

Utilisation de matériaux à changement de phase pour lutter contre les îlots de chaleur urbains

Lydia FERDJALLAH¹, Magali FOIS^{1*}, Laurent IBOS², Jean DUMOULIN³

¹Univ Paris Est Creteil, CERTES, F-94010 Créteil, France

²Univ Paris Est Creteil, CERTES, F-77567 Lieusaint, France

³Univ. Gustave Eiffel, Inria, COSYS-SII, I4S Team, F-44344 Bouguenais, France

(auteur correspondant : Fois@u-pec.fr)

Résumé – Afin de choisir les paraffines les mieux adaptées pour lutter contre les îlots de chaleur urbains, trois paraffines vendues comme ayant des températures de fusion de 28°C, 31°C et 35°C ont été caractérisées en Analyse ThermoGravimétrique et Analyse Thermique Différentielle. La conductivité et la diffusivité thermique des paraffines à l'état solide ont également été mesurées. Les paraffines ont une bonne stabilité thermique et permettent de stocker de grandes quantités d'énergie thermique dans une large gamme de température. La particularité des paraffines est l'existence de phases rotatoires intermédiaires entre la phase liquide et la phase solide qui sont responsables des dédoublements des pics de cristallisation pendant leur refroidissement.

Nomenclature

<i>PCM</i>	matériaux à changement de phase	λ	conductivité thermique, $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
T_f	température de fusion, °C	α	diffusivité thermique, $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
T_c	température de cristallisation, °C		
ΔH_f	enthalpie de fusion, $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$		
ΔH_c	enthalpie de cristallisation, $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$		

1. Introduction

Le développement industriel et la croissance démographique entraînent une augmentation de la consommation de ressources fossiles, notamment de combustibles fossiles. Par ailleurs, des millions de tonnes de CO₂ sont émises chaque année dans l'atmosphère du fait de la combustion, considérée comme la principale cause du réchauffement climatique [1]. Dans le secteur du bâtiment, les combustibles fossiles représentent 30% de la consommation d'énergie et 1/3 des gaz à effet de serre émis dans le monde [2]. Plusieurs pays ont proposé de définir un objectif de réduction des émissions de carbone afin de limiter le problème du réchauffement climatique et des pénuries d'énergie dans le monde. Actuellement, les chercheurs accordent une grande attention au stockage d'énergie en utilisant les Matériaux à Changement de Phase (MCP) [3] afin de lutter contre les îlots de chaleurs en refroidissant les surfaces des infrastructures urbaines [4].

Les matériaux à changement de phase sont des matériaux qui stockent/déstockent de l'énergie thermique lors de leur changement de phase, à savoir lors du changement d'état solide-liquide (fusion) ou liquide-solide (cristallisation). L'énergie stockée/déstockée pendant le changement de phase (température constante) est appelée chaleur latente du matériau et elle est plus importante que l'énergie stockée pendant un changement de température, appelée chaleur sensible du matériau [5].

Les matériaux à changement de phase peuvent être classés en catégories organique, inorganique et eutectique en fonction du matériau et de la combinaison utilisée. Les MCP organiques de type paraffiniques sont des n-alcane dont la présentation générale est C_nH_{2n+2}. Les n-alcane possèdent trois caractéristiques uniques : tout d'abord le phénomène de

congélation de surface dans lequel une monocouche cristalline se forme à quelques degrés au-dessus de la température de cristallisation. La deuxième caractéristique concerne la présence de phases intermédiaires entre la phase liquide isotrope et la phase solide cristalline appelées « phase rotatoires » [6]. Ces phases rotatoires sont composées de couches moléculaires lamellaires dans lesquelles les molécules vibrent avec une amplitude limitée autour de leur axe long [7]. La troisième caractéristique des n-alcane est l'effet pair-impair dans la gamme des basses températures. Les n-alcane impairs cristallisent dans le système orthorhombique, quant aux n-alcane pairs, ils cristallisent dans l'un des trois systèmes cristallins : triclinique $12 \leq n \leq 26$, monoclinique $28 \leq n \leq 36$, orthorhombique $38 \leq n \leq 60$.

