

Caractérisation thermophysique de composites perlite expansée/ paraffine/ plâtre destinés au stockage d'énergie dans le bâtiment

Najoua MEKADDEM^{1*}, Magali FOIS², Samia BEN ALI¹, Atef MAZIOUD², Laurent IBOS², Ahmed HANNACHI¹

¹Laboratoire de Génie des Procédés et Systèmes Industriels, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabes
Rue Omar Ibn Elkhattab –6029Gabes, Tunisie

² UPE, Centre d'Etude et de Recherche en Thermique, Environnement et Systèmes, Université Paris-Est Créteil, 61, av. du Général de Gaulle – 94010 Créteil Cedex

* (auteur correspondant : mekaddem.najoua@gmail.com)

Résumé

L'intégration des matériaux à changement de phase (MCPs) dans les parois est une solution pour réduire les dépenses énergétiques dans le bâtiment. Ce travail a pour but de préparer et de caractériser un composite contenant un MCP. Le composite étudié est formé de la paraffine /perlite expansée inséré dans le plâtre. Une étude en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et des mesures des propriétés thermophysiques ont été faites. L'addition de 10% d'une poudre en aluminium améliore légèrement la conductivité thermique des échantillons.

Nomenclature

k	conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$	C_p	capacité thermique, $J.g^{-1}.^{\circ}C^{-1}$
a	diffusivité thermique, $mm^2.s^{-1}$	T	température, $^{\circ}C$
f	fusion	ΔH	enthalpie, $J.g^{-1}$
c	cristallisation		
ss	transition solide-solide		

1. Introduction

Afin de réduire les besoins énergétiques et d'améliorer le confort thermique dans le bâtiment, la mise en œuvre de nouveaux systèmes de stockage d'énergie paraît nécessaire. Le stockage d'énergie se fait sous trois formes principales ; stockage par chaleur sensible, par chaleur latente et par voie thermochimique. Le stockage par chaleur latente est plus important, il a suscité actuellement un regain d'intérêt. Il est basé sur le stockage et la restitution d'énergie lorsqu'un matériau subit un changement de phase du solide au liquide ou vice versa [1]. Le principe de ce stockage est d'intégrer les matériaux à changement de phase dans les structures de bâtiment; mur [2, 3], plancher [4], toiture [5], brique [6], plâtre [7, 8]. Les MCPs sont généralement classés en trois groupes: organiques, inorganiques et eutectiques. Les cires de paraffine sont des MCPs organiques constitués d'hydrocarbures saturés. Pour un nombre de carbone variant entre 12 et 33 le point de fusion augmente de $-12^{\circ}C$ à $71^{\circ}C$ [9]. Ces n-alcane présentent différents points de fusion qui appartiennent à la zone de confort thermique ainsi qu'une large gamme de chaleurs latentes. Ceci les acquiert des caractéristiques appropriées pour des applications de régulation de la température dans l'habitat. Ces composés sont chimiquement stables, compatibles avec des matériaux d'encapsulation, à faible coût et non toxiques. Cependant, ces matériaux sont inflammables et ont une faible conductivité thermique allant de $0,1$ à $0,3 W.m^{-1}.K^{-1}$ [11]. Par conséquent le taux de stockage et de déstockage de la chaleur subit une réduction légère pendant les cycles de fusion et de solidification. Pour surmonter cet inconvénient, quelques techniques ont été étudiées, comme

l'insertion de MCP dans des structures conductrices et la dispersion de nanotubes de carbone ou de particules de nano-métal dans le MCP. Kim et al. [12] ont étudié l'effet de l'addition des nano plaquettes de graphite exfoliées (xGnP) sur les propriétés thermiques du composite préparé sous une forme stable de MCP. Ils ont trouvé que la conductivité thermique de MCP augmente proportionnellement avec la fraction massique du graphite.

