

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

COMME EXIGENCE PARTIELLE
À L'OBTENTION DE LA
MAÎTRISE EN GENIE MECANIQUE
M. Ing.

PAR
Mathieu LE DÛ

PROCÉDURE DE CARACTÉRISATION THERMOPHYSIQUE D'UN MATÉRIAUX À
CHANGEMENT DE PHASE COMPOSITE POUR LE STOCKAGE THERMIQUE

MONTRÉAL, LE 1^{ER} AOÛT 2012



Mathieu Le Dû, 2012



Cette licence [Creative Commons](#) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY
CE RAPPORT DE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ
PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Daniel R. Rousse, directeur de mémoire
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Stéphane Hallé, président du jury
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Stéphane Lassue, membre du jury
LGCgE, Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement, Université Lille Nord de France,
Université d'Artois

M. Laurent Zalewski, examinateur externe
LGCgE, Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement, Université Lille Nord de France,
Université d'Artois

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 27 JUIN 2012

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Je remercie sincèrement mon directeur de recherche, Daniel R. Rousse, professeur au département de génie mécanique et titulaire de la chaire de recherche en technologies de l'énergie et efficacité énergétique t3e, pour avoir dirigé ce travail et pour ses enseignements très formateurs et enrichissants.

Également, ce projet n'aurait pu exister sans l'accueil chaleureux au sein du laboratoire LGCgE de l'Université d'Artois en France, de Monsieur Laurent Zalewski, Maître de conférences HDR et Monsieur Stéphane Lassue, professeur des universités. Je les remercie et souhaite leur exprimer toute ma gratitude pour leur collaboration et leur soutien tout au long du projet. Je remercie également toute l'équipe du LGCgE pour m'avoir accueilli dans leurs locaux, dont l'assistant ingénieur Monsieur Thierry Chartier pour son aide indispensable lors des essais.

Aussi, je suis très reconnaissant envers toute l'équipe de la chaire t3e pour la richesse du cadre de travail, la diffusion permanente du savoir et la bonne ambiance. Plus particulièrement, je souhaite remercier Yvan Dutil, coordinateur scientifique de t3e, pour la pertinence de ses commentaires dans ce projet.

Je remercie également ma famille pour leur soutien inconditionnel et pour m'avoir permis de suivre une formation à l'étranger pendant une longue période, ainsi que ma conjointe Marion et mes amis pour avoir accepté l'éloignement sans jamais cesser les encouragements.

PROCÉDURE DE CARACTÉRISATION THERMOPHYSIQUE D'UN MATÉRIAUX À CHANGEMENT DE PHASE COMPOSITE POUR LE STOCKAGE THERMIQUE

Mathieu LE DÛ

RÉSUMÉ

L'utilisation de matériaux à changement de phase ou MCPs permet de stocker et de restituer d'importantes quantités de chaleur dans des volumes réduits par la fusion ou la solidification à des températures spécifiques. Les matériaux à changement de phase suscitent un intérêt particulier pour la réduction de la consommation d'énergie par le chauffage ou la climatisation passive. Ils peuvent être insérés dans l'enveloppe des bâtiments pour augmenter leur capacité de stockage thermique.

Dans cette étude, un dispositif expérimental original a permis de déterminer les propriétés thermophysiques d'un panneau mural composite constitué de MCPs. Les dimensions des échantillons sont comparables à celles de l'utilisation réelle afin de répondre aux limites des méthodes de calorimétrie classique qui utilisent de très faibles quantités d'échantillon. La conductivité thermique apparente et la chaleur spécifique ont été déterminées pour plusieurs températures. Lors du changement de phase, les quantités de chaleur totale et latente ainsi que les températures aux pics de fusion et de solidification ont été évaluées. Les résultats sont comparés aux données du manufacturier et à celles de la littérature. Des incohérences ont été constatées selon les sources. Malgré plusieurs différences relevées entre les résultats de ce projet et les données de référence disponibles, les résultats principaux coïncident avec les publications les plus récentes et permettent de valider l'utilisation de ce dispositif original. Le problème d'hystéresis lié au phénomène complexe de changement de phase et à la composition du matériau a été constaté et analysé. Les résultats permettent de proposer des recommandations sur les critères à respecter quant à la procédure de caractérisation et au dispositif expérimental à utiliser pour caractériser efficacement ces matériaux. L'intervalle de température et le taux d'évolution de la température influencent fortement les résultats et doivent être considérés lors de la caractérisation. De plus, le dispositif expérimental doit être conçu avec des puissances de sollicitations thermiques permettant d'imposer le même taux en chauffe et en refroidissement, ceci dans le but de pouvoir comparer les phénomènes de fusion et de solidification.

Mots-clés : Matériau à changement de phase, stockage thermique latent, caractérisation thermophysique

PROCÉDURE DE CARACTÉRISATION THERMOPHYSIQUE D'UN MATÉRIAUX À CHANGEMENT DE PHASE COMPOSITE POUR LE STOCKAGE THERMIQUE

Mathieu LE DÛ

ABSTRACT

The use of phase change materials (PCMs) allows to store and release large amounts of energy in reduced volumes by using latent heat storage through melting and solidifying at specific temperatures. Phase change materials received a great interest for reducing energy consumption by easing the implementation of passive solar heating and cooling. They can be integrated to buildings as wallboards to improve the heat storage capacity.

In this study, an original experimental device has allowed to characterize the thermophysical properties of a composite wallboard constituted of PCMs. Generally, PCMs are characterized by calorimetric methods which use very small quantities of material. The device used can characterize large sample's dimensions, as they could be used in real condition. Apparent thermal conductivity and specific heat have been measured for various temperatures. During phase change process, total and latent heat storage capacities have been evaluated with the peak melting and freezing temperatures. Results are compared to the manufacturer's data and data from literature. Incoherencies have been found between sources. Despite several differences with published data, overall results are similar to the latest information, which allow validate the original experimental device. Thermal disturbances due to hysteresis have been noticed and discussed. Results allow suggesting recommendations on thermal procedure and experimental device to characterize efficiently this kind of materials. Temperature's ranges and heating and freezing rates affect results and it must be considered in the characterization. Moreover, experimental devices have to be designed to allow similar heating and freezing rates in order to compare results during melting and freezing.

Key words: Phase change material, latent thermal storage, thermophysical characterization

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE	7
1.1 Introduction.....	7
1.2 Stockage de l'énergie thermique	9
1.3 Les MCPs utilisés pour l'enveloppe du bâtiment	11
1.3.1 Classification et sélection	11
1.3.2 Matériaux inorganiques et organiques	13
1.3.3 Conditionnement des matériaux	16
1.4 Techniques de mesure	21
1.4.1 Analyse calorimétrique différentielle	21
1.4.2 T-history method.....	22
1.4.3 Plaques chaudes gardées	24
CHAPITRE 2 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL, MÉTHODES ET MATÉRIAUX.....	27
2.1 Description du dispositif expérimental	27
2.2 Méthodes de calcul	30
2.3 Matériaux étudiés.....	32
2.4 Procédure de caractérisation	34
2.5 Incertitudes sur les mesures	36
CHAPITRE 3 EXPERIMENTATIONS SELON LA PHASE SOLIDE OU LIQUIDE.....	41
3.1 Résultats	41
3.2 Discussion	45
CHAPITRE 4 EXPERIMENTATIONS AVEC UN CHANGEMENT DE PHASE	49
4.1 Résultats	49
4.2 Discussion	54
4.2.1 Évolution de la chaleur spécifique	54
4.2.2 Influence de la chaleur spécifique sur les calculs de chaleur latente.....	57
CHAPITRE 5 INTERPRETATIONS POUR LA CONCEPTION D'UN BANC D'ESSAI AVANCE	61
5.1 Critères de caractérisation.....	61
5.1.1 Intervalle de température	61
5.1.2 Taux d'évolution de la température	62
5.2 Étude sur la conception d'un banc d'essai avancé.....	66
CONCLUSION.....	71
RECOMMANDATIONS	75

ANNEXE I ARTICLES REDIGES AU COURS DE LA MAITRISE	77
ANNEXE II ENERGAIN®: FICHE TECHNIQUE FRANCAISE (OCTOBRE 2007).....	79
ANNEXE III ENERGAIN®: FICHE TECHNIQUE ANGLAISE (DECEMBRE 2011).....	81
ANNEXE IV FICHE TECHNIQUE DE LA PARAFFINE RT21	83
ANNEXE V RESULTATS DES TESTS SUR LA CAPACITE CALORIFIQUE.....	85
ANNEXE VI RESULTATS DES TESTS AVEC CHANGEMENT DE PHASE	87
BIBLIOGRAPHIE	89

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 2.1 Propriétés du matériau utiles pour la procédure à suivre	35
Tableau 3.1 Exemple des résultats sur la chaleur spécifique pour Energain ^(R)	44
Tableau 3.2 Résultats selon la phase solide ou liquide.....	44
Tableau 3.3 Comparaison des résultats selon la phase liquide ou solide.....	46
Tableau 4.1 Résultats des tests avec changement de phase	52
Tableau 5.1 Analyse du système en « réponse libre »	65

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 0.1 Changement de la température globale depuis 1880	1
Figure 1.1 Phénomène de surfusion.....	11
Figure 1.2 Classification des matériaux pour le stockage par chaleur latente	12
Figure 1.3 Solidification, visualisation d'une phase hétérogène	14
Figure 1.4 MCP macro-encapsulés : pochettes, sphères, tubes, plaquettes	17
Figure 1.5 Poudre de MCPs micro encapsulés Tirée de Mehling et Cabeza	18
Figure 1.6 Plaque de matériaux composites aux échelles macro et micro.....	19
Figure 1.7 Influence de la méthode de caractérisation sur les propriétés thermophysiques	22
Figure 1.8 T-history method	23
Figure 1.9 Méthode par plaques chaudes gardées	24
Figure 1.10 Méthode par plaques chaudes gardées pour plusieurs échantillons	26
Figure 2.1 Dispositif expérimental utilisé au LGCgE	27
Figure 2.2 Schéma de l'analyse de l'échantillon par fluxmètre.....	29
Figure 2.3 Plaques Energain ^(R) et aperçu du dispositif	33
Figure 3.1 Exemple de test en conductivité thermique liquide pour Energain ^(R)	42
Figure 3.2 Exemple de test sur la chaleur spécifique en phase liquide pour Energain ^(R)	43
Figure 4.1 Exemple de test avec changement de phase pour l'intervalle [14:30°C].....	51
Figure 4.2 Évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température.....	56
Figure 4.3 Comparaison et discussion des résultats avec changement de phase	59
Figure 5.1 Exemple de courbes obtenues en « réponse libre ».....	64
Figure 5.2 Bain thermostaté Julabo FP45-HE	68

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

DSC	Analyse calorimétrique différentielle « <i>Differential scanning calorimetry</i> »
GES	Gaz à effet de serre
LGCgE	Laboratoire de génie civil et géo-environnement
ND	Non disponible
RCI	Secteur résidentiel, commercial et institutionnel
MCP	Matériau à changement de phase
TGFM	Fluxmètre à gradient tangentiel « <i>Tangential gradients heat fluxmeter</i> »

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

c	Chaleur spécifique ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
c_{solide}	Chaleur spécifique à l'état solide ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
$c_{liquide}$	Chaleur spécifique à l'état liquide ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
C_t	Capacité thermique ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)
e	Épaisseur (m)
Q	Chaleur totale (J/kg)
Q_{fusion}	Chaleur totale de fusion (J/kg)
$Q_{sensible}$	Chaleur sensible (J/kg)
$Q_{solid.}$	Chaleur totale de solidification (J/kg)
L	Chaleur latente (J/kg)
L_{fusion}	Chaleur latente de fusion (J/kg)
$L_{solid.}$	Chaleur latente de solidification (J/kg)
m	Masse (kg)
t	Temps (s)
T	Température (K)
T_{droit}	Température de la plaque échangeuse droite (K)
T_{fusion}	Température de fusion (K)
T_{gauche}	Température de la plaque échangeuse gauche (K)
T_{pic}	Température au pic de changement de phase (K)
$T_{pic\ fusion}$	Température au pic de fusion (K)
$T_{pic\ solid.}$	Température au pic de solidification (K)
$T_{solidification}$	Température de solidification (K)

Lettres grecques

λ	Conductivité thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
λ_{solide}	Conductivité thermique à l'état solide ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
$\lambda_{liquide}$	Conductivité thermique à l'état liquide ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
φ	Flux de chaleur (W/m^2)
ρ	Densité (kg/m^3)

INTRODUCTION

La raréfaction des sources d'énergies fossiles et le réchauffement climatique illustré par la figure 0.1 amènent à réfléchir à des solutions nouvelles moins consommatrices d'énergie et moins polluantes pour l'environnement. Parmi les axes de solution envisagés, le stockage de l'énergie présente beaucoup d'intérêt pour parvenir à une gestion optimale des ressources et de la consommation. Le stockage de l'énergie thermique, qui vise à stocker l'énergie sous forme de chaleur, suscite beaucoup d'attention car il permet l'utilisation de l'énergie solaire, qui est une ressource abondante et largement disponible sur la planète.

