségrégation des différentes phases du $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ après plusieurs cycles thermiques en incorporant un agent épaississant formé d'un certain type de diatomites à l'ensemble MCP-agent nucléant. On obtient ainsi un mélange satisfaisant qui permet de répéter un très grand nombre de cycles successifs de fusion-solidification sans que les propriétés physico-chimiques du MCP ne soient altérées. Mais un tel mélange est de manipulation malaisée lorsque le MCP est à l'état liquide, et cela limite ses possibilités d'utilisation : il est en effet avantageux de pouvoir disposer d'éléments stockeur d'énergie ayant une forme rigide qui reste inchangée au cours des cycles.

Le brevet français 2 010 241 a pour objet de tels éléments dont la stabilité aux cycles thermiques est fournie par un support qui lui confère en outre une forme invariable.

Selon ce brevet, les éléments constitutifs du support sont mélangés au MCP associé à son agent nucléant. On mélange ainsi des fibres de verre ou des matières minérales ayant une structure cristalline fibreuse, à l'association MCP-agent nucléant. On procède ensuite à une compression du mélange et à un chauffage.

Selon un autre mode de réalisation de l'élément autoporteur proposé selon ce brevet, on incorpore le mélange du MCP associé à son agent nucléant, à l'état liquide dans un support poreux. Mais il s'avère nécessaire d'ajouter un gel au mélange avant de l'incorporer, afin d'empêcher la composition de s'écouler hors du support lorsqu'elle a

déjà subi un certain nombre de cycles de fusion-solidification.

Un emballage ou macroencapsulation du mélange contenant le MCP et du support le cas échéant est en outre nécessaire pour éviter toute réaction du mélange avec le milieu extérieur et notamment une absorption ou une évaporation de l'eau. L'emballage doit être inerte vis-à-vis du MCP et ne pas alourdir inutilement la structure.

L'invention propose un élément stockeur d'énergie qui présente notamment une bonne tenue aux cycles thermiques et aux changements de volume.

L'élément stockeur d'énergie selon l'invention est constitué d'un support en une mousse rigide à pores ouverts contenant un mélange comprenant au moins un hydrate salin en tant que MCP et au moins un agent nucléant, ce support étant entouré d'une enveloppe étanche qui épouse la forme extérieure de celui-ci en bouchant les pores de la surface de la mousse.

La mousse rigide qui réalise une microencapsulation du mélange est notamment une mousse polymérique et de préférence une mousse phénolique. Une telle mousse présente une résistance élevée aux variations volumiques lors des changements de phases. Elle permet par la taille de ses pores un remplissage optimal du mélange en phase liquide et par la taille de ses cellules empêche la ségrégation des phases. Elle présente en outre une masse volumique apparente très faible tout en possédant une grande inertie chimique vis-à-vis du mélange contenant le MCP. Enfin, elle résiste aux températures de remplissage nécessairement supérieures à la température de fusion de l'agent nucléant dans le mélange.

Une mousse phénolique qui regroupe toutes ces caractéristiques est notamment une mousse fabriquée à partir d'une résine phénoplaste de type résol avec un rapport moléculaire formaldéhyde/phénol compris entre 1 et 2,5, catalysée par de l'acide sulfurique, et qui présente une masse volumique apparente d'environ 20 à 50 Kg/m³. Cette mousse est de préférence étuvée à une température supérieure à 100° C pendant quelques minutes afin de faciliter le remplissage et elle possède des cellules ouvertes d'une taille comprise généralement entre 10 et 200 µm, la taille des pores étant inférieure généralement à 10 µm environ.

L'enveloppe étanche formant une macroencapsulation du support en mousse peut être constituée d'un revêtement adhérent au support tel une colle étanche par exemple une colle époxy, ou un film simple ou

composite de matière plastique ou métallique. Avantageusement, on utilise un film composite comprenant un film d'une matière étanche aux gaz par exemple un polyester ou un film d'aluminium, et un film d'une matière permettant la fermeture de l'enveloppe par soudage tel un polyéthylène.

Avantageusement, la mise sous enveloppe est faite sous vide. La simple pression atmosphérique externe suffit alors à boucher les pores à la surface du support en mousse.

Dans une variante on utilise une enveloppe suffisamment rigide qui permet de maintenir une pression suffisante sur les pores à la surface du support pour empêcher le mélange contenant le MCP de s'échapper lorsqu'il est à l'état liquide.

Un élément stockeur d'énergie selon l'invention constitue avantageusement un ensemble qui ne présente pas de variations apparentes de volume lors des changements de phase.

L'invention concerne également un procédé de fabrication de l'élément stockeur d'énergie. Selon ce procédé, on chauffe le mélange contenant le MCP et l'agent nucléant à une température supérieure à celle à laquelle tout le mélange est à l'état liquide, c'est-à-dire à une température supérieure à sensiblement la température de fusion de l'agent nucléant. On trempe ensuite la plaque de mousse dans le mélange. On chauffe sous reflux à une température supérieure à la température précédente, pendant le temps nécessaire au dégazage de la mousse afin que le taux de remplissage ultérieur des cellules de celle-ci par le mélange contenant le MCP soit le plus élevé possible. Ce remplissage s'effectue essentiellement lors du refroidissement lent qui suit, qui peut atteindre quelques heures.