Dans le domaine du bâtiment, l'insertion du MCP dans des matériaux de construction tels que le plâtre ou le béton conduit à la fuite de ce MCP utilisé lorsqu'il passe à l'état liquide. Afin d'éviter la fuite de MCP liquide, des formes stables de composites à MCP ont été proposées en dispersant les MCPs dans une matrice poreuse qui est chimiquement inerte et sa structure reste stable à la température de changement de phase [13]. Par exemple, Sari [14] a utilisé une sorte d'argile comme support pour le MCP et le graphite expansé comme un agent pour améliorer la conductivité thermique. L'addition de 5% de ce dernier en fraction massique à trois composites fabriqués a provoqué une augmentation de plus de 35% en conductivités thermiques. Jiao et al [15] ont étudié la caractérisation thermophysique des composites comportant un mélange d'acides laurique et stéarique inséré dans la perlite expansée. Ils trouvent une dispersion uniforme de MCP dans la structure poreuse de la perlite expansée avec une température de fusion environ 33°C et une chaleur latente de 131.3 J/g. Chung et al [16] ont également comparé les performances chimiques et thermiques de deux composites paraffine / perlite expansée et paraffine / vermiculite. Leurs résultats en DSC montrent que les deux composites ont des chaleurs latentes et des températures de changement de phase adéquates pour une application de stockage d'énergie à basse température. Ceci est en raison de la grande surface de la perlite expansée et de la vermiculite et la bonne dispersion de la paraffine dans les pores de deux supports.

Ce travail porte sur la préparation d'une forme stable de composite paraffine/perlite expansée pour le stockage d'énergie à basse température dans l'habitat. Ce composite a été inséré dans du plâtre. Les propriétés thermophysiques de composite seul et de composite/plâtre ont été mesurées par un dispositif développé au CERTES (DICO) et par analyse enthalpique différentielle (DSC).

2. Matériel et méthodes

2.1. Préparation de composites perlite expansée / paraffine / plâtre

La paraffine RT27 a été utilisée comme matériau à changement de phase. Ce MCP est vendu par 'Rubitherm Technologies GmbH' et sa température de fusion est comprise entre 25°C et 28°C. La fusion se trouve dans la plage de température de confort thermique à l'intérieur des bâtiments. Sa capacité de stockage de chaleurs latente et sensible entre 20 et 35°C est de 179 kJ.kg⁻¹ et sa conductivité thermique est de 0,2 W.m⁻¹.K⁻¹, selon la fiche technique. La matrice support est la perlite expansée fournie par 'PERLA group'. C'est une roche volcanique minérale poreuse utilisée dans l'isolation thermique. Sa composition chimique élémentaire est présentée dans la figure 2b.

Le composite paraffine/perlite expansée est préparé par insertion directe de la paraffine liquide dans une quantité sèche de perlite expansée comme le montre la figure 1. Puis, le composite obtenu a été enrobé par une couche de résine pour éviter la fuite de la paraffine liquide. La quantité maximale de paraffine insérée dans le support est de 60% en masse. Afin d'améliorer la conductivité thermique de ce composite, une quantité de poudre d'aluminium à 10% en masse a été ajoutée. Le composite obtenu avec et sans aluminium a été mélangé au plâtre pour différentes fractions massiques variant entre 20 et 50%.

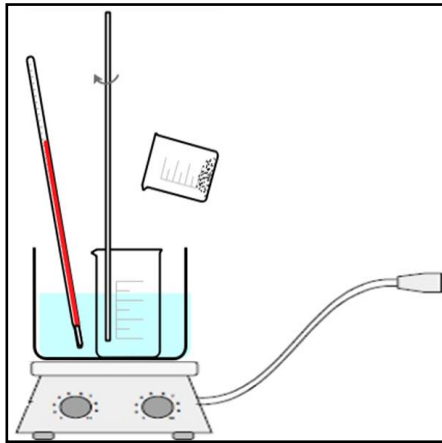


Figure 1 : *Imprégnation directe*

Une analyse en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la perlite expansée a été effectuée. Elle présente de grands pores et de fines parois (figure 2a), sa composition a été déterminée par spectrométrie de dispersion des rayons X (figure 2b).