Dans cet article, trois types de paraffines ont été caractérisées en utilisant différentes techniques d'analyse thermique afin de sélectionner la paraffine la plus appropriée en termes de quantité d'énergie stockée et de température de changement de phase. L'objectif final est de les intégrer dans les matériaux de construction des infrastructures urbaines, ou dans des échangeurs de chaleur pour permettre le refroidissement des zones de circulation douces ou piétonnières.

2. Matériaux et méthodes

Dans cette étude, nous avons utilisé deux types de paraffines : des paraffines en masse à savoir RT28HC, RT31, RT35HC commercialisées par la société RubiTherm ayant des températures de changement de phase différentes et des paraffines microencapsulées dans une capsule de polymère (Polyuréthane) à savoir PCM28-S50, PCM31-S50 et PCM35-S50 commercialisées par la société MicroCaps. Les paraffines microencapsulées ont été fournies en suspension (microcapsules + eau), elles ont donc été séchées à l'air libre pendant 72 heures.

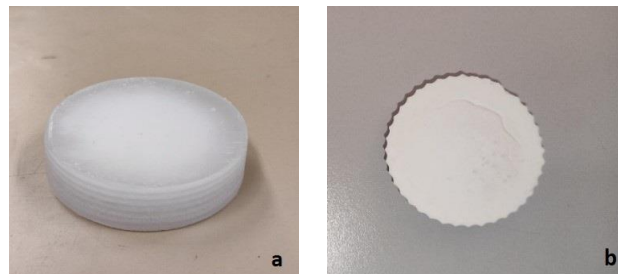


Figure 1 : *Echantillon de paraffine en masse à l'état solide (a) Echantillon de paraffines microencapsulées séchées (b)*

2.1. Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

Les pertes de masse en fonction de la température ont été étudiées par analyse thermogravimétrique (TGA 4000 de Perkin Elmer). Les exactitudes en masse et en température de ce dispositif sont respectivement 0,02% et 1°C.

Les mesures ont été réalisées à une vitesse de chauffage de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sur un intervalle de 30°C à 650°C sous air avec un débit de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La masse des échantillons de paraffines en masse varie entre 10 mg et 20 mg et la masse des échantillons de paraffine microencapsulée varie entre 30 mg et 60 mg.

2.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les mesures par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées grâce à une DSC Perkin Elmer 6000 avec une précision de $\pm 2\%$ sur l'enthalpie et de $\pm 0.1^\circ\text{C}$ sur la température. L'appareil de DSC a été calibré en effectuant des mesures avec de l'eau pure, de l'Indium et de l'Étain. Les mesures ont été effectuées à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les paraffines en masse ont été caractérisées dans des coupelles à liquide TA hermétiques, les paraffines microencapsulées séchées ont été caractérisées dans des coupelles solides Perkin Elmer. Une balance Sartorius MC 210P a été utilisée pour peser les différents échantillons.

2.3. Mesures de conductivité thermique Hot Disk

L'analyseur HotDisk TPS 2500s permet de déterminer les propriétés thermophysiques d'un matériau : la conductivité thermique ($\pm 5\%$), la diffusivité thermique ($\pm 10\%$), l'effusivité thermique et la capacité thermique volumique. Le principe de méthode consiste à imposer à un échantillon de paraffine une puissance thermique constante pendant une durée donnée et à relever l'évolution de la température grâce à une sonde, le logiciel du HotDisk identifie la conductivité thermique de la paraffine par méthode inverse.

3. Résultats et discussions

3.1. Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

Les figures 2 et 3 présentent l'évolution de la perte de masse des paraffines en masse et microencapsulées en fonction de la température à $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Nous constatons une seule et unique perte de masse pour les paraffines en masse (Figure 2) à 99°C , 105°C , 116°C qui correspondent à la température de début de dégradation de la RT28HC, RT31, RT35HC respectivement.