Ce projet de recherche propose d'étudier une solution de stockage d'énergie thermique qui utilise un principe naturel mais complexe, le phénomène de changement de phase. Lors de la fusion ou de la solidification d'un matériau à changement de phase (ou MCP) telle que l'eau, la transition de phase à température constante permet de stocker de la chaleur sous forme de chaleur latente. En utilisant des matériaux ayant une température de changement de phase spécifique à l'application désirée, ce phénomène peut être utilisé pour stocker de l'énergie et la restituer de manière déphasée.

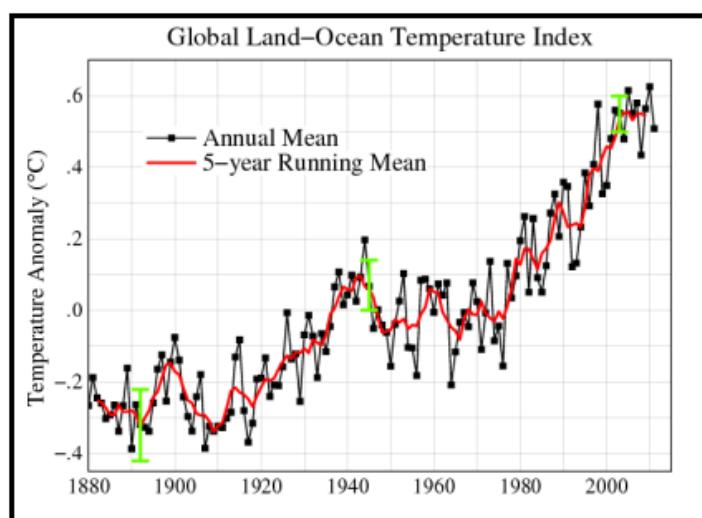


Figure 0.1 Changement de la température globale depuis 1880
Tirée de NASA (2012)

Depuis la fin des années 1800, la température moyenne terrestre s'est vue considérablement modifiée comme le montre la figure 0.1. Les progrès techniques liés à un siècle et demi d'industrialisation ont un impact majeur sur l'environnement. L'utilisation accrue de combustibles fossiles, la déforestation ainsi que les pratiques agricoles intensives entraînent une augmentation des émissions de GES (gaz à effet de serre), qui a pour conséquence directe l'augmentation de la température moyenne terrestre. Les prévisions pour l'an 2100 indiquent une hausse de 1,4 à 5,8 degrés Celsius. En prenant en compte l'estimation minimale, cette hausse est supérieure à tout autre réchauffement sur 100 ans en considérant les 10 000 dernières années (Convention-Cadre des Nations Unis sur les Changements Climatiques, 2011). Ce changement brusque ne sera pas sans conséquence négative sur l'environnement et ses populations.

L'augmentation des émissions de GES est liée à l'augmentation de la consommation énergétique. La demande d'énergie primaire mondiale pourrait augmenter de 40 % d'ici 2030 (Agence Internationale de l'énergie, 2009). La hausse de la consommation d'énergie secondaire, c'est-à-dire celle utilisée pour chauffer, climatiser ou équiper les habitations et les institutions, est une des causes de l'augmentation des émissions de GES.

À l'échelle mondiale, la part des émissions attribuées au secteur résidentiel, commercial et institutionnel (RCI) est de l'ordre de 8 % (Groupe Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat, 2007). Au Canada, ce chiffre se situe autour de 11 % et les émissions de GES pour ce secteur ont augmenté de près de 35 % entre 1990 et 2008 (Environnement Canada, 2008). Les conditions climatiques rigoureuses régnant au Canada amènent à consommer 55 % de l'énergie du secteur RCI pour le chauffage des locaux contre 3 % pour la climatisation (Office de l'efficacité énergétique, 2008).

Partant de ce constat, l'efficacité énergétique devient une priorité pour les gouvernements car elle vise à limiter la consommation des ressources en assurant une meilleure utilisation de l'énergie par des solutions techniques. Des chercheurs estiment que l'on pourrait réduire de

73 % l'énergie mondiale consommée en utilisant les techniques d'efficacité énergétique (Cullen *et al.*, 2011). Au Canada, le gouvernement met en place des programmes dont l'objectif est d'inciter les entreprises et les particuliers à réduire les consommations énergétiques.

Le chauffage et le refroidissement des locaux représentent une part importante des applications liées à l'efficacité énergétique.

Pour répondre à la demande croissante d'énergie pour les locaux, des solutions innovantes de stockage d'énergie thermique apparaissent. C'est dans ce contexte que s'inscrivent les matériaux à changement de phase (MCPs). Ces matériaux ont la capacité de stocker et de libérer d'importantes quantités de chaleur lors du passage d'une phase à une autre. La première étude concernant les matériaux à changement de phase date des années 1940 (Telkes, 1949) mais ce type de matériaux connaît un regain d'intérêt dès la fin des années 1970 et le début des années 1980, en partie à cause des crises liées à l'énergie.

Plusieurs applications naissent des matériaux à changement de phase mais seules celles liées au bâtiment seront étudiées dans ce projet de recherche. Les MCPs peuvent en effet être utilisés dans des batteries thermiques ou encore dans des textiles pour la régulation thermique. L'intégration des MCPs dans l'enveloppe du bâtiment est un moyen d'améliorer la capacité de stockage thermique et ainsi de limiter l'utilisation de l'énergie (Kudhair et Farid, 2004). En fonction de la température souhaitée dans une pièce, le matériau est capable d'emmagasiner l'excès de chaleur, provoqué, par exemple, par un ensoleillement abondant. La chaleur est restituée lorsque la température chute, ce qui permet d'atténuer les fluctuations de température et donc d'augmenter l'inertie thermique.

Étant donnée l'évolution du contexte énergétique pour les bâtiments et le secteur RCI en général, les MCPs apparaissent comme une solution prometteuse puisqu'ils peuvent être insérés dans tout type de bâtiments. Selon Kuznik *et al.*, (2011), la majorité de tous les articles concernant l'intégration des MCPs dans l'enveloppe des bâtiments (environ 80 %)

sont parus au cours des huit dernières années, en partie grâce à l'évolution des techniques et à l'évolution des contextes énergétique et climatique.

L'intégration des MCPs dans l'enveloppe des bâtiments est récente et des produits commerciaux sont d'ores et déjà disponibles sur le marché. Cependant, selon Zhu, Ma et Wang (2009), des investigations sont encore nécessaires pour que les techniques arrivent à maturité et pour prédire avec précision les gains possibles. Une parfaite connaissance des propriétés thermophysiques est nécessaire pour valider les modèles numériques et prédire l'efficacité des MCPs (Arkar et Medved, 2005). Aussi, selon certains auteurs, les données fournies par le manufacturier peuvent parfois être inexactes et généralement optimistes (Tyagi et Buddhi, 2007).

Les principales caractéristiques thermophysiques des MCPs 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. Plusieurs méthodes ont été développées pour caractériser les MCPs. Les méthodes les plus courantes sont celles de calorimétrie classique de type « *Differential Scanning Calorimetry* » ou DSC (Banu, Feldman et Hawes, 1998). Cependant, ces méthodes présentent l'inconvénient d'utiliser des échantillons de quelques milligrammes. La faible masse de l'échantillon peut ne pas être représentative du comportement thermique de matériaux de grandes dimensions utilisés dans les applications du bâtiment, d'autant plus que les MCPs ont un comportement très complexe.

Récemment, de nouveaux dispositifs expérimentaux ont été proposés par de nombreux chercheurs pour permettre de tester et de caractériser des panneaux muraux de grandes dimensions contenant des MCPs. Ces dispositifs se composent de sources thermiques, de capteurs de flux de chaleur et de thermocouples. Les résultats de nombreux travaux ont permis de valider le comportement de tels dispositifs expérimentaux présentés comme fiables et peu coûteux (Darkwa et Kim, 2005), (Hasse *et al.*, 2011), (Joulin *et al.*, 2011), (Younsi *et al.*, 2011).

Au regard de l'intérêt porté aux matériaux à changement de phase et à l'évolution des méthodes pour les caractériser, ce projet de recherche propose de poursuivre les travaux sur la caractérisation thermophysique des matériaux qui intègrent des MCPs en utilisant un dispositif expérimental original proposé dès 2003 par le LGCgE (Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement) de l'Université d'Artois en France. Ce dispositif a été utilisé pour plusieurs travaux de caractérisation thermophysique (Joulin *et al.*, 2011), (Younsi *et al.*, 2011). Les MCPs étant couramment caractérisés à l'aide de petits volumes d'échantillon, il s'agira d'établir si les échantillons de plus grandes dimensions présentent un comportement thermique et des propriétés thermophysiques similaires.

Les objectifs de ce projet peuvent donc être énoncés comme tels :

- Évaluer les propriétés thermophysiques d'un panneau mural composite de grandes dimensions contenant des MCPs.
- Comparer les résultats avec les procédures classiques de caractérisation thermophysique des MCPs.
- Formuler des recommandations sur la conception d'un futur dispositif expérimental et sur la procédure de caractérisation dynamique à suivre.

Le premier chapitre fait état des recherches traitant des MCPs dans la littérature. Le second chapitre présente les matériaux testés, la méthode utilisée ainsi que le dispositif expérimental utilisé dans les laboratoires du LGCgE. Les résultats obtenus sont analysés et discutés au sein du troisième chapitre. Les résultats des mesures sont ensuite interprétés dans le but de formuler des recommandations sur la procédure de caractérisation et sur la conception d'un dispositif de seconde génération, ce qui constitue le quatrième chapitre de ce mémoire. Les conclusions générales sont présentées dans une section à cet effet, suivie des recommandations pour de futurs travaux de recherche. Ce projet a fait l'objet de deux articles de conférence (*Voir Annexe I, p.77*).

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 Introduction

L'utilisation des MCPs pour le stockage de l'énergie thermique a une longue histoire. Dans les années 1940, Telkes (1949) étudie le sulfate de sodium décahydraté afin de stocker l'énergie solaire pour chauffer les locaux durant la nuit ou les jours nuageux. Dans les années 1970, Telkes (1974) propose l'utilisation des MCPs au sein de la structure du bâtiment pour stocker de l'énergie. Depuis, les techniques d'intégration à l'enveloppe, le type de matériau et les configurations d'emplacement n'ont cessé d'être étudiés et ont beaucoup évolué.

Plusieurs revues bibliographiques sur les MCPs ont été publiées ces dix dernières années. Zalba *et al.* (2003) relatent l'histoire du stockage thermique par les MCPs à travers les matériaux, le transfert de chaleur et les applications. Une liste des propriétés de matériaux commerciaux et de matériaux testés par des chercheurs y est exposée, ainsi que les méthodes de caractérisation des propriétés thermophysiques. Kudhair et Farid (2004) présentent une revue détaillée des systèmes de stockage de l'énergie thermique utilisant les MCPs pour des applications du bâtiment. Ce travail présente les différentes méthodes d'incorporation des MCPs au sein de l'enveloppe. Les auteurs concluent que l'inclusion des MCPs dans l'enveloppe du bâtiment permet de minimiser les fluctuations de température en utilisant l'énergie solaire. Néanmoins, des problèmes persistent quant à la sélection du matériau. Même si de nombreux chercheurs ont étudié expérimentalement des enveloppes contenant des MCPs, peu de règles générales concernant le comportement dynamique ont été mises en avant. Malgré l'éventail de matériaux étudiés, les auteurs concluent que le choix d'un MCP selon l'environnement géographique et l'utilisation voulue est difficile.