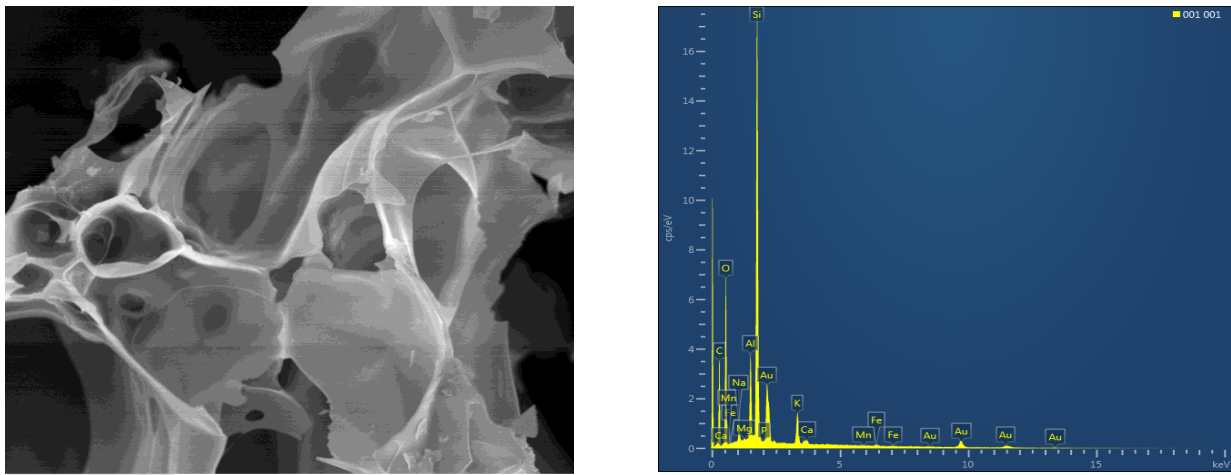


Figure 2 : *Observation en microscopie électronique à balayage (a) et composition chimique élémentaire (b) de la perlite expansée*

2.2. Méthodes de mesure

Les valeurs des conductivités et diffusivités thermiques ont par ailleurs été mesurées avec un dispositif de mesure élaboré au laboratoire CERTES (DICO). Des mesures d'enthalpie et de C_p de la paraffineRT27 et des composites intégrés dans le plâtre ont été réalisées en DSC.

2.2.1. DSC

Une DSC Diamond de Perkin Elmer a été utilisée. Elle a été calibrée en température avec de l'indium, de l'étain et de l'eau. Un intracooler III permet d'atteindre une température de -90°C . Des échantillons ont été sertis dans des coupelles à solide en aluminium pour faire l'étude des changements de phase.

2.2.2. Propriétés thermophysiques (dispositif DICO)

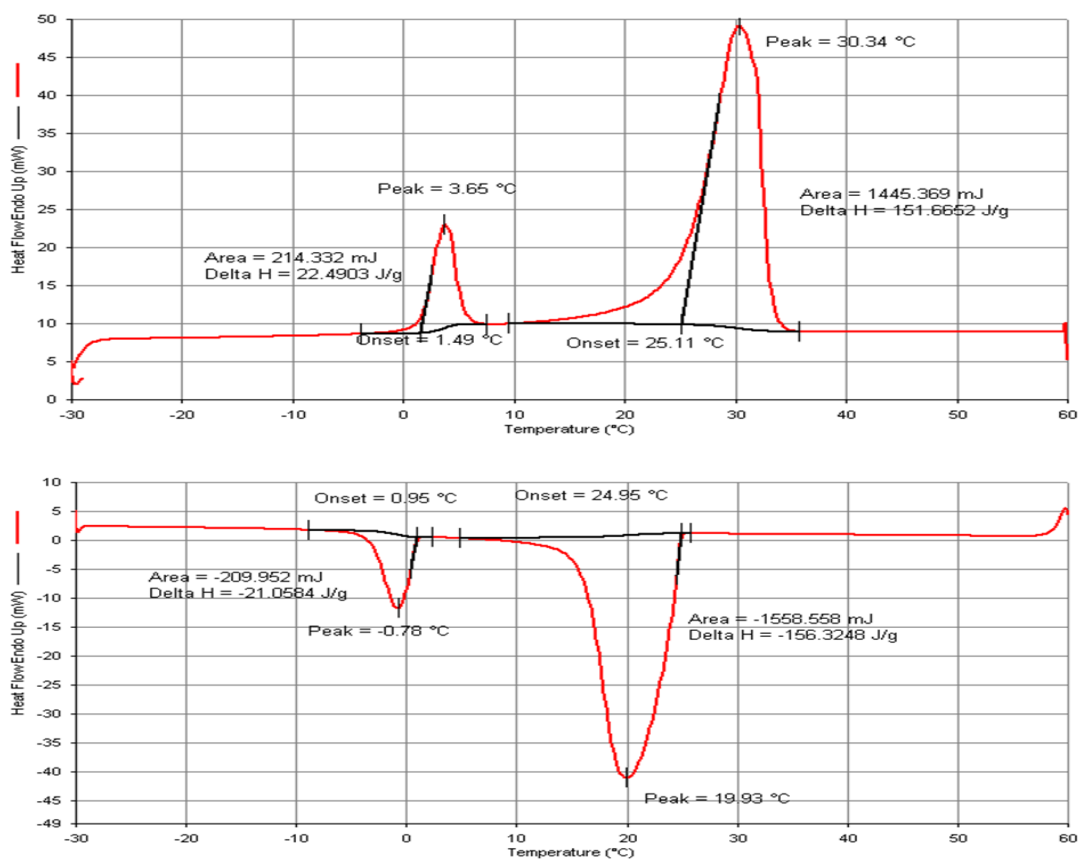
Une méthode périodique a été utilisée pour l'estimation simultanée des conductivités et diffusivités thermiques des composites [16,17]. Le principe de la mesure est de placer un échantillon parallélépipédique entre deux plaques métalliques (de dimensions : $44\text{mm}\times 44\text{mm}\times 10\text{mm}$). La plaque inférieure est modulée en température grâce à un module à effet Peltier. La sollicitation thermique imposée à la plaque inférieure est une somme de cinq

