



Analyse Thermique des Matériaux à Changement de Phase Utilisés dans le Bâtiment

Mohamed Amine AKRETCHÉ¹, Salah CHIKH¹, Fazia ALI-TOUDERT², Lounès TADRIST³

¹ USTHB, Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés, LTPMP, Alger 16111, Algérie

² Technical University of Dortmund, Dpt. of Architecture and Civil Engineering, D-44227 Dortmund, Germany

³ Aix Marseille Université, IUSTI, CNRS, UMR 7343, Marseille 13453, France

Mohamed_akretche@yahoo.fr, schikh@usthb.dz, fazia.alitoudert@tu-dortmund.de,
lounes.tadrisk@univ-amu.fr

Résumé : Des analyses expérimentales sont menées pour étudier la capacité de stockage de l'énergie thermique sous forme de chaleur latente dans les matériaux à changement de phase (MCP) utilisés dans le secteur du bâtiment. La paraffine a été choisie comme MCP, pour sa disponibilité et l'accessibilité de sa température de fusion. La technique retenue pour effectuer les tests expérimentaux est la DTA (Differential Thermal Analysis) complétée par d'autres analyses (FTIR, GCMS, MEB). Deux types de paraffine ont été analysés : une paraffine à l'état brut et une autre microencapsulée. Les deux échantillons possèdent des températures de fusion sensiblement différentes de l'ordre de 54°C et 23/26°C respectivement. Notre analyse nous a permis de conclure que la paraffine possède bien une capacité de stockage de l'énergie thermique, vus les pics endothermiques et exothermiques résultants et les valeurs relativement élevées de la chaleur latente obtenues. Cette même paraffine nécessite néanmoins certains traitements en vue de remédier au problème de surfusion qui risque de compromettre l'efficacité du processus de stockage d'énergie.

Mots clés : Stockage d'énergie, Chaleur latente, MCP, Encapsulation

1. Introduction

Le confort thermique et la réduction de la consommation d'énergie dans le secteur du bâtiment sont des soucis majeurs de nos jours. Un des moyens possibles d'atteindre ces objectifs est le stockage de l'énergie thermique au moment de la faible demande et son faible coût et sa restitution lors des pics de consommation. Depuis quelques décennies, les recherches se sont orientées vers l'utilisation et l'incorporation des matériaux à changement de phase (MCP) dans les bâtiments. Ceci permet d'améliorer les performances énergétiques de l'enveloppe tout en augmentant l'inertie thermique. L'étude bibliographique montre qu'il existe de bonnes synthèses récentes sur les matériaux à changement de phase et leur capacité à stocker de l'énergie sous forme de chaleur latente [1, 2]. Trois aspects sont principalement discutés : la nature du MCP, son encapsulation et son application. Une comparaison des différentes catégories de MCP et leurs températures de fusion/solidification ainsi que l'intérêt de leur application est faite par les auteurs. Par exemple, les paraffines qui sont relativement à bas prix, présentent une densité de stockage de l'énergie thermique modérée et ont une conductivité thermique assez faible. Par conséquent elles nécessitent de grande surface d'échange pour répondre aux besoins. Par contre, les sels hydratés possèdent une plus grande densité de stockage et une meilleure conductivité thermique, mais présentent des problèmes de surfusion et de ségrégation de phases et requièrent l'utilisation d'agents de nucléation et épaississants pour leur application. Pour pallier ces problèmes, on a recours au procédé d'encapsulation du MCP. Cela permet d'augmenter la surface d'échange et d'éviter le contact entre le MCP et le milieu extérieur et les interactions directes entre eux. Zalba et al. [3] ont mené une étude sur les MCP et les différentes méthodes de détermination des propriétés thermiques de ces matériaux ont été discutées. Les problèmes de stabilité à long terme des MCP ont été analysés et le sujet de l'encapsulation des MCP a été traité. Le transfert de chaleur est examiné par les auteurs principalement d'un point de vue théorique. Les principales caractéristiques des MCP sont les températures de fusion et de solidification, la conductivité thermique, la capacité calorifique et les quantités de chaleur échangées lors des changements d'état.