Connaitre et prédire les performances d'un système intégrant un matériau complexe est primordial. Zhu, Ma et Wang (2009) relatent les travaux sur la caractérisation dynamique du

comportement des MCPs, nécessaire pour optimiser leur utilisation. Un point sur les performances des bâtiments intégrant des MCPs est présenté. Les auteurs concluent que l'utilisation des MCPs a des conséquences positives sur les performances énergétiques d'un bâtiment mais que les études demeurent insuffisantes pour prédire correctement les gains possibles. Aussi, le transfert de chaleur est parfois insuffisant et la sélection d'un MCP doit être faite selon le climat dans lequel se trouve le bâtiment. Les chercheurs concluent que la route est encore longue pour permettre une implantation optimale des MCPs dans les bâtiments. Les technologies doivent avoir des performances satisfaisantes tout en étant facilement intégrables dans les bâtiments. Ainsi, un travail de modélisation doit être mené pour prédire avec précision les performances envisageables. La revue générale de Dutil *et al.* (2011) propose un excellent recensement des travaux menés concernant la modélisation mathématique et les simulations sur le comportement des MCPs. Les auteurs insistent sur la nécessité de coupler les modèles à des expérimentations afin de s'assurer de leur validité. Tel qu'indiqué dans l'article de Joulin *et al.* (2009), les modèles numériques sont souvent capables de prédire le comportement de matériaux à changement de phase courant, comme l'eau, mais des difficultés persistent quant à la simulation adéquate du comportement d'un MCP manufacturé.

Enfin, dans une publication récente, Cabeza et Castell (2011) donnent une présentation complète des MCPs et de leurs propriétés. Un intérêt particulier est porté sur les principaux problèmes liés aux MCPs, à savoir la stabilité à long terme, les modes d'intégration, la résistance au feu et l'amélioration du transfert de chaleur.

Les revues bibliographiques précédentes rappellent les principaux champs d'investigation de la recherche et l'état actuel des connaissances. La littérature suivante propose d'approfondir les sujets et de mettre en avant les travaux pertinents pour ce projet de recherche. Le premier point concerne le stockage de l'énergie thermique qui aborde les modes de stockage et la théorie du changement de phase. Le second point présente les travaux sur l'intégration des MCPs dans l'enveloppe du bâtiment. Le troisième point traite des techniques de mesure pour caractériser les MCPs.

1.2 Stockage de l'énergie thermique

Le stockage de l'énergie thermique se fait par chaleur sensible, par chaleur latente ou par combinaison des deux. Pour le stockage par chaleur sensible, l'énergie stockée provient de l'élévation de la température d'un matériau, qui peut être à l'état solide ou liquide (huile, pierre, eau, etc.). Dans leur revue générale, Sharma *et al.* (2009) indiquent que la quantité de chaleur sensible stockée $Q_{sensible}$ (J) dépend de la capacité thermique massique ou chaleur spécifique du matériau c ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), de sa masse m (kg) et de la différence de température ΔT (K) entre l'état initial et l'état final. La relation est donnée selon l'équation (1.1), valide lorsque la chaleur spécifique peut être considérée constante sur toute la plage de température ΔT :

$$Q_{sensible} = \int_{T_i}^{T_f} mc\Delta T = mc(T_{finale} - T_{initiale}) \quad (1.1)$$

Les systèmes de stockage de chaleur sensible basse température utilisent principalement l'eau, peu couteuse et qui possède une capacité calorifique élevée, comme par exemple pour le chauffage des locaux.

L'autre mode de stockage est le stockage par chaleur latente, qui est basé sur l'absorption ou la restitution de chaleur qui s'opère lors du changement de phase d'un matériau. Ce changement, qui s'effectue à température constante, est la caractéristique principale des matériaux à changement de phase. Pasupathy, Velraj et Seeniraj (2008) indiquent que le transfert par chaleur latente utilise le changement de phase solide-liquide pour les applications liées à l'enveloppe du bâtiment. La réaction étant endothermique, le MCP absorbe de la chaleur lors du changement de phase. De même, lorsque la température diminue, le matériau évolue de la phase liquide à solide en restituant de la chaleur.

Sharma *et al.* (2009) précisent que pour le stockage qui combine le latent et le sensible lors d'un cycle de chauffe, la quantité Q d'énergie stockée en joule par un matériau de masse m est la suivante :

$$Q = m[c_{solide}(T_{fusion} - T_{initiale}) + L + c_{liquide}(T_{finale} - T_{fusion})] \quad (1.2)$$

Où c_{solide} et $c_{liquide}$ ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) sont respectivement les chaleurs massiques quand le matériau est à l'état solide et liquide, T_{fusion} (K) la température de changement de phase solide-liquide ou température de fusion; T_{finale} (K) la température finale de l'essai, $T_{initiale}$ (K) la température initiale de l'essai, et L (J) la chaleur latente de changement de phase.

L'équation 1.2 est valide lorsque les chaleurs spécifiques des phases solide et liquide peuvent être considérées constantes sur leur plage respective de variation de température.

Les matériaux à changement de phase ont suscité beaucoup d'intérêt grâce à leur grande densité de stockage. Pour mettre en évidence l'intérêt du stockage par chaleur latente, Morisson et Abdel-Kalik (1978) ou Gohneim (1989) ont comparé les capacités de stockage sensible et latent. Pour stocker une même quantité d'énergie à partir d'un même collecteur, la pierre (stockage sensible) requiert une masse sept fois plus importantes que celle d'un matériau de stockage latent, par exemple la Paraffine 116 Wax (P-116).

L'efficacité du stockage par chaleur latente réside dans le changement de phase. La dynamique de ce changement est un phénomène complexe, parfois perturbé par le phénomène de surfusion. La surfusion a lieu lorsqu'un matériau est à l'état liquide alors que sa température est inférieure à la température théorique de solidification. Ce phénomène, illustré sur la figure 1.1, est couramment constaté avec le changement de phase de l'eau lors des pluies verglaçantes. Lors de la descente pour atteindre la Terre, l'eau qui forme la pluie est à l'état liquide. Une fois en contact avec le sol et ses impuretés, la cristallisation s'effectue de manière quasi-instantanée et le liquide devient glace.

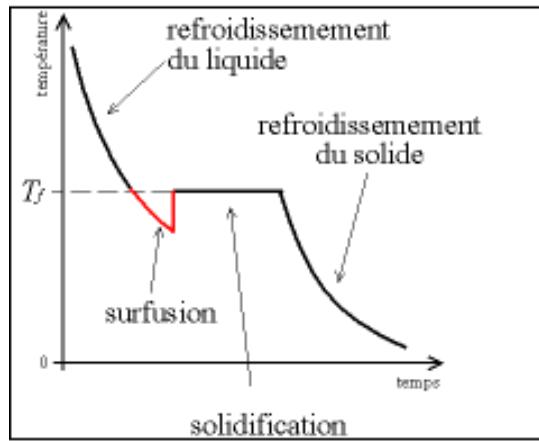


Figure 1.1 Phénomène de surfusion
Tirée de Kuznik *et al.* (2011)

La revue générale de Kuznik *et al.* (2011) rappelle que la solidification d'un MCP commence par un effet de nucléation. La nucléation correspond à la formation de cristaux initiaux appelés noyaux ou germes. Ensuite, les cristaux se propagent dans le matériau pour former la phase solide. Le taux de nucléation d'un matériau est sa capacité à produire des noyaux quand la température chute en dessous de la température de fusion. Si ce taux de nucléation est trop faible, la phase liquide persiste même si la température chute sous la température de fusion. La solidification commence plus tard et la température du matériau augmente soudainement jusqu'à la température de fusion, comme montré sur la figure 1.1. Ce phénomène de surfusion reste un obstacle majeur pour les matériaux à changement de phase puisqu'il altère la récupération de l'énergie thermique stockée et donc limite l'efficacité.

1.3 Les MCPs utilisés pour l'enveloppe du bâtiment

1.3.1 Classification et sélection

Dans les années 1980, Abhat (1983) a donné une classification détaillée des substances utilisées pour le stockage de l'énergie thermique. La figure 1.2 présente cette classification et détaille les matériaux utilisés pour le stockage par chaleur latente entre phase solide et liquide.

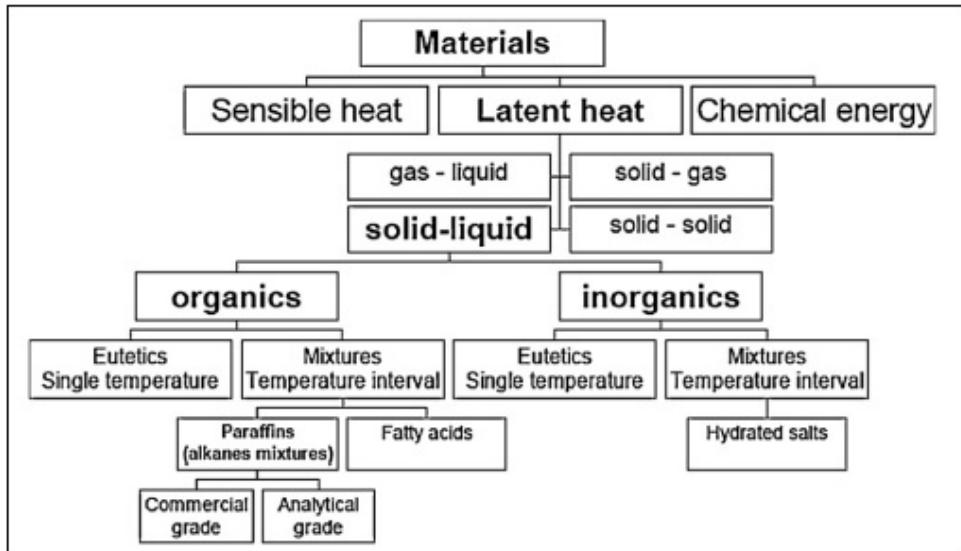


Figure 1.2 Classification des matériaux pour le stockage par chaleur latente
Tirée de Abhat (1983)

La figure 1.2 montre que les MCPs sont principalement divisés en deux catégories : les matériaux organiques qui sont composés principalement d'acides gras et de paraffines et les matériaux inorganiques composés principalement d'hydrates de sel. Chaque groupe possède ses propres intervalles de température de fusion et de chaleur latente.

Au regard des nombreuses catégories possibles pour choisir un matériau, Abhat (1983) donne les principaux critères suivants pour sélectionner un MCP pour le stockage de chaleur :

- Posséder un point de fusion dans l'intervalle de température de l'application désirée.
- Posséder une chaleur latente de fusion par unité de masse élevée, pour qu'une faible quantité de matériaux de stockage puisse stocker une quantité d'énergie donnée.
- Avoir une chaleur spécifique élevée pour profiter des effets additionnels du stockage par chaleur sensible.
- Avoir une conductivité thermique élevée, pour que les gradients de température de stockage et de déstockage soient faibles.
- Avoir un changement de volume faible durant la transition de phase, pour pouvoir utiliser de simples contenants.

- Présenter peu ou pas d'effets de surfusion.
- Être chimiquement stable.
- Ne pas contenir d'éléments toxiques, inflammables ou explosifs.
- Être disponible en grandes quantités et à bas prix.

Dans le cadre de ce projet, les matériaux à caractériser visent à être intégrés dans l'enveloppe du bâtiment. Selon la norme Standard 55a-1995 de l'ASHRAE (1995), la zone de confort thermique dans les bâtiments est comprise entre 20 et 26°C. Il conviendra donc de choisir un échantillon de matériaux ayant un point de fusion proche de cet intervalle tout en respectant au mieux les critères donnés précédemment.

1.3.2 Matériaux inorganiques et organiques

Dès les premières études sur les matériaux, les travaux de Naumann et Emons (1989) et de Peippo *et al.* (1991) ont montré que les MCPs inorganiques, composés principalement des hydrates de sel, possèdent l'avantage d'avoir une conductivité thermique élevée, d'environ $0,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et une forte densité de stockage d'énergie d'environ 240 kJ/kg. Ils sont aussi facilement disponibles et à bas prix.