sinusoïdes dont on choisit l'amplitude et la fréquence. Le transfert de chaleur dans l'épaisseur de l'échantillon conduit à une variation de température dans la plaque supérieure. Les paramètres thermiques (la conductivité et la diffusivité thermique) sont alors estimés par méthode inverse à partir de l'enregistrement des variations de température en entrée et en sortie.

3. Résultats et discussion

3.1. Etude en DSC

Les mesures en DSC ont été effectuées à 10°C/min entre -30 et 60°C, les spectres obtenus lors d'un chauffage et d'un refroidissement successifs d'une quantité de paraffine (9,70mg) sont présentés dans les figures 3 et 4. Deux pics sont observés, le premier pic, proche de 0°C, de moindre amplitude par rapport au second, correspond probablement à une transition de phase solide-solide comme on peut l'observer sur le n-heptadecane [19]. Le second pic correspond à la fusion de la paraffine, avec une température d'onset proche de 25°C. La chaleur latente de fusion de la paraffine est de 151 J/g. Lors du refroidissement la cristallisation et la transition solide-solide sont observées.



Figures 3 et 4 : Etude en DSC de la RT27 lors d'une chauffe et d'un refroidissement à 10°C/min

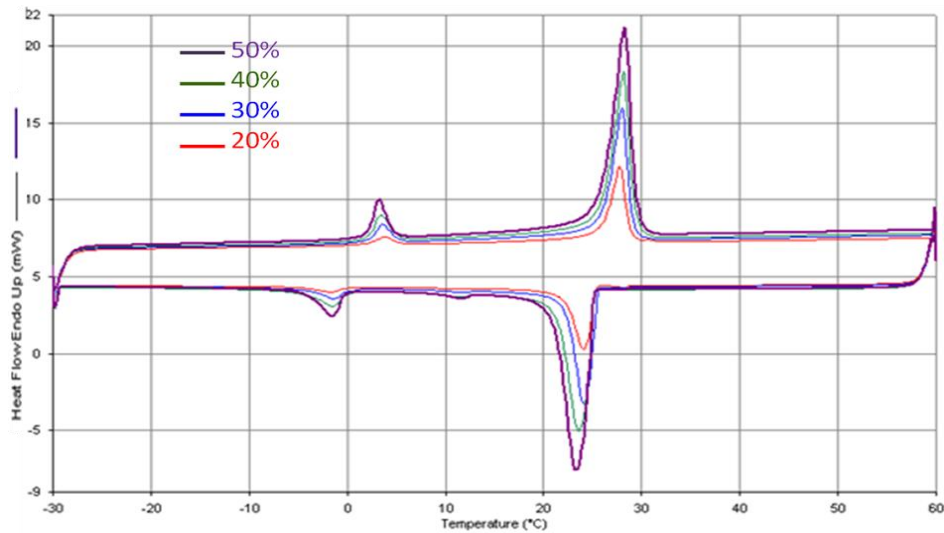


Figure 5 : Etude en DSC des composites paraffine / perlite expansée / plâtre sans Al en chauffe et en refroidissement à 10°C/min