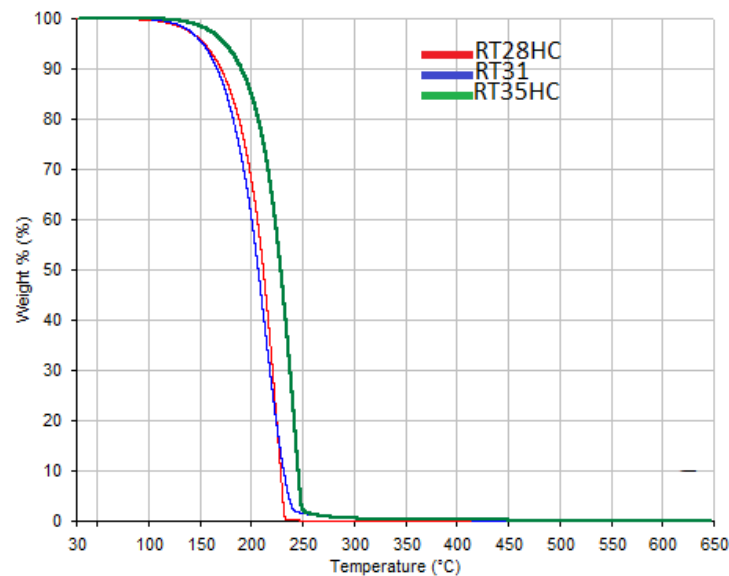


Figure 2 : Etude de la dégradation thermique des paraffines en masse

Quant aux paraffines microencapsulées (Figure 3) nous constatons une première perte de masse pour chaque échantillon qui correspond à l'évaporation de l'eau. La deuxième perte de masse à partir des températures 205°C pour la PCM28-S50 et PCM35-S50, 215°C pour la PCM31-S50 correspond à la dégradation des paraffines, l'enveloppe des microcapsules, les

tensioactifs et les additifs utilisés dans le procédé d'encapsulation, ce qui explique la présence de différentes chutes à différentes températures au-dessus de 200°C jusqu'à atteindre une dégradation totale. L'encapsulation a permis de retarder la dégradation de la paraffine, cela pourrait être expliqué par la capsule de Polyuréthane qui ralentit la dégradation de la paraffine.

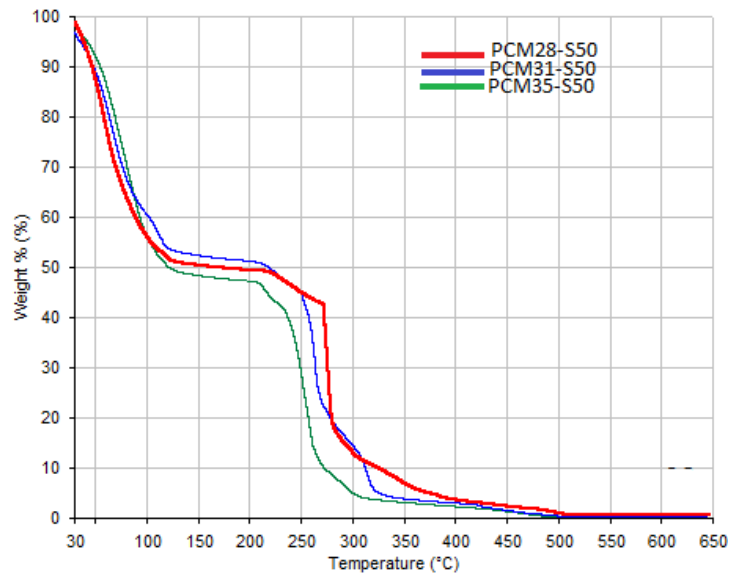


Figure 3 : Etude de la dégradation thermique des paraffines microencapsulées

3.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les paraffines en masse RT28HC, RT31 et RT35HC et les paraffines microencapsulées PCM28-S50, PCM31-S50 et PCM35-S50 ont été soumises à deux cycles thermiques successifs. Les thermogrammes du second cycle thermique des différentes paraffines à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sont présentés dans les figures 4, 5, 6 et 7.