Le choix du MCP est principalement basé sur la plage de température d'utilisation et de ses propriétés thermodynamiques. De plus, il est important d'évaluer la façon dont le MCP pourra être incorporé dans des matériaux ou éléments de construction pour éviter certains problèmes tels que la transpiration des murs lors du

changement de phase (solide-liquide) et d'éventuelle incompatibilité avec certains matériaux de construction qui peuvent se produire [4, 5]. Le procédé d'encapsulation des MCP [6, 7] permet de répondre aux exigences de contraintes mécaniques, de souplesse, de résistance à la corrosion et de stabilité thermique, d'agir comme une barrière pour protéger le MCP de l'interaction nuisible à l'environnement, de fournir une surface suffisante pour le transfert de chaleur et de fournir une stabilité structurelle et une manipulation facile. Bien que plusieurs travaux et études, se rapportant aux MCP et leur utilisation dans le bâtiment, aient été effectuées, certaines difficultés (surfusion, bonne tenue thermique et mécanique de la capsule, durabilité, ...) persistent et nécessitent d'autres investigations.

Nous nous intéressons dans le présent travail à la caractérisation de deux types de paraffine: l'une à l'état brute dont la température de fusion est de l'ordre de 54°C et l'autre paraffine micro-encapsulée est présentée sous forme de microcapsules dont la température de fusion se situe entre 23 et 26°C qui est fournie par le CNERIB (Centre National d'Etudes et de Recherches Intégrées du Bâtiment, Alger). L'objectif de cette étude est de caractériser les deux échantillons de paraffine en les soumettant à des programmes de chauffage et de refroidissement. Nous utilisons une ATD (Analyse Thermique Différentielle) pour examiner la réaction des échantillons. Des examens complémentaires ont été faits par chromatographie et spectrométrie (GCMS) ainsi que par microscopie électronique à balayage (MEB).

2. Matériels et méthodes

2.1. Matériels

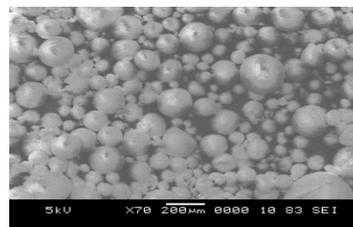
Il s'agit d'un équipement de l'entreprise BÄHR Thermoanalyse GmbH, dont le modèle s'intitule DSC703. Il est équipé du logiciel « WinTA Software » pour le traitement des données des expérimentations ainsi que pour la représentation graphique des résultats.

2.2. Matière d'expérimentation

Nous avons choisi la paraffine en tant que MCP expérimental (Fig.1), pour sa température de fusion accessible qui est de l'ordre de 54°C pour la paraffine à l'état brut. Nous avons utilisé 2 autres échantillons de paraffine encapsulée dont les températures de fusion sont de 23 et 26 °C. Cette paraffine constituée de microcapsules de marque Micronal fabriquée par l'entreprise BASF.



a) Echantillon de paraffine brute



b) Echantillon de paraffine encapsulée
Image MEB (zoom de 200 µm)

Figure 1 : Echantillons de paraffine utilisés

2.3. Méthodes utilisées

Notre étude porte sur la paraffine brute et la paraffine encapsulée (Micronal). Nous avons effectué une analyse thermique différentielle que nous avons complétée par d'autres tests FTIR (Fourier Transform Infra Red), DSC (Differential Scanning Calorimetry), GCMS (Gas Chromatography and Mass Spectrometry) et MEB (Microscopie Electronique à Balayage).

Dans le protocole expérimental de chauffage lors de l'analyse thermique différentielle, on impose la consigne sur la vitesse de chauffage de 5°C/mn jusqu'à une température de 150°C pour s'assurer de la fusion de toutes les fractions de paraffine présentes dans les échantillons. La température de la paraffine atteint un pic autour de 125°C. A ce niveau de température, même la paraffine à 60 atomes de carbone aura fondu. On maintient l'échantillon à cette température pendant 2 minutes, puis on impose le procédé de refroidissement avec la même vitesse de 5°C/mn pour permettre aux différentes fractions de paraffine de cristalliser. Les résultats montrent des pics exothermique et endothermique qui peuvent correspondre à deux molécules de paraffine.

3. Résultats des analyses

3.1. Test DTA sur la paraffine brute (5°C/mn)

Nous avons examiné dans un premier temps, les réactions de notre échantillon de paraffine brute en termes de pics endothermiques et exothermiques suite au programme de chauffage/refroidissement auquel nous avons soumis notre échantillon. La courbe DTA obtenue en fonction de la température, est illustrée sur la Fig.2 dans le cas d'une vitesse de chauffage/refroidissement de 5°C/mn.