%composite	Transition solide – solide				Fusion		
	Masse (mg)	Aire (mJ)	ΔH_{ss} (J/g)	T_{ss} (°C)	Aire (mJ)	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)
20	9.23	8.29	0.90	2.03	75.01	8.13	26.00
30	9.27	14.97	1.61	2.22	131.93	14.23	26.00
40	9.75	21.50	2.20	2.13	176.90	18.14	25.91
50	9.61	26.12	2.72	2.04	219.38	22.83	25.81

Tableau 1 : Analyse des changements de phase des composites insérés dans le plâtre en chauffe

%composite	Cristallisation				Transition solide – solide		
	Masse (mg)	Aire (mJ)	ΔH_c (J/g)	T_c (°C)	Aire (mJ)	ΔH_{ss} (J/g)	T_{ss} (°C)
20	9.23	64.2	6.95	25.36	7.29	0.79	-0.07
30	9.27	118.6	12.8	25.52	11.10	1.20	0.33
40	9.75	157.9	16.2	25.21	21.30	2.18	-0.02
50	9.61	212.0	22.1	25.13	22.86	2.38	-0.24

Tableau 2 : Analyse des changements de phase des composites insérés dans le plâtre en refroidissement

La figure 5 illustre les spectres de chauffage et de refroidissement des différents composites intégrés dans le plâtre. La quantité d'énergie stockée est proportionnelle à la quantité de composite ajoutée. L'analyse de ces spectres est présentée dans les tableaux 1 et 2. Pour les échantillons contenant 40% en masse de composites la chaleur latente de fusion est de 18.2 J/g ce qui est bien inférieur aux 151 J/g de la paraffine seule. Les mesures de capacité thermique permettront de calculer la quantité de chaleur totale stockée.

3.2. Evolution de la capacité thermique

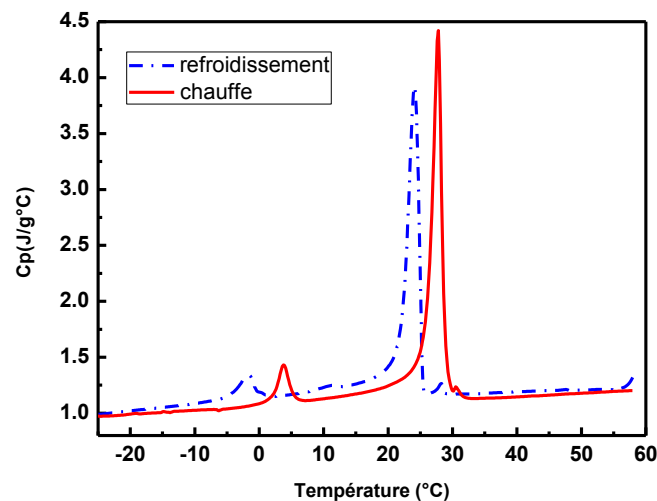


Figure 6 : Courbes obtenues pour une calibration en C_p lors de l'étude en chauffe et en refroidissement d'un composite contenant 20% de paraffine / perlite expansée

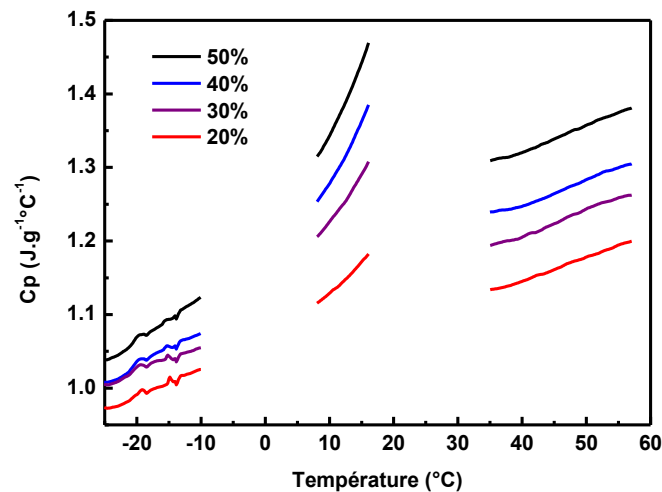


Figure 7 : Evolution de la capacité thermique massique des composites paraffine / perlite expansée / plâtre sans Al en chauffage à 10°C/min

Sur la figure 6, les courbes obtenues pour une calibration en C_p à 10°C/min lors de l'étude en chauffage et en refroidissement d'un composite contenant 20% de paraffine / perlite expansée ont été tracées. Le décalage en température des courbes est dû à la surfusion de la paraffine. Un calcul de l'aire sous le pic de fusion entre 8 et 32°C donne une aire de 34,9 J/g qui est très proche de la valeur calculée par sommation de la chaleur sensible et la chaleur latente (34,53 J/g). De même pour l'échantillon contenant 50% de composite l'aire sous le pic est de 55,96 J/g et la valeur calculée est de 56,4 J/g.