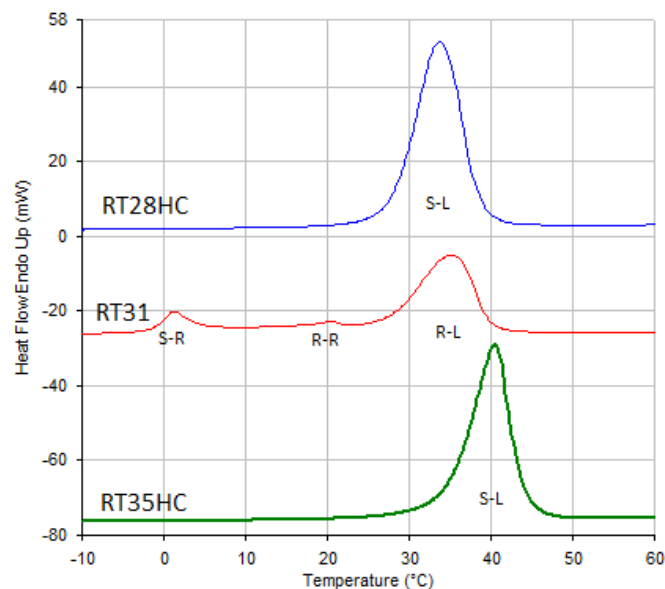


Figure 4 : Thermogrammes des paraffines en masse lors de chauffe à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

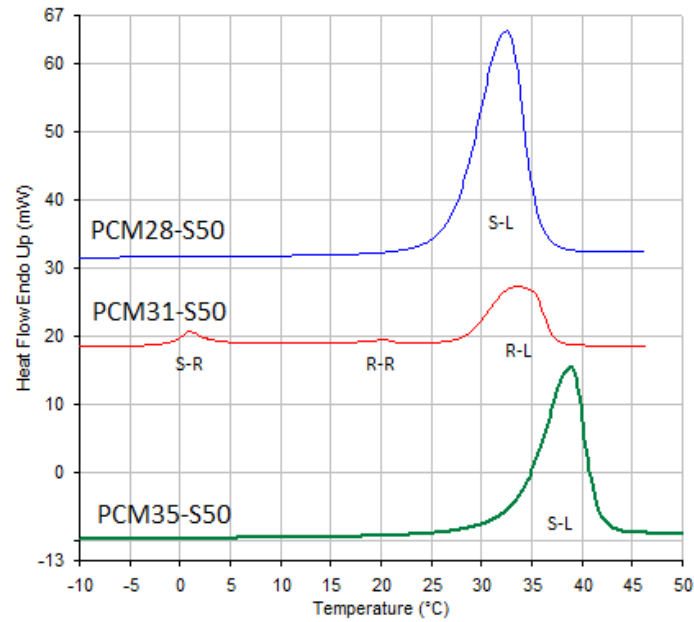


Figure 5 : Thermogrammes des paraffines microencapsulées lors de chauffes à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Les thermogrammes de fusion (figure 4 et 5) de la RT28HC, RT35HC, PCM28-S50 et PCM35-S50 présentent un seul pic endothermique attribué au changement de phase solide-liquide (fusion). Les résultats présentés dans le *tableau 1* montrent que les chaleurs latentes de ces paraffines sont respectivement $252,9 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, $235,6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, $204,4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ et $205,4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ avec une température de fusion de $27,8^{\circ}\text{C}$, $34,5^{\circ}\text{C}$, $26,9^{\circ}\text{C}$ et $33,1^{\circ}\text{C}$. Quant à la RT31 et PCM31-S50 elles présentent trois pics endothermiques, le pic principal à $27,7^{\circ}\text{C}$ pour la RT31 et $28,1^{\circ}\text{C}$ pour la PCM31-S50 est attribué au changement de phase Rotator-Liquide (R-L). Les pics mineurs à $-1,5^{\circ}\text{C}$ et $15,7^{\circ}\text{C}$ pour la RT31 et $-0,8^{\circ}\text{C}$ et $15,4^{\circ}\text{C}$ pour la PCM31-S50 sont attribués respectivement aux transitions de phases Solide-Rotator (S-R), Rotator-Rotator (R-R). Les paraffines analysées étant commerciales, il est difficile de déterminer si leur composition est pure ou s'il s'agit de mélanges d'alcanes qui ont parfois des points de fusion et de cristallisation différents [8]. Selon D. Cholakova [7] ce genre de cas est observé dans les alcanes impairs avec $17 \leq n \leq 41$ et les alcanes pairs avec $n > 20$.