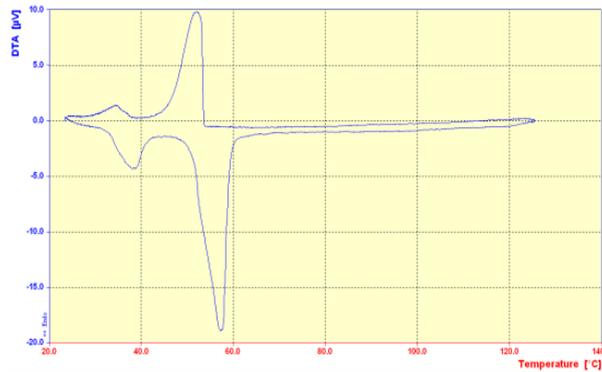


Figure 2 : Courbe DTA de la paraffine brute (5°C/mn)

On peut clairement voir que deux pics endothermiques et exothermiques existent. Nous avons complété notre analyse par des tests FTIR et GCMS. L'analyse du spectrogramme FTIR, a permis d'identifier les nombres d'onde de $2\,915\text{ cm}^{-1}$, $2\,848\text{ cm}^{-1}$, $1\,462\text{ cm}^{-1}$, 729 cm^{-1} et 719 cm^{-1} . Le résultat du test GCMS nous a permis de constater que plusieurs molécules sont présentes dans notre échantillon, allant d'un nombre d'atomes de carbone de 18 à 33. Les molécules les plus prépondérantes sont la paraffine à 26 et 25 atomes de carbone. Ce qui confirme aussi la présence principalement de molécules linéaires. Les deux pics sur notre thermogramme DTA peuvent alors correspondre à deux groupes de molécules. En effet, les températures de fusion des alcanes ayant 23, 24, 25 et 26 atomes de carbone, sont très proches et pourraient être comprises parmi les températures de fusion couvertes par le grand pic de notre thermogramme.

3.2. Détermination du taux de chauffage à adopter

Le taux de chauffage de 5 °C/mn étant jugé rapide pour un équilibre thermodynamique, il a été recommandé d'effectuer des tests avec des taux de chauffage inférieurs en vue de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus avec un taux de 5 °C/mn. Les résultats des trois tests suivant des taux de 1 °C/mn, 5 °C/ mn et 10 °C/mn, sont illustrés dans la Fig.3.

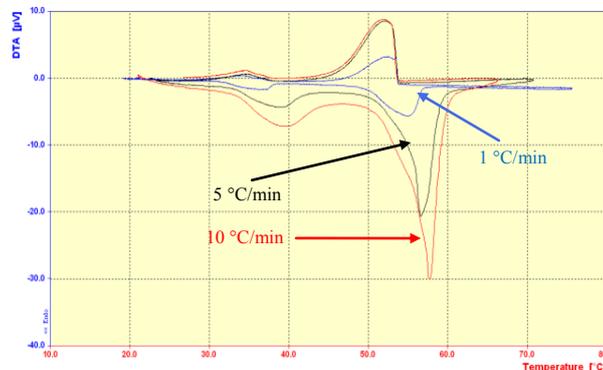


Figure 3 : Comparatif des courbes DTA selon trois taux de chauffage

On constate clairement que les pics augmentent en amplitude et se rapprochent entre eux avec des taux de chauffage/refroidissement élevés. Un rapprochement entre les pics peut avoir comme conséquence, une

évaluation moins précise des températures de transition. Il a alors été retenu d'identifier les températures de fusion sur la base des courbes obtenues suivant un taux de 1 °C/mn.

3.3. Test DTA sur la paraffine brute (1°C/mn)

La courbe DTA en fonction de la température avec une vitesse de chauffage de 1 °C/mn est illustrée sur la Fig. 4. Les températures de transition des deux pics sont de l'ordre de 31,6 °C et 49,7 °C .

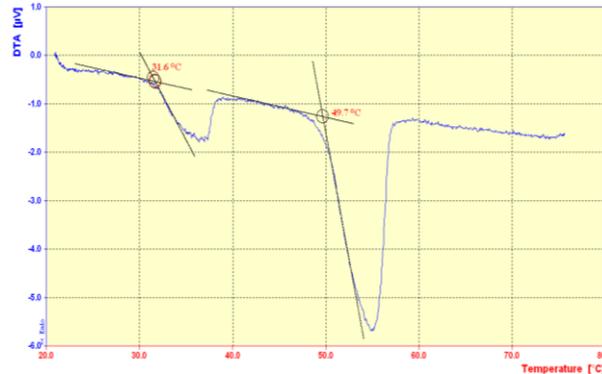


Figure 4 : Détermination des températures de fusion lors du chauffage de la paraffine brute (1°C/mn)

Un décalage de l'ordre de 3 °C, est visible entre les phases de chauffage et de refroidissement comme le montre la Fig.5. Ce décalage peut être dû au phénomène de surfusion.