Les valeurs de la capacité thermique ne peuvent être prises qu'en dehors des pics. Ces résultats ont été donnés sur la figure 7. On remarque que pour tous les échantillons, le C_p mesuré quand la paraffine est à l'état solide (en dessous de -10°C) est bien inférieur au C_p mesuré quand la paraffine est à l'état liquide (au dessus de 33°C). Des valeurs de C_p plus importantes se trouvent dans la zone entre la transition solide-solide et la transition solide-liquide. Cette croissance peut correspondre au début du pic de fusion.

3.3. Propriétés thermophysiques

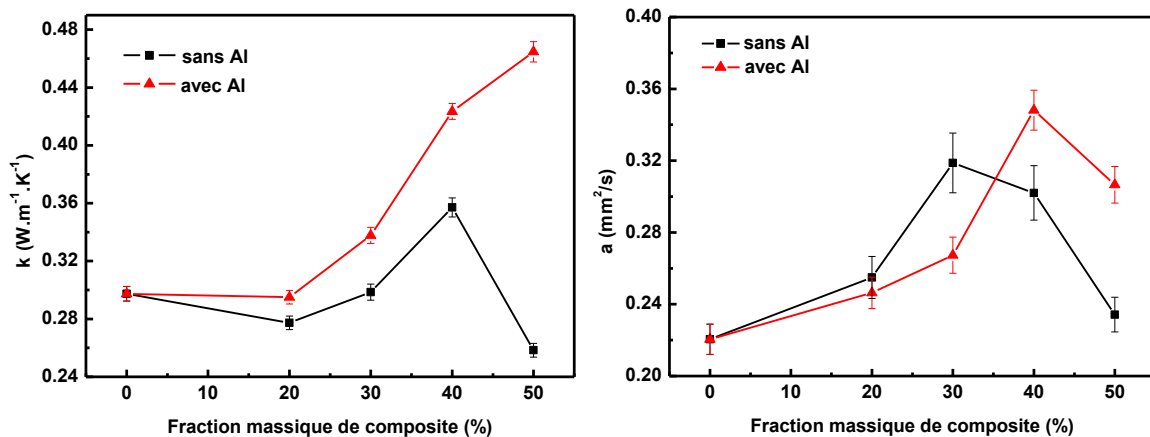


Figure 8 et 9 : Conductivité et diffusivité thermiques des composites perlite expansée/ paraffine/ plâtre en fonction de la fraction massique en composite perlite expansée/ paraffine avec et sans aluminium

Les mesures de conductivité (k) et diffusivité (a) thermiques ont été réalisées pour tous les composites à une température de 12°C, à laquelle aucune transition n'est observée. L'objectif de l'ajout de l'aluminium était d'augmenter la conductivité thermique. Les résultats sont présentés sur les figures 8 et 9. Globalement la conductivité thermique augmente avec l'ajout de métal mais cette augmentation est relativement faible. Une chute de la conductivité thermique pour les composites sans Al à 50% indique une potentielle 'dégradation' du matériau composite qui n'est peut-être plus homogène. Une valeur maximale de 40% sans Al en masse de composite dans le plâtre est donc probable. Avec l'ajout de l'aluminium, pour une fraction de 40% de composite la conductivité thermique augmente de 19%.

4. Conclusion

Un composite paraffine/perlite expansée inséré dans du plâtre a été préparé par imprégnation directe afin d'obtenir une forme stable contenant un MCP sans avoir de fuite. Les résultats de DSC ont montré que les températures de fusion et de cristallisation et les chaleurs latentes de composite conviennent aux applications de stockage d'énergie thermique à basse température. Il faut optimiser la quantité du métal ajouté au composite pour améliorer la conductivité thermique sans réduire sa capacité de stockage de chaleur.