Du fait de ces avantages, Baetens, Jelle et Gustaven (2010) précisent que jusqu'à récemment, la recherche concernait principalement les composés inorganiques. Cependant; ils ne peuvent pas être insérés directement dans les matériaux de construction du fait de leur corrosivité. La question principale réside donc dans le contenant approprié au matériau pour limiter les dégradations à long terme dues au nombre de cycles importants.

Parmi les inconvénients majeurs des matériaux inorganiques, Kenisarin et Mahkamov (2007) constatent que les matériaux inorganiques présentent l'inconvénient d'être sujet à la surfusion. Pasupathy, Velraj et Seeniraj (2008) montrent qu'un des effets néfastes de la surfusion est qu'elle entraîne des complications au niveau du mélange des composants chimiques du matériau. Les phases ne sont pas homogènes, ce qui crée un phénomène de

ségrégation. La solidification ne s'effectue pas proprement car les composants chimiques de certains MCPs se séparent et se stratifient à l'état liquide. La figure 1.3 tirée d'une publication de Joulin *et al.* (2011) met en évidence ce phénomène de ségrégation.

Selon Melhing et Cabeza (2008), le phénomène de ségrégation peut être limité en ajoutant des agents de gélification ou épaississants. Les agents de gélification sont des matériaux réticulés, par exemple des polymères, qui créent un réseau tridimensionnel liant les composés chimiques du matériau. Les agents épaississants augmentent la viscosité et permettent une meilleure liaison des molécules entre elles. Le phénomène de surfusion peut, quant à lui, être limité en insérant des agents de nucléation. Ces agents modifient le comportement autour du point de fusion tout en respectant les propriétés du MCP à la température de fusion pour favoriser l'absorption ou la restitution de chaleur. Pasupathy, Velraj et Seeniraj (2008) indiquent que même si la recherche a permis des progrès, des obstacles persistent pour permettre le développement de systèmes de stockage fiables et pratiques utilisant les hydrates de sel ou autres composés inorganiques.

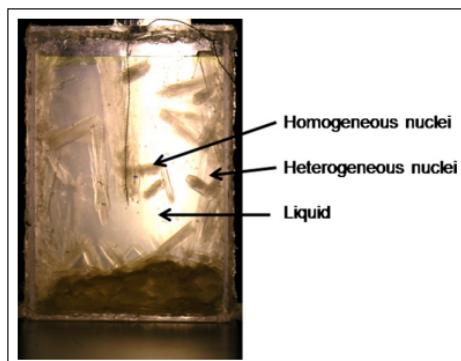


Figure 1.3 Solidification, visualisation d'une phase hétérogène
Tirée de Joulin *et al.* (2011)

Du fait de ces inconvénients, des travaux ont été menés en parallèle sur les matériaux organiques. Dans leur revue, Sharma *et al.* (2009) détaillent que les composés organiques sont chimiquement stables, non corrosifs, non toxiques, ne souffrent pas de surfusion ou de ségrégation et possèdent une chaleur latente de fusion élevée. Les paraffines commerciales,

chaines carbonées de la forme $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, sont peu couteuses et possèdent une densité de stockage thermique convenable, entre 120 kJ/kg et 210 kJ/kg.

Cependant, dans les années 1990, Hasnain (1998) montre que les paraffines présentent une importante variation de volume lors du changement de phase. Plus tard, Khudhair et Farid (2004) montrent que les paraffines possèdent une faible conductivité thermique, d'environ $0,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, ce qui limite leurs applications.

Ainsi, la majeure partie des travaux concernant les composés organiques visent à améliorer les techniques de transfert de chaleur. Pour ce faire, Hafner et Schwarzer (1999) insèrent les MCPs dans une structure matricielle de composants métalliques pour augmenter la surface d'échange et Fukai *et al.* (2000) et Fukai *et al.* (2003) ajoutent des fibres de graphite dans la composition du matériau. Agyenim, Eames et Smyth (2009) montrent l'intérêt d'insérer des fragments de matériaux métalliques très fins afin d'augmenter la conductivité thermique. Pour surmonter le problème de variation de volume lors du changement de phase, des contenants plastiques de différentes géométries sont utilisés. Cependant, la complexité de ces techniques demeure un frein pour une utilisation répandue des paraffines dans le bâtiment selon la publication récente de Baetens, Jelle et Gustaven (2010).

Abhat *et al.* (1981) ont étudié en profondeur les composés organiques non-paraffines adaptés au stockage de l'énergie. Les composés organiques non-paraffines concernent une large sélection de matériaux comme les acides gras, alcool, esters et glycols. Hasnain (1998) précise que ces matériaux ont d'excellentes propriétés de fusion et de solidification, mais qu'ils sont environ trois fois plus chers que les paraffines, ce qui limite leur utilisation. L'enjeu actuel se situe donc dans l'évaluation du gain par chaleur latente des paraffines. Il s'agit d'évaluer leur viabilité via leurs performances pour parvenir à des systèmes efficaces de stockage d'énergie thermique.

1.3.3 Conditionnement des matériaux

Les panneaux muraux sont largement utilisés dans le bâtiment et peu coûteux, ce qui leur confère une disposition adéquate pour y intégrer des MCPs. La méthode la plus simple consiste à imprégner directement le MCP dans du plâtre, béton ou autres matériaux poreux pour former une enveloppe qui contient un mélange de matériaux.

Dans les années 1990, Hawes, Feldman et Banu (1993) ont effectué des travaux sur des panneaux muraux intégrant différentes combinaisons de MCPs (stéarate de butyle, dodécanol, propyl palmitate et acides gras). Les panneaux furent immergés dans un liquide de MCPs pendant plusieurs minutes pour permettre l'absorption d'un pourcentage déterminé de MCPs. La recherche a conclu que les panneaux imbibés étaient comparables à des panneaux standards en termes de durabilité, de résistance et de stabilité. Cette expérience a montré que les panneaux imbibés de MCPs sont capables de stocker jusqu'à 12 fois la quantité de chaleur d'un panneau standard.

Stovall et Tomlinson (1992) et Salyer et Sircar (1990) ont concentré leurs travaux sur le gain d'énergie possible par l'utilisation de panneaux imbibés de MCPs pour l'enveloppe d'un bâtiment. Les résultats montrent qu'un mur contenant de 20 à 22 % de MCPs permet de réduire la consommation d'énergie de 30 % pour le chauffage et la climatisation des locaux. Plus tard, Nepper (2000) a examiné le comportement dynamique de panneaux muraux imprégnés d'acides gras et de paraffines. Les températures de fusion ont été ajustées en fonction du mélange intégré au panneau. Trois paramètres importants qui influencent les quantités d'énergie absorbée ou restituée ont été décelés : la température de fusion du MCP, le domaine de température où le changement de phase apparaît et la chaleur latente par unité de surface du panneau. La présente étude visera donc à considérer ces paramètres afin d'établir leurs influences sur les performances d'un matériau contenant des MCPs.

Cependant, contrairement aux travaux de Hawes, Feldman et Banu (1993), d'importantes fuites ont été constatées avec l'imprégnation directe, en particulier dans les travaux de Xiao,

Feng et Kong (2002). De plus, Cabeza *et al.* (2007) rapportent que le MCP peut entrer en interaction avec le contenant poreux et détériorer les propriétés mécaniques de l'enveloppe. Certains chercheurs se tournent donc vers l'étude des propriétés mécaniques de matériaux de construction intégrant des MCPs. Très tôt dans l'investigation des MCPs, Feldman *et al.* (1984) avait concentré leurs travaux sur l'étude de la résistance à la compression de ciment intégrant des MCPs. L'influence de la température sur les propriétés mécaniques a montré qu'il est préférable de renforcer les propriétés mécaniques, par exemple à l'aide de fibres de verre.

La résistance aux contraintes mécaniques est fortement dépendante des problèmes de fuites et de corrosivité. Il apparaît donc nécessaire de conditionner le MCP.

Selon Khudair et Farid (2004), il existe deux modes de conditionnement : la macro-encapsulation et la micro-encapsulation. La méthode la plus simple est la macro-encapsulation qui consiste à inclure le MCP dans un contenant comme des tubes, des pochettes ou des sphères. La figure 1.4 donne des exemples de MCPs macro-encapsulés. Par exemple, Hammou et Lacroix (2006) ont travaillé sur un mur contenant des sphères de MCPs (acide caprique et n-octadécane). Une simulation a été effectuée pour une pièce de $5 \text{ m} \times 5 \text{ m} \times 3 \text{ m}$ avec un mur d'épaisseur 0,192 m. Les résultats ont montré que la consommation électrique peut être réduite de 32 %.



Figure 1.4 MCP macro-encapsulés : pochettes, sphères, tubes, plaquettes
Tirée de Raj et Velraj (2010)

La macro-encapsulation peut aussi être utilisée pour des applications privilégiant directement l'apport d'énergie solaire, comme par exemple avec le mur Trombe. Le mur Trombe est constitué d'un vitrage qui permet de créer un effet de serre et d'un système d'aération pour assurer la circulation de l'air (Zrikem et Bilgem, 1987). Zalewski *et al.* (2012) proposent d'utiliser les MCPs au sein d'un mur Trombe composite constitué de briques contenant des MCPs. L'avantage serait de pouvoir stocker l'énergie solaire afin de la restituer avec un décalage temporel.

L'autre méthode, la micro-encapsulation, consiste à contenir le MCP dans une microcapsule de polymère microscopique. Ces microcapsules forment une poudre que l'on peut inclure dans des matériaux de construction, comme montré sur la figure 1.5. Le diamètre moyen, l'épaisseur de capsule et le rapport massique de MCPs par rapport à la capsule sont les caractéristiques principales des capsules. Sarier et Onder (2007) ont étudié l'influence de la taille des capsules et leur degré d'homogénéité dans une poudre. Les résultats montrent que les capsules présentent les mêmes caractéristiques thermiques que le MCP à l'état brut et aucun problème de fuite ou de détérioration mécanique n'a été constaté.



Figure 1.5 Poudre de MCPs micro encapsulés
Tirée de Mehling et Cabeza (2008)

Cabeza et Castell (2011) présentent les deux avantages de la micro-encapsulation. Le transfert de chaleur est amélioré car la surface est grande par rapport au volume et la stabilité cyclique est augmentée car la distinction entre deux phases s'opère pour des distances

microscopiques. Bien qu'elles présentent des avantages, Yamagishi *et al.* (1996) ont cependant observé un phénomène de surfusion durant la solidification des microcapsules. Zhang *et al.* (2005) montrent qu'il est possible de limiter ce phénomène en insérant des agents de nucléation, comme le 1-tétradécanol ou le 1-pentadécanol.

Ces MCPs micro-encapsulés visent à être conditionnés pour former une plaque de matériaux composites constituée d'une mixture de MCPs et d'un matériau support. La figure 2.6 montre que ce type de plaque a une apparence homogène. Sari (2004) utilise le polyéthylène haute densité comme matériau support. Les résultats ont été très satisfaisants car aucune fuite n'a été constatée, tout comme dans les travaux Xiao, Feng et Kong (2002) qui ont utilisé un des autres matériaux les plus couramment utilisés : du styrène-butadiène-styrène. Zhang *et al.* (2006) rapportent que le MCP se mélange mieux avec le styrène-butadiène-styrène qu'avec le polyéthylène haute densité, mais que la rigidité est meilleure avec le polyéthylène haute densité.