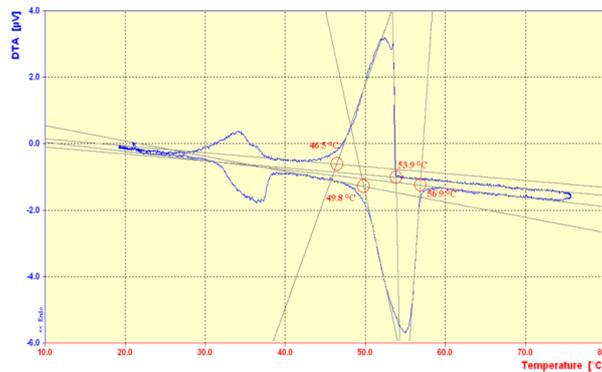


Figure 5: Décalage des températures

Une utilisation d'une telle paraffine à des fins de stockage de chaleur latente, nécessitera un recours à des agents chimiques empêchant un tel phénomène de se produire lors des changements de phase de la paraffine.

Il y a lieu de signaler également, que les amplitudes des pics endothermiques sont plus élevées que les amplitudes des pics exothermiques. Cela s'explique par la possibilité que les fractions de paraffines les plus légères, ayant des températures de fusion basses, se soient vaporisées durant la montée de température lors du chauffage du test DTA. Cette possibilité aurait pu être vérifiée moyennant un test de thermogravimétrie (TGA) mais ça n'a pas été possible faute de disponibilité de matériel requis.

Notre échantillon de paraffine étant constitué d'un mélange de plusieurs fractions d'alcane, tel que démontré par le test GCMS, le changement de phase ne se produit pas à une température constante mais dans une plage de températures.

3.4. Test sur la conductivité thermique

On a voulu tester un autre aspect du MCP, celui de la conductivité thermique. La paraffine étant connue pour sa faible conductivité thermique, il a été décidé de tester l'effet de présence de filaments de cuivre en contact avec la paraffine, dans le contenant du DSC703. Le comparatif consiste à analyser un échantillon de paraffine seule d'une masse de 9 mg avec de la paraffine d'une masse de 6 mg mélangée à du cuivre d'une masse de 3 mg.

Pour ce qui est de la paraffine seule, l'expérimentation a déjà été faite et les courbes ont été illustrées auparavant. Le programme de température appliqué au mélange paraffine/cuivre doit être le même que celui de la paraffine seule en vue de pouvoir procéder à un comparatif correct.

Le taux de chauffage/refroidissement utilisé étant de 1 °C/mn. Les graphiques de la DTA en fonction du temps obtenus sont illustrés sur la Fig.6.

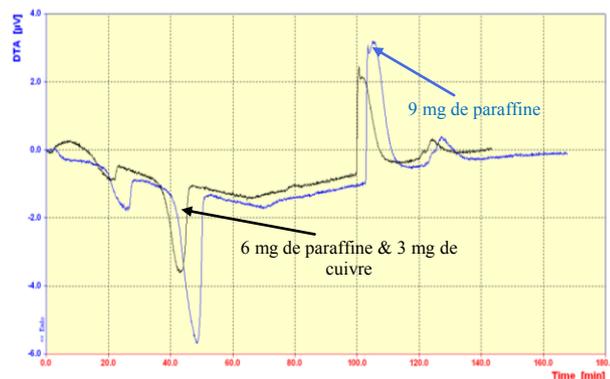


Figure 6: Effet de l'ajout de filaments de cuivre

On peut constater que la présence de filaments de cuivre en contact avec la paraffine accélère le processus de fusion puisqu'un écart de temps entre les deux courbes existe entre les deux configurations. On peut également constater que la différence dans l'amplitude des pics entre la paraffine seule et la paraffine avec du cuivre, est due à la différence de masse entre les deux échantillons.

Afin de mieux illustrer graphiquement la différence entre deux échantillons ayant des masses différentes, nous avons soumis deux échantillons de masses très éloignées au test DTA (2 mg et 9 mg). Les courbes DTA en fonction de la température sont représentées sur la Fig.7.