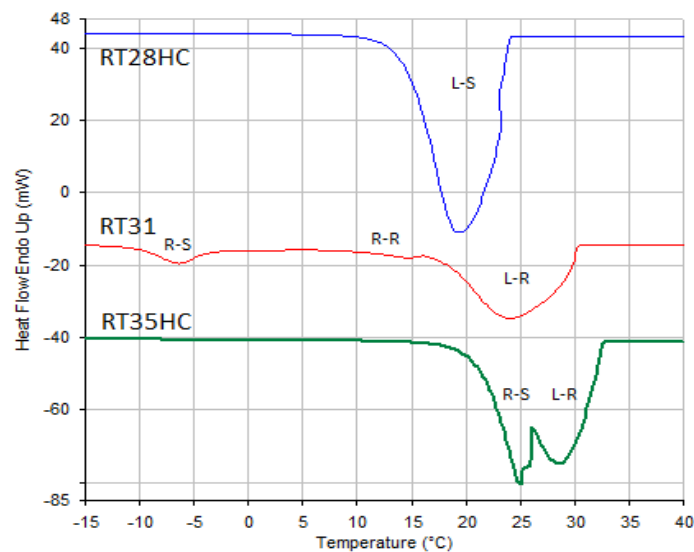


Figure 6 : Thermogrammes des paraffines en masse lors de refroidissements à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Le thermogramme de cristallisation (figure 6) de la RT28HC présente un seul pic exothermique attribué au changement de phase liquide-solide (cristallisation), tandis que la RT31 et RT35HC présentent trois pics et deux pics respectivement. Les chaleurs latentes de cristallisation de la RT28HC, RT31 et RT35HC sont respectivement $251,5 \text{ J.g}^{-1}$, $144,9 \text{ J.g}^{-1}$ et $234,1 \text{ J.g}^{-1}$ avec une température de cristallisation de $24,2^\circ\text{C}$, $30,4^\circ\text{C}$ et $32,6^\circ\text{C}$.

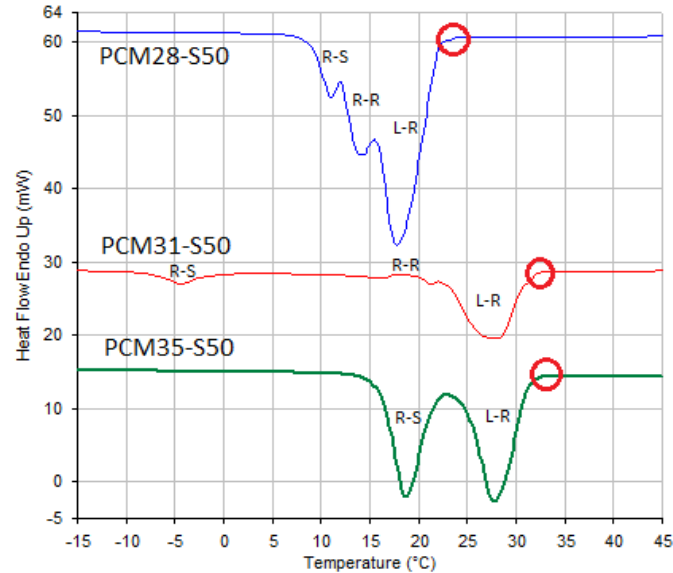


Figure 7 : Thermogrammes des paraffines microencapsulées lors de refroidissements à $10^\circ\text{C.min}^{-1}$