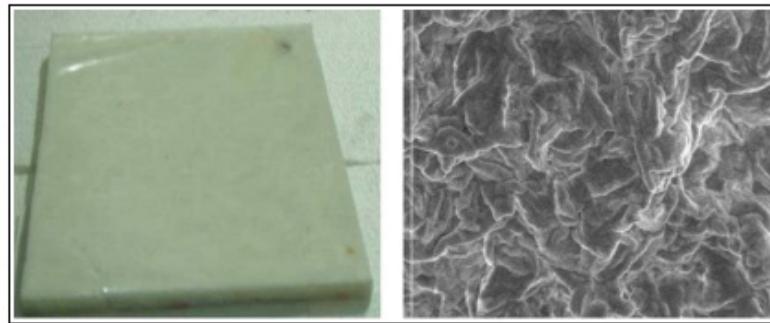


Figure 1.6 Plaque de matériaux composites aux échelles macro et micro
Tirée de Zhang *et al.* (2006)

La conductivité thermique de ces plaques composites n'est pas très élevée, ce qui est un problème pour les systèmes de stockage par chaleur latente. La recherche s'est donc intéressée à des matériaux additifs pour augmenter la conductivité thermique. Zhang *et al.* (2006) ont trouvé que le matériau le plus efficace est le graphite. La conductivité thermique a pu être augmentée de 50 %, soit de $0,150 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $0,229 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, par l'ajout de

graphite dans la mixture à hauteur de 10 % du poids total de la plaque. Cette conductivité demeure toutefois très limitée.

Ainsi, pour la plupart des applications liées à l'enveloppe du bâtiment, les MCPs sont micro-encapsulés. Néanmoins, Cabeza et Castell (2011) ont annoncé récemment que les applications utilisant des MCPs micro-encapsulés sont limitées par leurs coûts, la fabrication étant plus complexe avec cette technique.

Dans une publication récente, Kuznik, Virgone et Johannes (2011) ont étudié les performances de panneaux composites installés dans un bâtiment contrôlé sur une période d'un an. Les panneaux commerciaux Energain® de Dupont de Nemours Society™ sont constitués de 60% de paraffines micro encapsulées mêlées à un copolymère. En prenant comme référence un bâtiment sans MCP, les résultats ont montré que ces panneaux augmentent le confort thermique des occupants. Les fluctuations de température de la pièce doivent être proches du point de fusion du MCP pour garantir l'efficacité des panneaux. Les caractéristiques thermophysiques de ce panneau mural ont été étudiées à l'aide de la méthode DSC dans deux autres publications de Kuznik, Virgone et Noel (2008) et Kuznik et Virgone (2009). Ces caractéristiques thermophysiques établies par la méthode DSC seront utilisées dans la présente étude afin de comparer les résultats en fonction de la méthode de caractérisation.

En somme, des années de recherche ont permis de mettre au point des techniques performantes pour conditionner les MCPs. La micro-encapsulation semble être la technique la plus aboutie pour permettre l'intégration des MCPs au sein de l'enveloppe du bâtiment. Après avoir constaté l'évolution concernant les matériaux, la suite de cette revue de la littérature s'intéresse aux méthodes de caractérisation de ces matériaux.

1.4 Techniques de mesure

Au regard des problèmes énoncés précédemment, il apparaît important de pouvoir mesurer avec précision les propriétés d'un MCP. Dans une publication, Arkar et Medved (2005) constatent qu'une parfaite connaissance des propriétés thermiques d'un MCP et de la manière de le mesurer est primordiale pour analyser correctement un système de stockage par chaleur latente. Leur comparaison entre une étude expérimentale et une étude numérique permet de mettre en avant l'influence des propriétés thermophysiques sur les prédictions d'un système contenant des sphères de MCPs, en particulier en phase de refroidissement.

1.4.1 Analyse calorimétrique différentielle

La technique la plus courante pour étudier le changement de phase est l'analyse calorimétrique différentielle ou DSC (« *Differential Scanning Calorimetry* »). Baetens, Jelle et Gustaven (2010) rappellent que le DSC est un instrument qui mesure les capacités calorifiques de petits échantillons de matériaux, dont le diamètre est couramment de 6,3 mm et la longueur de 6,3 mm. L'analyse par DSC donne les courbes de solidification et de fusion et la quantité de chaleur latente emmagasinée. Le principe du test est de garder une température d'équilibre entre l'échantillon testé et un matériau de référence, le plus souvent un métal certifié, et de chauffer ou refroidir à un taux constant. L'excès de chaleur absorbée ou émise est alors enregistré en fonction du temps et intégré pour déterminer les quantités de chaleur totales échangées.

Rudd (1993), a comparé les résultats de tests à grande échelle et à petite échelle par la méthode DSC pour un même MCP. Le test à grande échelle a consisté à inclure des panneaux muraux chargés à 25 % de leur masse en MCPs. L'intention de l'auteur était de valider la méthode DSC comme standard de mesure pour les propriétés thermophysiques des MCPs. Les résultats des tests de Rudd (1993) entre le test DSC et le test à grande échelle diffèrent de seulement 8,7 % mais le test DSC sous-estime les performances en comparaison avec un test à grande échelle. L'auteur conclue que la méthode DSC est utile pour prédire les

performances d'un MCP, principalement quand le produit est encore en développement. Une fois à maturité, les tests à grande échelle offrent une meilleure prédition puisqu'il caractérise les propriétés effectives du matériau, à savoir le MCP et son conditionnement.

La réponse au test DSC de plusieurs échantillons de masses différentes a été étudiée par l'Agence Internationale de l'Énergie (2005), comme donné par la figure 1.7. Les résultats montrés sur cette figure 1.7 indiquent que l'évolution de chaleur spécifique selon la température dépend de la masse de l'échantillon et du taux d'évolution de la température utilisé pour la caractérisation. Cette méthode présente donc des limites puisque les résultats sur les propriétés thermophysiques dépendent principalement de la procédure utilisée.

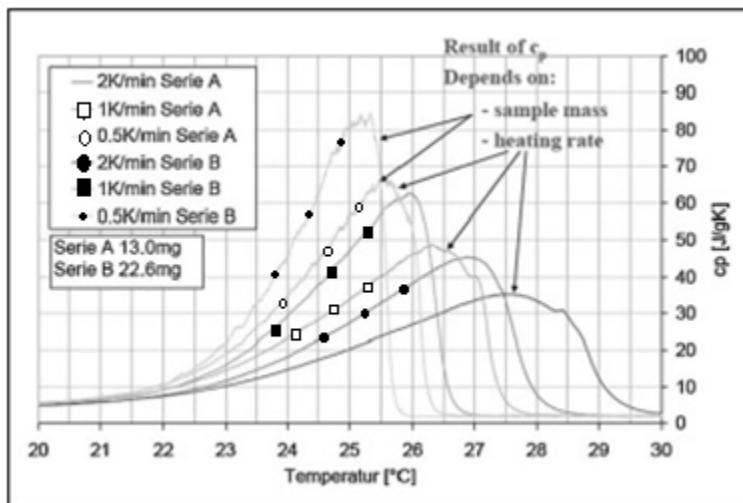


Figure 1.7 Influence de la méthode de caractérisation sur les propriétés thermophysiques
Tirée de l'Agence Internationale de l'Énergie (2005)

1.4.2 T-history method

La *T-history method* est une autre méthode de mesure qui apparaît à la fin des années 1990. Cette méthode permet de tester de grands échantillons, de déterminer les conductivités thermiques et de tester plusieurs échantillons en même temps.

Yinping et Yi (1999) proposent cette méthode pour répondre aux limites de la méthode DSC. Ils précisent que la méthode DSC n'analyse que de faibles quantités (1-10 mg), alors que le comportement d'un MCP dépend de sa quantité. Aussi, le dispositif est complexe et coûteux et il n'est pas possible de constater visuellement le phénomène de changement de phase. Leur solution est relativement simple. La température de l'échantillon est mesurée avec un thermocouple situé dans le centre d'un tube vertical contenant le MCP, et comparée avec l'eau pure ou l'air atmosphérique pour référence. Le test commence à l'état liquide. Les tubes sont ensuite soumis à une baisse subite et contrôlée de la température. La chaleur latente et les capacités calorifiques des différentes phases sont obtenues en calculant les aires entre les courbes de température de l'échantillon et de l'élément de référence, comme montré sur la figure 2.8. La conductivité thermique est déduite par la méthode inverse lors de la solidification.

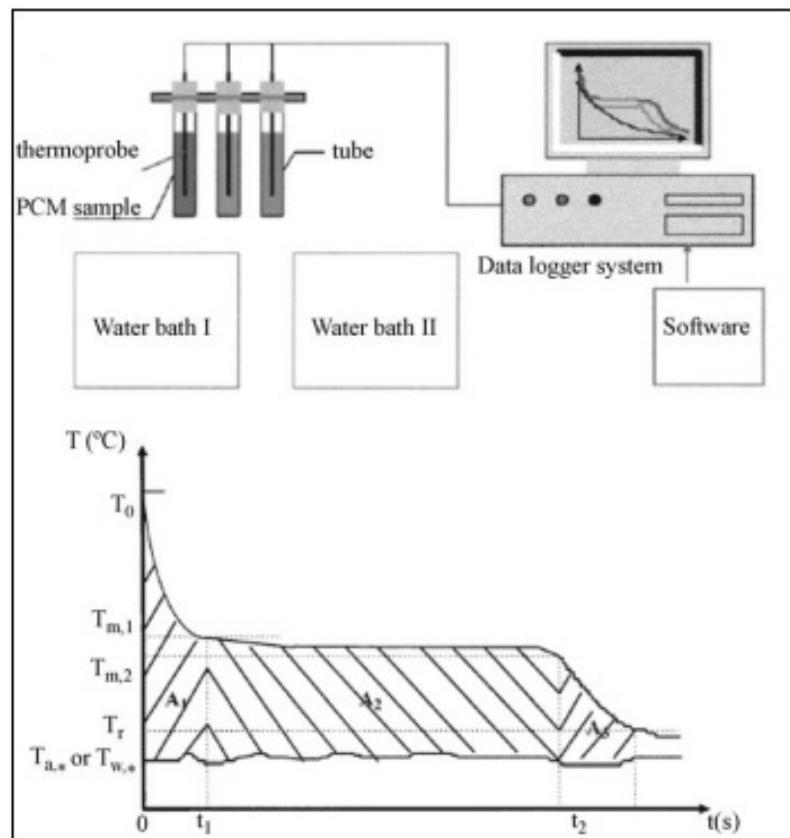


Figure 1.8 T-history method
Tirée de Yinping et Yi (1999)

La *T-history method* a été améliorée par Marin *et al.* (2003) pour déterminer les capacités calorifiques en fonction de la température. Les disparités de flux de chaleur constatées à la surface des tubes peuvent être atténuées en adoptant la méthode de Peck *et al.* (2006), qui conseillent de placer les tubes horizontalement.

1.4.3 Plaques chaudes gardées

La méthode DSC et la *T-history method* sont utilisées pour tester les MCPs non conditionnés. La configuration avec plaques chaudes gardées est une autre méthode qui permet de tester des matériaux conditionnés. Cette méthode s'adapte donc particulièrement pour les panneaux muraux.

Darkwa et Kim (2005) utilisent cette méthode pour évaluer les performances de stockage de deux panneaux de 60 mm × 60 mm × 12,5 mm intégrant des MCPs. Une parfaite isolation entoure le dispositif montré sur la figure 1.9, qui comprend une source froide, une source chaude, des fluxmètres et l'échantillon à étudier. L'intégration des flux de chaleur durant le phénomène de changement de phase permet de déterminer les performances du panneau mural. Les résultats ont permis de valider l'utilisation d'un tel système.

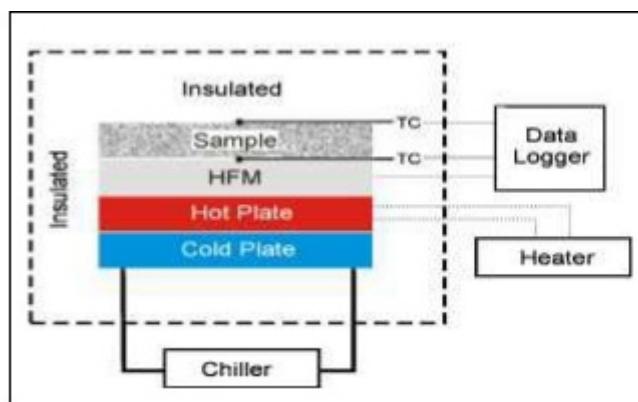


Figure 1.9 Méthode par plaques chaudes gardées
Tirée de Darkwa et Kim (2005)

D'autres auteurs comme Schossig *et al.* (2005) ont aussi utilisé un dispositif avec plaques chaudes gardées pour caractériser des échantillons de grandes dimensions. Dans leur dispositif, deux plaques contrôlées en température sont disposées de chaque côté d'un échantillon de 50 cm x 50 cm. La méthode des flux de chaleur est employée pour caractériser l'échantillon. Les auteurs montrent que le MCP permet de garder une température de confort 6h de plus qu'avec le matériau de référence.