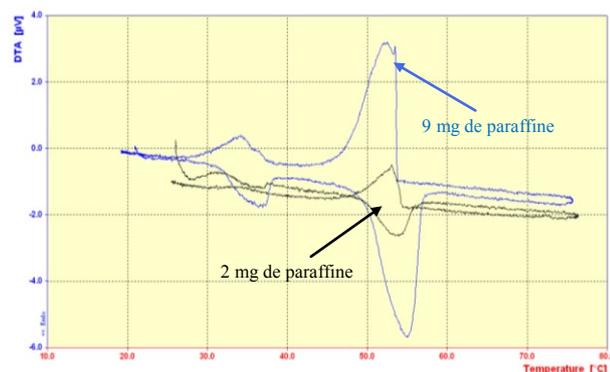


Figure 7: Décalage des températures

On peut constater la différence entre les deux échantillons, en termes d'amplitude de pics. En effet, le pic correspondant au gros échantillon a une plus grande amplitude que le petit échantillon.

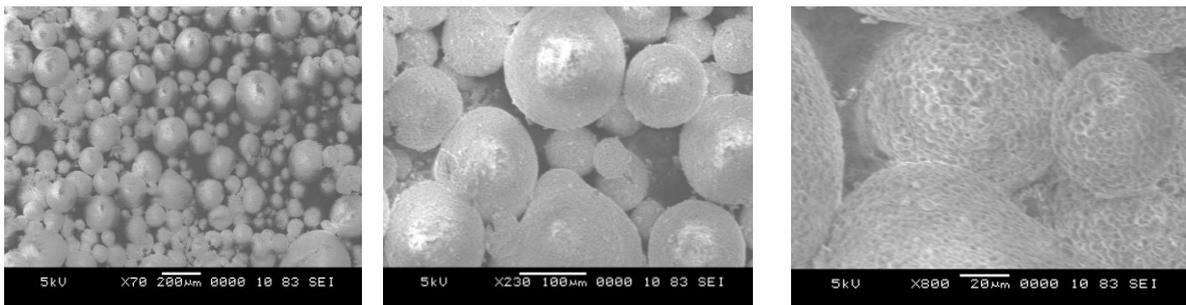
La largeur des deux pics est globalement la même puisque les deux échantillons sont constitués de la même matière ce qui impose aux températures de début de fusion et de fin de fusion de rester inchangées pour les deux échantillons.

L'énergie unitaire de fusion en (J/g) pour les deux échantillons, est également la même (même matière). L'énergie de fusion en (J) qui est représentée par la surface délimitée par la courbe du pic et la ligne de base de la courbe du pic, n'est cependant pas la même entre les deux échantillons, en raison de la différence entre les masses.

3.5. Examen de la paraffine microencapsulée

3.5.1. Images MEB

On a utilisé la MEB pour imager notre échantillon de paraffine micro-encapsulée, selon trois niveaux d'agrandissement (200 μm , 100 μm et 20 μm). Les photos obtenues sont illustrées ci-après :



a) zoom de 200 μm (x70) b) zoom de 100 μm (x230) c) zoom de 20 μm (x800)

Figure 8 : Images MEB de l'échantillon Micronal de paraffine microencapsulée

L'utilisation de la MEB nous a permis d'avoir un spectre EDS (Energy Dispersive Spectrometry) sur lequel on peut constater la présence de trois atomes notamment le carbone, l'oxygène et le silicium.

3.5.2. Test DTA

Un test de chauffage jusqu'à une température de 40 $^{\circ}\text{C}$, sur l'appareil DSC703 a été effectué et qui a donné le graphique suivant (Fig.9) :

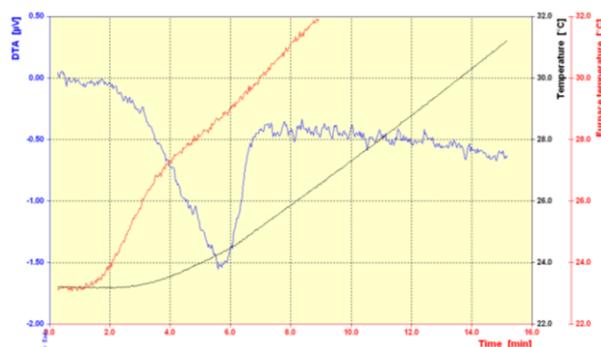


Figure 9 : Courbe DTA de la paraffine microencapsulée

On peut constater visuellement à partir du pic, que la température de fusion est proche de la température ambiante. Afin d'approfondir l'analyse des microcapsules, on s'est proposé de soumettre ces derniers à une analyse FTIR. Les résultats montrent que nos échantillons contiennent bien des groupes C-H, caractéristiques à la paraffine, à partir des nombres d'ondes de 2 923 cm^{-1} , 2 854 cm^{-1} , 1 461 cm^{-1} et 722 cm^{-1} .