Quant aux thermogrammes de cristallisation des paraffines encapsulées (figure 7), un premier pic mineur exothermique (cercle rouge) à quelques degrés de la température de cristallisation est observé dans chaque paraffine, cette transition est attribuée à la cristallisation de la couche superficielle entre la paraffine et la capsule de polymère. La PCM28-S50 et la PCM31-S50 subissent des transitions de phase consécutives à savoir Liquide-Rotator (L-R), Rotator-Rotator (R-R) et Rotator-Solide (R-S), tandis que la PCM35-S50 subit deux transitions de phase Liquide-Rotator et Rotator-Solide. En effet, l'encapsulation des paraffines conduit à l'apparition de nouvelles phases rotatoires qui ne sont pas présentes dans les paraffines en masse. Les résultats montrent que les chaleurs latentes de ces paraffines microencapsulées sont respectivement $202,5 \text{ J.g}^{-1}$, $137,4 \text{ J.g}^{-1}$ et $204,5 \text{ J.g}^{-1}$ avec des températures de cristallisation de $22,1^\circ\text{C}$, $30,9^\circ\text{C}$ et $31,2^\circ\text{C}$.

	T_f $^\circ\text{C}$	ΔH_f J.g^{-1}	T_c $^\circ\text{C}$	ΔH_c J.g^{-1}
RT28HC	27,8	$252,9 \pm 8,4$	24,2	$251,5 \pm 8,3$
RT31	-1,5	$26,4 \pm 0,9$	30,4	$144,9 \pm 4,3$
	15,7	$21,5 \pm 0,8$	15,8	$19,7 \pm 0,7$
RT35HC	27,7	$144,7 \pm 4,8$	-3,1	$29,2 \pm 1,0$
	34,5	$235,6 \pm 7,8$	32,6	$234,1 \pm 7,8$
PCM28-S50	26,9	$204,4 \pm 6,8$	22,1	$202,5 \pm 6,8$
PCM31-S50	-0,8	$22,1 \pm 0,8$	30,9	$137,4 \pm 4,9$
	15,4	$14,6 \pm 0,5$	17,8	$17,65 \pm 0,7$
PCM35-S50	28,1	$135,2 \pm 4,8$	-1,23	$23,2 \pm 0,9$
	33,1	$205,4 \pm 6,9$	31,2	$204,5 \pm 6,9$

Tableau 1 : Températures et enthalpies de changement de phase des paraffines en masse et microencapsulées

Les températures et les aires des pics de fusion et de cristallisation dépendent de nombreux critères tels que : l'histoire thermique, la masse des échantillons [9], la vitesse de chauffage/refroidissement [9], le type de DSC et la ligne de base.

Pour calculer l'incertitude sur l'enthalpie, nous avons pris en compte l'incertitude de l'appareil (DSC6000), l'incertitude de la balance et l'incertitude liée à l'étalonnage réalisé avec de l'indium.

3.3. Mesures de conductivité thermique

Trois tests successifs ont été effectués afin de vérifier la répétabilité des mesures de conductivité des différentes paraffines en masse et microencapsulées. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 2. Nous remarquons que les paraffines en masse et microencapsulées ont une faible conductivité thermique (entre $0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $0,39 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). La difficulté rencontrée lors de cette analyse est la présence de bulles d'air et de pores dans les échantillons de paraffines solides étudiés à température ambiante. Ces bulles d'air peuvent avoir une influence sur les valeurs de conductivité et de diffusivité thermiques mais sont la conséquence de la cristallisation et existent dans les paraffines solides. L'incertitude combinée entre l'écart type et l'incertitude sur la mesure a été calculée.