Une méthode similaire est présentée par Younsi *et al.* (2011) dans un article récent. Des travaux expérimentaux ont été menés dans le but de caractériser le comportement dynamique d'une brique de MCP de dimensions 210 mm × 140 mm × 25 mm. Le dispositif permet les mesures simultanées des flux de chaleur et des températures d'un échantillon contenu entre deux plaques échangeuses contrôlées en température. Les conductivités thermiques, les capacités calorifiques à l'état solide et à l'état liquide, les températures de fusion ou de solidification et la chaleur latente sont mesurées. Les résultats ont prouvé l'efficacité d'un tel dispositif, fiable et peu coûteux.

Dernièrement, Hasse *et al.* (2011), ont utilisé cette technique pour caractériser des échantillons de panneaux muraux. Une plaque échangeuse permet d'imposer des variations cycliques de température selon une séquence particulière pour trois échantillons de 150 mm × 150 mm × 20 mm (MCP, air et eau) comme montré dans la figure 1.10. Le MCP étudié est une paraffine commerciale. L'avantage de ce dispositif est qu'il permet de tester un MCP conditionné dans un panneau nid d'abeille en aluminium et les résultats peuvent être comparés entre le MCP, l'air et l'eau. Les flux de chaleur et les températures sont mesurés de chaque côté pour étudier la réponse thermique des échantillons. Les résultats montrent que la paraffine est capable de stocker près de trois fois plus d'énergie que l'eau. Le dispositif est présenté comme fiable et efficace.

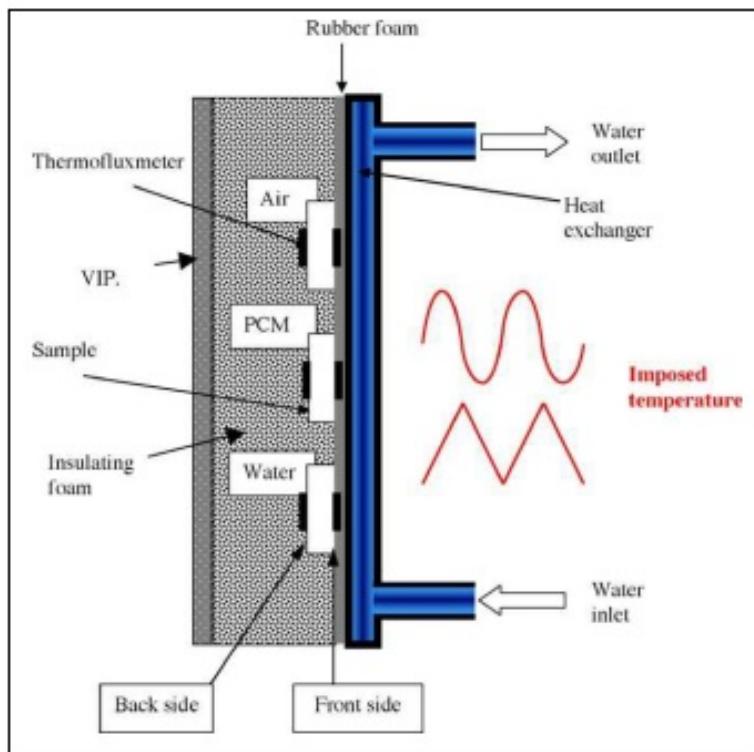


Figure 1.10 Méthode par plaques chaudes gardées pour plusieurs échantillons
Tirée de Hasse *et al.* (2011)

En conclusion, la méthode des plaques chaudes gardées apparaît comme la plus adaptée à notre étude grâce à sa capacité à tester différents types d'échantillons et de grandes dimensions comparativement à la méthode DSC couramment utilisée. Les travaux proposés dans ce projet de recherche se baseront sur cette méthode jugée efficace à partir des résultats de nombreuses études.

CHAPITRE 2

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL, MÉTHODES ET MATÉRIAUX

2.1 Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé au LGCgE (Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement) à l'Université d'Artois en France est basé sur la mesure des températures et des flux de chaleur échangés entre les deux faces de l'échantillon à caractériser (Younsi, 2011). Il s'apparente à la méthode avec plaques chaudes gardées présentée dans le chapitre précédent puisqu'il utilise deux plaques échangeuses contrôlées en température. La figure 2.1 présente un schéma du dispositif.

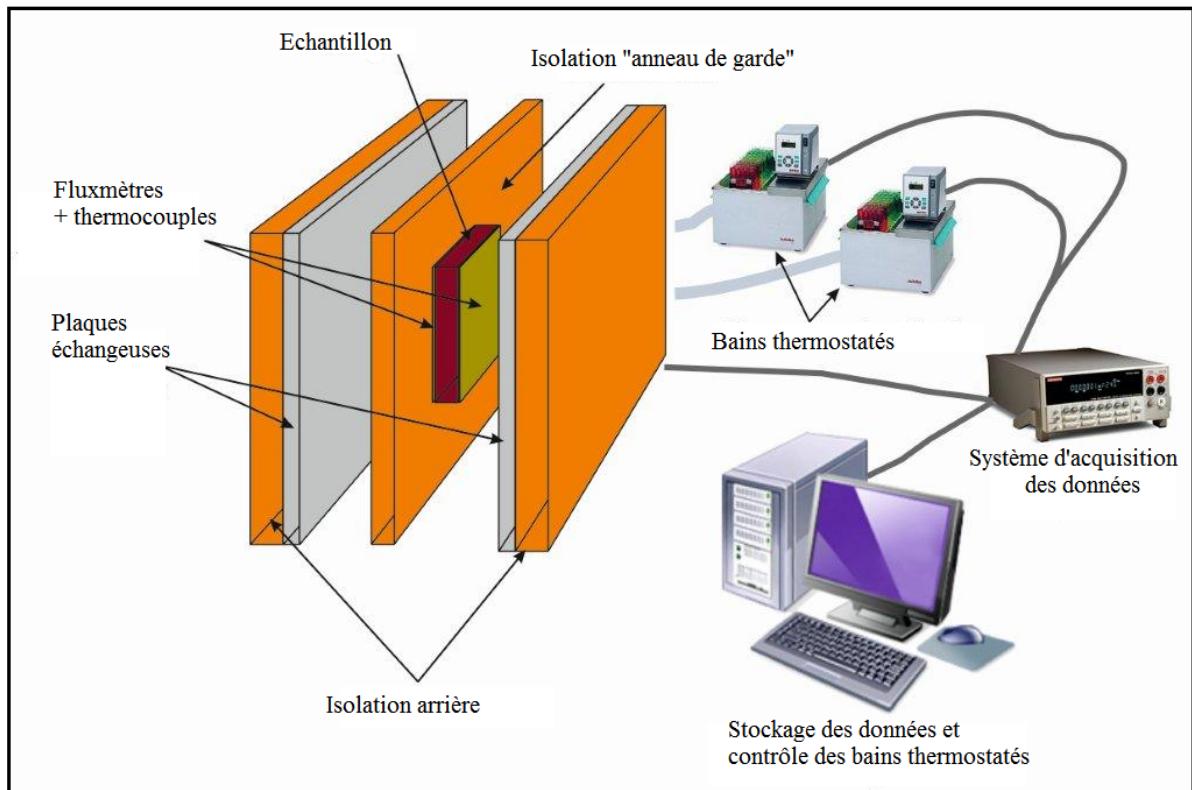


Figure 2.1 Dispositif expérimental utilisé au LGCgE
Tirée de Younsi *et al.* (2011)

L'utilisation de bains thermostatés permet d'imposer et de mesurer des variations de température entre les deux faces de l'échantillon selon une échelle de temps établie. Les bains thermostatés permettent une régulation de l'eau injectée dans les plaques échangeuses avec une précision de $\pm 0,3$ °C (modèle Julabo F34 HE). Chaque bain possède un volume de 25 litres et le domaine de température de travail est compris dans l'intervalle [-30:200 °C]. Les travaux présentés dans ce projet se situent dans l'intervalle [5:40 °C]. La limite inférieure de 5 °C est due au phénomène de condensation constaté sur les plaques pour des températures inférieures à 5 °C, ce qui peut perturber les échanges thermiques. Qui plus est, la plage de température de fusion visée oscille autour des températures dites de confort thermique, soit entre 20 °C et 25 °C. La puissance de chauffage des bains est de 2000 W et la puissance de refroidissement est de 500 W.

Les plaques échangeuses sont en aluminium et de dimensions 500 mm \times 500 mm \times 19 mm. Une épaisseur de 10 cm de polyuréthane assure l'isolation des plaques échangeuses. L'échantillon est isolé par de la laine de verre dans le but de former un « anneau de garde » isolant. Le système est maintenu par un vérin légèrement serré pour améliorer les contacts thermiques.

Concernant le système de mesure de flux, un fluxmètre est placé sur chaque face de l'échantillon. Les fluxmètres sont à gradient tangentiel et sont appelés TGFM (*Tangential gradients heat fluxmeters*). Ils ont été conçus et calibrés au LGCgE (Leclercq et Thery, 1983), (Lassue *et al.*, 1993). Leur épaisseur est de 0,2 mm et la surface est de 210 mm \times 140 mm. La calibration des fluxmètres est réalisée avec des résistances électriques planes de dimensions rigoureusement identiques aux capteurs. La sensibilité des fluxmètres est de $110 \mu\text{V}\cdot\text{W}^{-1}\cdot\text{m}^2$ et l'incertitude maximale sur la mesure est de 4 %.

La figure 2.2 présente un schéma qui décrit les flux aux abords de l'échantillon. La surface des échantillons de 211 mm \times 148 mm est légèrement supérieure à celle des fluxmètres.

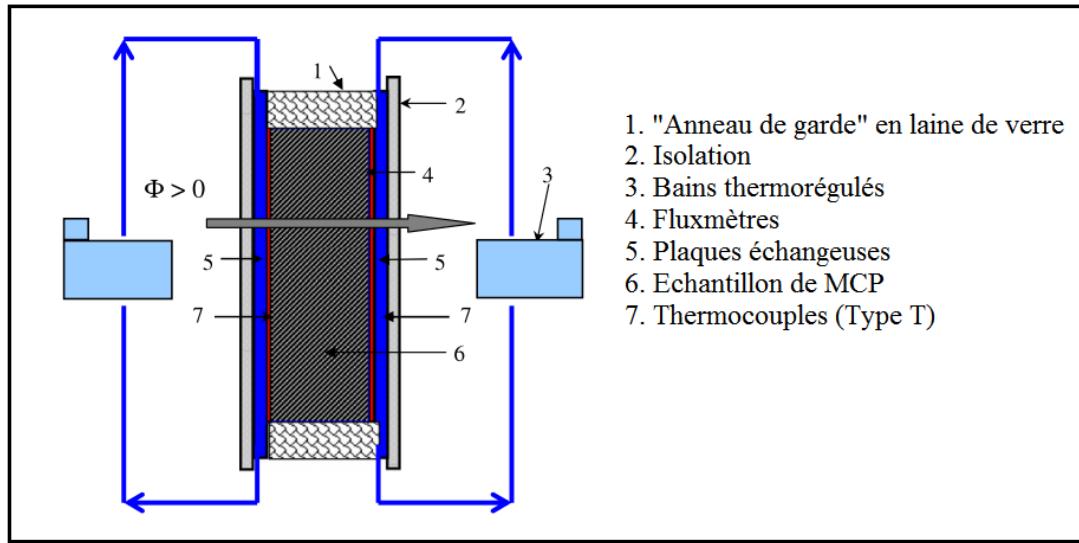


Figure 2.2 Schéma de l'analyse de l'échantillon par fluxmètre
 Tirée de Joulin *et al.* (2011)

Quatre thermocouples de type T de diamètre 0,1 mm sont utilisés pour mesurer la température de chaque face de l'échantillon et la température de chaque plaque échangeuse. Les thermocouples sont de type T (Cuivre/Constantan), le constantan étant un alliage de cuivre et de nickel. Avec une sensibilité de $40 \mu\text{V/K}$, leur gamme d'utilisation est comprise dans l'intervalle de température $[-200:350^\circ\text{C}]$. Une sonde de température (Pt100) sert à mesurer la température de référence. La température est estimée avec une précision de $\pm 0,3^\circ\text{C}$.