Références

- [1] Y. Dutil, D. Rousse, S. Lassue, L. Zalewski, A. Joulin, J. Virgone, F. Kuznik, K. Johannes, J. Dumas, J. Bédécarrats, A. Castell, and L. F. Cabeza, "Modeling phase change materials behavior in building applications: Comments on material characterization and model validation," *Renew. Energy*, pp. 1–4, 2012.
- [2] J. Virgone and J. Roux, "Energetic efficiency of room wall containing PCM wallboard: A full-scale experimental investigation," vol. 40, pp. 148–156, 2008.
- [3] F. Fiorito, "Trombe walls for lightweight buildings in temperate and hot climates. Exploring the use of phase-change materials for performances improvement," *Energy Procedia*, vol. 30, pp. 1110–1119, 2012.
- [4] L. Royon, L. Karim, and A. Bontemps, "Thermal energy storage and release of a new component with PCM for integration in floors for thermal management of buildings," *Energy Build.*, vol. 63, pp. 29–35, 2013.
- [5] A. Pasupathy, L. Athanasius, and R. Velraj, "Experimental investigation and numerical

- simulation analysis on the thermal performance of a building roof incorporating phase change material (PCM) for thermal management,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 28, pp. 556–565, 2008.
- [6] A. Castell, I. Martorell, M. Medrano, G. Pérez, and L. F. Cabeza, “Experimental study of using PCM in brick constructive solutions for passive cooling,” *Energy Build.*, vol. 42, no. 4, pp. 534–540, 2010.
- [7] A. Karaipekli and A. Sari, “Development and thermal performance of pumice/organic PCM/gypsum composite plasters for thermal energy storage in buildings,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 149, pp. 19–28, 2016.
- [8] M. Kheradmand, M. Azenha, J. L. B. de Aguiar, and J. Castro-Gomes, “Experimental and numerical studies of hybrid PCM embedded in plastering mortar for enhanced thermal behaviour of buildings,” *Energy*, vol. 94, pp. 250–261, 2016.
- [9] Sharma S.D and Sagara K, “Latent heat storage materials and systems: A review,” *Int. J. Green Energy*, vol. 2, no. August 2015, pp. 1–56, 2005.
- [10] X. Py, R. Olives, and S. Mauran, “Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 44, no. 14, pp. 2727–2737, 2001.
- [11] R. K. Sharma, P. Ganesan, V. V. Tyagi, H. S. C. Metselaar, and S. C. Sandaran, “Developments in organic solid-liquid phase change materials and their applications in thermal energy storage,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 95, pp. 193–228, 2015.
- [12] S. Kim and L. T. Drzal, “High latent heat storage and high thermal conductive phase change materials using exfoliated graphite nanoplatelets,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 1, pp. 136–142, 2009.
- [13] L. Zhong, X. Zhang, Y. Luan, G. Wang, Y. Feng, and D. Feng, “Preparation and thermal properties of porous heterogeneous composite phase change materials based on molten salts/expanded graphite,” *Sol. Energy*, vol. 107, pp. 63–73, 2014.
- [14] A. Sari, “Fabrication and thermal characterization of kaolin-based composite phase change materials for latent heat storage in buildings,” *Energy Build.*, vol. 96, pp. 193–200, 2015.
- [15] C. Jiao, B. Ji, and D. Fang, “Preparation and properties of lauric acid-stearic acid/expanded perlite composite as phase change materials for thermal energy storage,” *Mater. Lett.*, vol. 67, no. 1, pp. 352–354, 2012.
- [16] O. Chung, S. G. Jeong, and S. Kim, “Preparation of energy efficient paraffinic PCMs/expanded vermiculite and perlite composites for energy saving in buildings,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 137, pp. 107–112, 2015.
- [17] A. Boudenne, L. Ibos, E. Gehin, and Y. Candau, “A simultaneous characterization of thermal conductivity and diffusivity of polymer materials by a periodic method,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 1, pp. 132–139, 2004.
- [18] A. Boudenne, L. Ibos, and Y. Candau, “Analysis of uncertainties in thermophysical parameters of materials obtained from a periodic method,” *Meas. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 7, pp. 1870–1876, 2006.
- [19] A. Sari, C. Alkan, and A. Karaipekli, “Preparation, characterization and thermal properties of PMMA/n-heptadecane microcapsules as novel solid-liquid microPCM for thermal energy storage,” *Appl. Energy*, vol. 87, no. 5, pp. 1529–1534, 2010.

Remerciements

Ce projet est réalisé dans le cadre d'une thèse de doctorat MOBIDOC du programme PASRI financé par l'UE et administré par l'ANPR.