	λ	α
	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$
RT28HC	0,382 \pm 0,023	0,115 \pm 0,019
RT31	0,207 \pm 0,013	0,074 \pm 0,015
RT35HC	0,324 \pm 0,017	0,129 \pm 0,009
PCM28-S50	0,262 \pm 0,043	0,119 \pm 0,005
PCM31-S50	0,249 \pm 0,029	0,177 \pm 0,009
PCM35-S50	0,382 \pm 0,029	0,103 \pm 0,044

Tableau 2 : Conductivité et diffusivité thermique des paraffines en masse et microencapsulées

4. Conclusion

Dans cet article, nous avons caractérisé trois types de paraffines dont les températures de fusion sont de $27,8^\circ\text{C}$, $27,7^\circ\text{C}$, et $34,5^\circ\text{C}$ afin de choisir les paraffines dont les températures de fusion et de cristallisation seront les plus adaptées. La RT28HC stocke le plus d'énergie, viennent ensuite la RT35HC et la RT31.

Pour toutes les paraffines on observe deux phénomènes distincts lors de la cristallisation, l'existence d'une phase intermédiaire entre la phase liquide isotrope et la phase solide cristalline dite phase rotatoire, ces dernières sont à l'origine du dédoublement du pic de cristallisation dans quelques échantillons de paraffines.

La microencapsulation des paraffines conduit à l'augmentation du nombre de phases rotatoires, par exemple pour la PCM28-S50 on observe trois pics de cristallisation distincts ce qui élargit la gamme de température de cristallisation. L'encapsulation est donc un frein à la recristallisation et diminue l'enthalpie de fusion.

L'analyse thermogravimétrique a permis de déterminer la gamme de température dans laquelle les paraffines peuvent être exploitées, les résultats ont montré que les paraffines ont une bonne stabilité thermique pour l'application prévue. Le principal inconvénient des paraffines est leur faible conductivité thermique [10].

5. Remerciements

Ce travail est financé dans le cadre du projet ANR CONVINCES (ANR-21-CE50-0029). Les auteurs remercient également l'Université Paris-Est Créteil (UPEC) pour la participation au financement de la thèse de doctorat de Mme Ferdjallah.

Références

- [1] S. A. Memon, H. Z. Ciu, H. Zang, F. Xing, Utilization of macro encapsulated phase change materials for the development of thermal energy storage and structural lightweight aggregate concrete, *Applied Energy*, 139 (2015), 43-55.
- [2] S. A. Memon, Phase change materials integrated in building walls : A state of the art review, *Renewable and Sustainable Energy Review*, 31 (2015), 870 -906.
- [3] L. Han, X. Zhang, J. Ji, K. Ma, Research progress on the influence of nano-additives on phase change materials, 55 (2022), 105807.
- [4] M. K. Rathod, Phase change materials and their applications, *Phase Change Materials and Their Applications* (2018), 37-57.
- [5] V. Goel, A. Saxena, M. Kumar, A. Thakur, A. Sharma, V. Bianco, Potential of phase change materials and their effective use in solar thermal application : a critical review, *Applied Thermal Engineering*, 219 (2023), 119417.
- [6] D. Fu, Y. Liu, G. Liu, Y. Su ; D. Wang, Confined crystallization of binary n-alkane mixtures : Stabilization of a new rotator phase by enhanced surface freezing and weakened intermolecular interactions, *Phys. Chem. Phys*, 13 (2011), 15031- 15036 ;
- [7] D. Cholakova, N. Denkov, Rotator phases in alkane systems : in bulk, surface layer and micro/nano-confinements, *Advances in Colloid Interface Science*, 269 (2019), 7-42.
- [8] P. K. Mukherjee, Phase transitions among the rotator phases of normal alkanes : A review, *Physics Reports* 588 (2015), 1-54.
- [9] R. M. Saeed, J. P. Schlegel, C. Castano, R. Sawafta, Uncertainty of Thermal Characterization of Phase Change Material by Differential Scanning Calorimetry Analysis, *International Journal of Engineering Research & Technology*, Vol 5 (2016), 405-412.
- [10] N. Sahan, M. Fois, H. Paksoy, Improving thermal conductivity phase change materials : a study of paraffin nanomagnetite composites, *Solar Energy Materials & Solar Cell*, 137 (2015), 61-67.