Les données sont recueillies toutes les 10 secondes par une centrale d'acquisition Keithley 2700 de National Instruments et sont traitées à l'aide de programmes développés sous le logiciel LabVIEW.

Le dispositif expérimental utilisé permet de déterminer les propriétés thermophysiques suivantes :

- Les conductivités thermiques apparentes $\lambda (\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ selon la phase solide ou liquide ;

- La chaleur spécifique c ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) du matériau à partir d'une élévation ou d'une diminution de la température et des flux de chaleur échangés ;
- La température au pic de fusion $T_{pic\ fusion}$ (K) et la température au pic de solidification $T_{pic\ solidification}$ (K) à partir des mesures de flux de chaleur et des températures. Notons que les résultats des températures sont présentés en degrés Celsius ($^{\circ}\text{C}$) dans ce projet pour faciliter la comparaison avec les températures de l'air ambiant.

Le dispositif et les méthodes de calcul permettent également de déterminer la valeur de chaleur totale Q (J/kg) accumulée ou restituée selon un intervalle de température et d'en isoler la composante de chaleur latente par unité de masse L (J/kg) pour la fusion ou la solidification. La présentation des méthodes de calcul fait l'objet de la partie suivante.

2.2 Méthodes de calcul

La conductivité thermique λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) est déterminée en utilisant l'expression (2.1), avec $\Sigma\varphi$ (W/m^2) la somme des flux de chaleur, e (m) l'épaisseur de l'échantillon et ΔT (K) l'écart de température entre les deux faces de l'échantillon :

$$\lambda = \frac{e \Sigma \varphi}{2 \Delta T} \quad (2.1)$$

Pour déterminer la chaleur spécifique c ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), il faut dans un premier temps exprimer la chaleur totale Q (J/kg) à l'aide de l'expression (2.2), avec C_t ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) la capacité thermique, $\Delta\varphi$ (W/m^2) la différence de flux de chaleur entre les deux faces de l'échantillon, dt (s) la période d'acquisition et en considérant une température de départ $T_{initiale}$ et une température finale, T_{finale} :

$$Q = \int_{t_{initiale}}^{t_{finale}} \Delta\varphi dt = C_t (T_{finale} - T_{initiale}) \quad (2.2)$$

Ensuite, l'expression (2.3) est utilisée pour déduire la chaleur spécifique c ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), avec ρ (kg/m^3) la densité de l'échantillon, e (m) l'épaisseur et C_t la capacité thermique ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) :

$$C = \frac{C_t}{\rho e} \quad (2.3)$$

Cette capacité thermique (et la chaleur spécifique) est supposée constante sur l'intervalle de température $T_{\text{initiale}} - T_{\text{finale}}$.

La chaleur totale Q (J/kg) est donnée selon l'expression (2.4) et représente la quantité totale d'énergie stockée ou restituée par kilogramme selon un intervalle de température, avec $\Delta\varphi$ (W/m^2) la somme des flux de chaleur, ρ (kg/m^3) la densité de l'échantillon, e (m) son épaisseur et dt (s) la période d'acquisition:

$$Q = \frac{1}{\rho e} \int_{t_{\text{initiale}}}^{t_{\text{finale}}} \Delta\varphi dt \quad (2.4)$$

À partir de l'expression (2.5), il est possible de déterminer la chaleur latente L (J/kg) de fusion ou de solidification. Il s'agit de séparer la composante chaleur sensible Q_{sensible} (J/kg) de la composante chaleur latente L (J/kg), comme présenté à l'aide de l'expression (1.2) dans la revue de la littérature. Pour ce faire, il faut dans un premier temps exprimer la quantité de chaleur totale Q (J/kg) stockée ou déstockée à partir de l'équation (2.4) et déduire la quantité de chaleur sensible en utilisant l'expression (2.5).

$$Q = Q_{\text{sensible}} + L = (c_{\text{solide}} \cdot \Delta T_1 + c_{\text{liquide}} \cdot \Delta T_2) + L \quad (2.5)$$

Dans l'expression (2.5), c_{solide} ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) est la chaleur spécifique moyenne du matériau à l'état solide et c_{liquide} ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) est la chaleur spécifique moyenne du matériau à l'état liquide.

En phase de chauffe, ΔT_1 (K) est la différence de température entre la température de fusion T_{fusion} et la température initiale de l'essai $T_{initiale}$ et ΔT_2 (K) est la différence de température entre la température finale de l'essai T_{finale} et la température de fusion T_{fusion} .

En phase de refroidissement, ΔT_1 (K) est la différence de température entre la température finale de l'essai T_{finale} et la température de solidification T_{fusion} et ΔT_2 (K) est la différence de température entre la température initiale de l'essai $T_{initiale}$ et la température de solidification $T_{solidification}$. Notons que pour pouvoir correctement exploiter l'expression (2.5), les températures $T_{initiale}$ et T_{fusion} doivent être suffisamment éloignées des températures T_{fusion} et $T_{solidification}$ pour permettre d'évaluer correctement la composante de chaleur latente L .

Après avoir abordé la théorie concernant les méthodes de détermination des propriétés thermophysiques d'un matériau à changement de phase, la partie suivante décrit les matériaux utilisés pour la caractérisation dans le cadre de ce projet de recherche.

2.3 Matériaux étudiés

Le matériau sélectionné pour ce projet est à l'image des avancées techniques énoncées dans la revue de la littérature. Il s'agit d'un matériau composite composé de 60 % de MCP, une paraffine micro-encapsulée dans une structure polymérique. La structure polymérique est un copolymère polyoléfine. La mixture paraffine/copolymère qui s'apparente à un gel est conditionnée entre deux feuilles d'aluminium pour éviter les problèmes de fuite et faciliter l'installation dans tout type de bâtiment afin d'en augmenter l'inertie thermique.

Ce MCP composite nommé Energain® a été développé par le manufacturier chimiste DuPont de Nemours Society™ (DuPont, 2011). La figure 2.3 donne un aperçu du produit. L'Annexe II p.79 et l'Annexe III p.81 présentent les fiches techniques complètes du matériau disponibles selon DuPont (2007) et DuPont (2011).

Selon le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment en France (CSTB, 2009), le MCP composite Energain® est composé d'une paraffine commerciale nommée Rubitherm® RT21 et fournie par la société allemande Rubitherm GmbH (Rubitherm GmbH, 2009). L'Annexe IV p.83 présente les données techniques de la paraffine RT21. La température de fusion de la paraffine qui compose le matériau est égale à 21,7 °C, soit une température comprise dans la zone de confort thermique [20:26 °C] établie par l'ASHRAE Standard 55a-1995 (ASHRAE, 1995).

N'étant pas un corps pur, il s'agira de déterminer si le comportement thermique de ce MCP composite est soumis aux problèmes de restitution de chaleur énoncés dans la littérature (hystérésis), d'autant plus que dans leur revue générale Cabeza et Castell (2011) mettent en avant les problèmes de transfert de chaleur que peuvent rencontrés les MCP composites.



Figure 2.3 Plaques Energain® et aperçu du dispositif

Les informations techniques publiées par le manufacturier présentent d'embrée des différences qui pourraient traduire le comportement complexe des MCPs composites. Le document technique de DuPont (2007) est toujours disponible sur le site internet français de DuPont de Nemours Society™ et indique une valeur de chaleur totale de 170 kJ/kg avec une chaleur latente de 70 kJ/kg pour l'intervalle de température [14:30 °C]. Cependant, en

décembre 2011, un nouveau document de DuPont (2011) est paru sur le site internet britannique de DuPont de Nemours SocietyTM. Ce dernier document indique une chaleur totale de 140 kJ/kg pour un intervalle de température de [0:30°C], soit un intervalle supérieur au précédent mais avec une quantité de chaleur totale inférieure (la chaleur latente est restée identique).

Si l'on considère qu'il s'agit du même matériau pour les deux publications, cette constatation indiquerait que la mesure avec précision des propriétés thermophysiques d'un matériau peut s'avérer difficile. Ces données confirment l'affirmation de Tyagi et Buddhi (2007) sur l'éventuelle inexactitude ou surévaluation des performances des matériaux par les fournisseurs. D'autre part, aucune information sur la chaleur spécifique de la paraffine RT21 et du matériau Energain[®] n'est disponible. Ceci pourrait présenter une limite pour la validation de modèles de simulations numériques et rend pertinent l'étude approfondie des propriétés thermophysiques de ce matériau dans la présente étude.

Les dimensions de l'échantillon de MCP composite testé sont similaires à celles des fluxmètres, à savoir 211 mm × 148 mm × 5,26 mm. La masse de l'échantillon a été déterminée en laboratoire à une valeur égale à 164,5 g, ce qui donne une densité de 1001,5 kg/m³. Pour limiter les effets de bords, deux configurations ont été testées : une avec le ruban adhésif en aluminium placé sur l'épaisseur, telle que fournie par le manufacturier (ci-après nommée Energain[®]), et une configuration sans le ruban (Energain[®] modifié). Notons que l'épaisseur faible de l'échantillon augmente les risques d'erreurs sur les mesures, ou sur les calculs qui en découlent.

2.4 Procédure de caractérisation

Les propriétés thermophysiques disponibles sur le matériau Energain[®] sont présentées dans le tableau 2.1. Ce tableau apporte des informations quant aux procédures de caractérisation utilisées par DuPont de Nemours SocietyTM. Il permet de formuler des recommandations pour les tests à effectuer.

La plupart des résultats du tableau 2.1 de la publication la plus récente de DuPont (2011) proviennent de méthodes de calorimétrie classique de type DSC (*Differential scanning calorimetry*). La méthode DSC emploie de très petites quantités de matériel qui peuvent ne pas être représentatives d'un comportement à grande échelle comme expliqué dans la littérature. En conséquence, il apparaît intéressant d'évaluer les propriétés thermophysiques de MCPs contenus dans un panneau mural à grande échelle et de comparer avec les données disponibles. Le dispositif utilisé dans ce projet de recherche présente aussi l'intérêt de pouvoir évaluer l'évolution de la chaleur spécifique du matériau selon la température, sachant que ces valeurs ne sont pas fournies par les fabricants.

Tableau 2.1 Propriétés du matériau utiles pour la procédure à suivre
Tiré de DuPont (2011)

THERMAL MASS PANEL			
Thermal properties	Test method		
Paraffin loading	Comparative test by DSC	%	60
Melt point (paraffin)	DSC method (1°C/min)	°C	21,7
Latent heat storage capacity (0°C - 30°C)	DSC method (1°C/min)	kJ/kg	>70
Total heat storage capacity (0°C to 30°C)	DSC method (1°C/min)	kJ/kg	~140
Physical properties			
Conductivity solid	BS EN 12667-2001	W/(m,K)	0,18
Conductivity liquid	BS EN 12667-2001	W/(m,K)	0,14
DURABILITY			
Predicted to be durable for the life-time of a building			
Chemically inert with most materials			
ALUMINIUM TAPE			
Descriptive properties	Unit	Value	
Thickness	µm	75	
Width	mm	50	

On constate que le manufacturier ne donne aucune information sur la durée de vie du matériau, si ce n'est qu'il est prévu pour une durée de vie semblable à celle d'un bâtiment. Aucune information n'est disponible concernant l'éventuelle dilatation de la paraffine micro-

encapsulée. Aussi, la méthode employée pour mesurer la valeur des conductivités thermiques est identique pour la phase solide et pour la phase liquide. On peut donc supposer qu'il n'y a pas de convection en phase liquide puisque la méthode utilisée est la même qu'en phase solide.

À l'aide des données du manufacturier, plusieurs considérations peuvent être faites sur la procédure de caractérisation à suivre. Deux paramètres importants sont à considérer lors de la caractérisation, à savoir l'intervalle de température et le taux de variation de la température. Il s'agira d'utiliser des valeurs similaires pour pouvoir comparer les données.