Lorsque le remplissage est effectué, on refroidit encore à une température inférieure à la température de fusion du MCP, afin de solidifier le mélange contenu dans la mousse. On procède ensuite à la mise sous enveloppe étanche du support en mousse contenant le mélange solide.

De préférence la mise sous enveloppe est effectuée sous un vide suffisant pour que l'emballage adhère à la surface de la mousse mais sans que ce vide soit trop important, auquel cas il risquerait de réduire les transferts thermiques à l'intérieur de la mousse lors de l'utilisation de l'élément stockeur d'énergie. Le vide utilisé est gé-

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront dans l'exemple suivant :

EXEMPLE 1

On prépare un mélange de 98 % en poids de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en tant que MCP et de 2 % en poids de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en tant qu'agent nucléant. La température de fusion du MCP est de 29° C alors que celle de l'agent nucléant est de 61° C.

On chauffe le mélange à une température supérieure à environ 61° C de sorte que le mélange est totalement liquide. On trempe dans ce liquide une plaque de mousse d'environ 300 x 300 x 15 mm. C'est une plaque de mousse phénolique fabriquée à partir d'une résine phénoplaste, le rapport formaldéhyde/phénol étant de 1,5, catalysée par de l'acide sulfurique. Cette mousse a une masse volumique apparente de 25 kg/m³. Cette mousse est étuvée à une température de 150° C pendant 15 minutes et elle présente des cellules ouvertes d'une taille comprise généralement entre 10 et 100 μm , la taille des pores étant inférieure généralement à 10 μm .

La plaque étant trempée dans le mélange liquide, on chauffe celui-ci sous reflux, à 135° C, pendant 15 minutes, ce qui a pour effet d'évacuer l'air contenu dans les cellules. Puis on laisse refroidir pendant 2 heures jusqu'à environ 60° C. Au cours de ce refroidissement le mélange liquide pénètre dans les cellules de la mousse. On obtient un remplissage d'environ 97 % du volume. On laisse encore refroidir jusqu'à ce que le MCP soit à l'état solide, et on procède à la mise sous enveloppe dans un film composite de polyester et de polyéthylène. A cet effet, on enveloppe la plaque dans le film, on soude trois côtés, puis on fait un vide sous cloche d'environ 10 mm de mercure. Au bout de quelques minutes, on soude sous vide le quatrième côté. A la sortie de la cloche, la différence de pression applique le film sur la plaque de mousse.

Des plaquettes ainsi ensachées n'ont subi aucune dégradation au cours de 500 cycles de 6 heures, comprenant un palier de 3 heures à 10° C suivi d'un palier de 3 heures à 50° C.

L'élément accumulateur selon l'invention peut être utilisé dans des applications très diverses. Ainsi, il peut être utilisé notamment pour la captation, le stockage et la restitution de l'énergie solaire, pour le stockage du chauffage par l'électricité durant les heures creuses, ou encore pour la diminution des fluctuations journalières de température et la stabilisation d'un chauffage à air pulsé.

Il est également adapté pour la constitution d'un échangeur-accumulateur, à fluide caloporteur eau ou air.



RENDICATIONS

1. Elément stockeur d'énergie à matériau à changement de phase, absorbant la chaleur latente de changement de phase et la restituant au cours de cycles thermiques successifs, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un support en une mousse rigide à pores ouverts contenant un mélange comprenant au moins un hydrate salin en tant que matériau à changement de phase et au moins un agent nucléant, le support en mousse étant entouré d'une enveloppe étanche qui épouse la forme extérieure de celui-ci, en bouchant les pores de la surface extérieure de la mousse.
2. Elément stockeur d'énergie, selon la revendication 1, caractérisé en ce que la mousse est une mousse d'un polymère organique.
3. Elément stockeur d'énergie, selon la revendication 2, caractérisé en ce que la mousse est une mousse phénolique.
4. Elément stockeur d'énergie, selon la revendication 3, caractérisé en ce que la mousse phénolique est formée à partir d'un rapport formaldéhyde/phénol compris entre 1 et 2,5.
5. Elément stockeur d'énergie, selon la revendication 4, caractérisé en ce que la mousse phénolique est étuvée.
6. Elément stockeur d'énergie, selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'enveloppe étanche est formée d'un film de matière plastique.
7. Elément stockeur d'énergie, selon la revendication 6, caractérisé en ce que le film est un film composite.
8. Elément stockeur d'énergie selon une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le matériau à changement de phase est du $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et que l'agent nucléant est du $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
9. Procédé de fabrication de l'élément stockeur selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend les opérations suivantes :
- chauffage du mélange du MCP et de l'agent nucléant à une température supérieure à la température de fusion du mélange,
 - trempe d'une plaque de mousse dans le mélange liquide,
 - chauffage sous reflux à une température et pendant un temps suffisant pour le dégazage de la mousse,
 - refroidissement lent pour le remplissage de la mousse par le mélange liquide ,
 - mise dans une enveloppe étanche lorsque le mélange est à l'état solide pour boucher les pores de la surface externe de la

7

mousse.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la mise sous enveloppe s'effectue sous vide, en utilisant un film souple en tant qu'enveloppe.

5 11. Système échangeur-accumulateur comprenant au moins un élément stockeur d'énergie selon les revendications 1 à 8.

10

15

20

25

30

35