Par ailleurs, à partir des nombres d'onde 1 729 cm^{-1} et 1 102 cm^{-1} , on peut déduire que le polymère utilisé pour encapsuler la paraffine pourrait être de type ester carboxylique. Les courbes obtenues sont illustrées sur la

Fig.10. L'option d'un ester carboxylique écarte cependant toute présence d'atome de silicium. Ce dernier est pourtant identifié par le spectre EDS. Une présence simultanée des atomes de silicium, de carbone et d'oxygène pourrait correspondre à un polymère siliconé, appelé Poly-Siloxane (avec comme monomère du Siloxane). Les deux options (Poly-ester carboxylique, Poly-Siloxane) concernant la nature de la matière constituant le polymère des microcapsules, renseignent sur la complexité dans l'interprétation des spectrogrammes FTIR. L'option d'un copolymère constitué d'un poly-Siloxanes et d'un poly-Ester carboxylique est également possible.

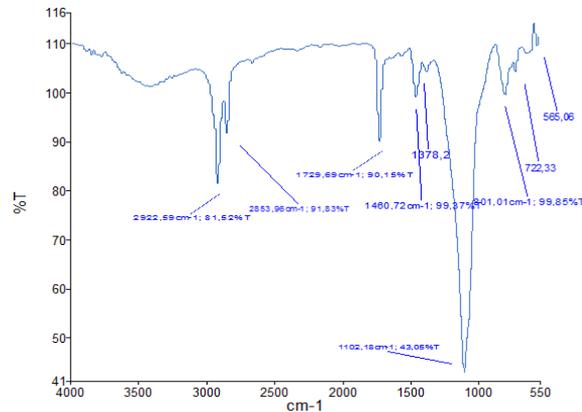


Figure 10 : Courbe FTIR de l'échantillon Micronal

4. Conclusion

La technique d'analyse thermique différentielle a été mise en application pour caractériser 2 échantillons de MCP (une paraffine brute et une autre microencapsulée). Les tests expérimentaux permettent d'identifier les transitions physiques et/ou chimiques qu'un MCP subit face à certaines conditions de température. Afin d'améliorer l'interprétation, il a été nécessaire de recourir à d'autres techniques de caractérisation notamment la DSC qui constitue une autre technique d'analyse thermique, la FTIR, la GCMS et la MEB.

Notre analyse nous a permis de conclure que notre échantillon de paraffine possède bien une capacité de stockage d'énergie thermique, vus les pics endothermiques et exothermiques résultants et les valeurs relativement élevées de la chaleur latente obtenues. Cette même paraffine nécessite certains traitements en vue de remédier au problème de surfusion qui risque de compromettre l'efficacité du processus de stockage d'énergie. Par ailleurs, l'interprétation des résultats n'est pas évidente pour l'échantillon microencapsulé, en raison, éventuellement, de la complexité des matériaux utilisés pour l'encapsulation.

Nomenclature

ΔT	Différence de température, K	Exposant, Indices	
c	Chaleur Spécifique, J/kg.K	f	fusion
m	Masse, kg	L	liquide
L	Chaleur Latente, J/kg	r	reference
T	Température, K	S	solide
		s	sample
		v	vaporisation

Références

- [1] V. D. Bhatt, K. Gohil, A. Mishra, Thermal Energy Storage Capacity of some Phase Changing Materials and Ionic Liquids, *Int. J. of Chem. Tech. Res.*, vol. 2, N°3, 1771-1779, (2010)
- [2] L. F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A. de Gracia, A. I. Fernández, Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, 1675-1695, (2011)
- [3] B. Zalba, J. Marin, L. F. Cabeza, H. Mehling, Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications, *Applied Thermal Engineering*, vol. 23, 251-283, (2003)

- [4] 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 (6) 2197–2209, (2007)
- [5] D. Zhou, C.Y. Zhao, Y. Tian, Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications, *Applied Energy* 92, 593–605, (2012)
- [6] P. Schossig, H.M. Henning, S. Gschwander, T. Haussmann, Microencapsulated phase-change materials integrated into construction materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 89 (2–3) 297–306, (2005)
- [7] A.F. Regin, S.C. Solanki, J.S. Saini, Heat transfer characteristics of thermal energy storage system using PCM capsules: a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12, 2438–2458, (2008)