2.5 Incertitudes sur les mesures

La mesure sur les flux de chaleur est déterminée avec une incertitude relative de 4 % et la mesure des températures s'effectue avec une incertitude absolue de $\pm 0,3$ °C. En fonction des instruments de mesure, on peut considérer que la masse est déterminée avec une incertitude absolue de $\pm 2,0$ g et les mesures de longueur, largeur et épaisseur avec une incertitude absolue de $\pm 0,2$ mm. Ainsi, en considérant que la masse est de 164,5 g, l'incertitude relative sur la mesure de la masse est d'environ 1 %. En considérant que l'épaisseur est égale à 5,26 mm, l'incertitude relative sur la mesure de l'épaisseur est de 4 %, celle sur la longueur (211 mm) de 0,1 %, et celle sur la largeur (148 mm) de 0,1 %.

Au regard des données disponibles, l'approximation appropriée avec ce type de données est de faire la somme au carré des erreurs relatives. Il est possible d'utiliser l'équation (2.1) pour évaluer l'incertitude maximale sur la valeur de la conductivité thermique selon:

$$\frac{\sigma\lambda}{\lambda} = \sqrt{\left(\frac{\sigma\varphi_{Gauche}}{\varphi_{Gauche}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma\varphi_{Droite}}{\varphi_{Droite}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma e}{e}\right)^2 + \left(\frac{\sigma(\Delta T)}{\Delta T}\right)^2} \quad (2.6)$$

Ici, se pose le problème de l'évaluation de l'incertitude relative sur la différence de température puisqu'on ne dispose que d'une incertitude absolue ($\pm 0,3$ °C) sur la mesure de la température. L'incertitude absolue sur la différence température est calculée par :

$$\sigma(\Delta T) = \sqrt{\sigma T_{Droite}^2 + \sigma T_{Gauche}^2} \quad (2.7)$$

Comme il s'agit d'une incertitude absolue, l'incertitude relative s'obtient en divisant par la différence de température. Pour les essais en conductivité thermique, l'expérimentation se base sur un écart de température de 6 °C. Des essais complémentaires auront pour objectif d'étudier l'impact de la valeur absolue de l'écart à des fins de vérification.

L'incertitude relative sur la différence de température devient donc :

$$\frac{\sigma(\Delta T)}{\Delta T} = \frac{\sqrt{\sigma T_{Droite}^2 + \sigma T_{Gauche}^2}}{|T_{Droite} - T_{Gauche}|} = \frac{\sqrt{(0,3)^2 + (0,3)^2}}{6} = 0,07 \quad (2.8)$$

L'incertitude relative sur la différence de température peut ainsi être évaluée à 7 %. Il est important de préciser que l'analyse de l'incertitude se base ici sur le pire des cas, car on considère que l'incertitude sur la température n'est pas corrélée. Si l'incertitude absolue ($\pm 0,3$ °C) comprend une erreur systématique, elle sera la même pour les deux mesures et donc l'incertitude sur la différence sera plus faible.

En utilisant l'équation (2.6), on trouve une incertitude relative de 10 % pour la mesure de la conductivité thermique.

Selon l'équation (2.4), la quantité de chaleur totale Q s'évalue à partir des flux de chaleur, de la masse, de l'épaisseur, de la longueur, de la largeur et des températures. La même méthode est utilisée pour évaluer l'incertitude sur la quantité de chaleur totale. Pour l'incertitude relative sur la température, un écart de 16 °C a été considéré. Il s'agit de l'écart minimal

[14 ; 30 °C] indiqué dans les données du manufacturier (DuPont, 2007). Cet intervalle de température sera utilisé dans les expérimentations et c'est celui susceptible de donner la plus grande incertitude. L'incertitude relative sur l'écart de température est ainsi évaluée à 3 %, ce qui donne une incertitude de 8% sur la quantité de chaleur totale.

La même méthode est utilisée pour évaluer l'incertitude sur la chaleur spécifique c , qui se calcule selon les équations (2.2) et (2.3) à partir des incertitudes sur l'écart de température, sur la chaleur totale, sur la masse et les dimensions du matériau (longueur, largeur et épaisseur). On considère que l'écart de température à imposer pour les expérimentations sur la chaleur spécifique est égal à 8 °C, ce qui donne une incertitude sur l'écart de température de 5 % et une incertitude relative sur la chaleur spécifique de 10 %.

Pour la chaleur latente L , déterminé par l'équation (2.5), le calcul de l'incertitude relative fait intervenir les incertitudes sur l'écart de température, sur la chaleur spécifique et sur la chaleur totale. On considère que l'écart de température prend au minimum la valeur de 8 °C, soit la moitié de l'écart imposé par le manufacturier (Dupont, 2008). L'incertitude ainsi calculée sur l'écart de température est de 5 % et l'incertitude relative sur la chaleur latente s'évalue donc à 16 %. Cette valeur peut être considérée comme élevée. La méthode d'évaluation de la chaleur latente ainsi proposée dans ce mémoire fait effectivement intervenir de nombreuses évaluations antérieures. La valeur de l'incertitude relative est donc élevée puisqu'elle intervient en bout de chaîne des calculs d'incertitude.

Pour réduire les incertitudes calculées précédemment, il conviendrait d'utiliser un pilotage de température permettant de réduire l'incertitude de $\pm 0,3$ °C sur la température. Il serait aussi possible d'améliorer la précision des capteurs de flux thermiques en dessous de 4 % ou d'utiliser des systèmes de mesure de poids et de longueur plus précis. Enfin, la dernière possibilité serait d'évaluer l'influence du positionnement des sondes de températures. Les sondes pourraient être placées selon différentes configurations pour en évaluer les erreurs respectives. On pourrait penser à intégrer les sondes aux fluxmètres, à les positionner sur la surface des fluxmètres ou encore sur la surface de plaques échangeuses. Le présent projet

propose toutefois d'utiliser le dispositif expérimental et la méthodologie présentés pour caractériser un matériau dont les données du fabriquant présentent des incohérences. Les conclusions à tirer sur les résultats devront prendre en considération les incertitudes élaborées précédemment.

Après avoir abordé la méthodologie et les matériaux à étudiés, le prochain chapitre de ce mémoire présente les résultats des tests expérimentaux effectués en laboratoire. Les résultats sont comparés aux données de DuPont (2007), DuPont (2011) et aux données des publications parues dans la littérature de Kuznik, Virgone et Noel (2008), Kuznik et Virgone (2009).

CHAPITRE 3

EXPERIMENTATIONS SELON LA PHASE SOLIDE OU LIQUIDE

3.1 Résultats

Cette partie présente les résultats des mesures de conductivité thermique et de chaleur spécifique du matériau selon l'état solide ou liquide.

Pour mesurer la conductivité thermique, les bains sont ajustés pour avoir une différence de température entre la plaque échangeuse droite et la plaque échangeuse gauche. Selon la phase étudiée (solide ou liquide), les tests sont effectués pour des températures inférieures ou supérieures à la température de fusion de la paraffine égale à 21,7 °C (DuPont, 2011). La chaleur spécifique est déterminée en imposant une variation de température similaire pour les deux plaques et en calculant la chaleur accumulée (ou restituée) à partir des mesures des flux de chaleur et des températures.

Pour les tests sur la conductivité thermique qui consistent à imposer un écart de température entre les deux plaques, l'influence de la température moyenne de l'écart et de la valeur absolue de l'écart a été étudiée. Une méthode différente pourrait être utilisée, basé sur des méthodes thermiques usuelles pour des matériaux homogènes. Il serait possible d'avoir une condition adiabatique d'un côté de l'échantillon, d'imposer un flux de l'autre (ou une température) et d'étudier la progression de la température de la paroi adiabatique dans le temps. On pourrait ainsi estimer une conductivité effective du matériau. La présente étude propose de se baser plutôt sur l'écart de température imposé entre les faces de l'échantillon et sur la mesure des flux.

La figure 3.1 illustre un des essais en conductivité thermique pour la phase liquide avec différentes températures moyennes de l'écart imposé. Dans cette figure, on note qu'une différence de température de 6 °C est imposée entre les deux plaques. Pendant les premières sept heures de test, la température moyenne entre les deux plaques est de 25,8 °C. Pendant

les sept heures suivantes, la température moyenne entre les deux plaques est de 32,9 °C, tout en conservant l'écart de 6 °C. Le cycle est répété plusieurs fois. Pour cet essai, la conductivité thermique a été évaluée à $0,17 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour la phase liquide. Aucune influence n'a été constatée par rapport à la température moyenne de l'écart. D'autres essais ont permis de montrer qu'il n'y avait aucune influence de la valeur absolue de l'écart de températures entre les plaques. La même méthode a été utilisée pour évaluer la conductivité thermique pour la phase solide en utilisant l'intervalle de température [7 : 13 °C]. La valeur de la conductivité thermique en phase solide a été évaluée à $0,14 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

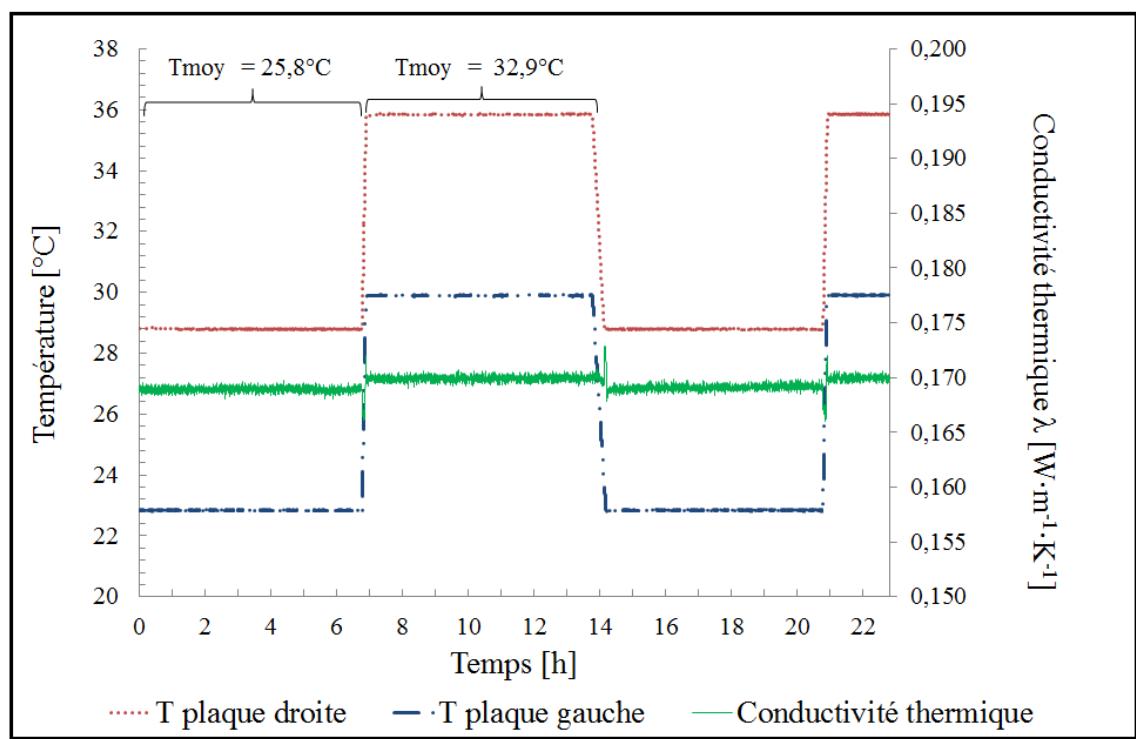


Figure 3.1 Exemple de test en conductivité thermique liquide pour Energain^(R)

Les essais sur la chaleur spécifique consistent à imposer une variation de température similaire pour les deux plaques et à évaluer la quantité de chaleur emmagasinée ou restituée. Pour chaque essai sur la chaleur spécifique, plusieurs cycles ont été effectués de manière à s'assurer de la répétabilité des résultats. Avant chaque chauffe ou avant chaque refroidissement des deux plaques, il est important de s'assurer de la stabilisation des flux de

chaleur qui doivent être nuls. À ce stade, le matériau n'échange plus avec l'environnement et la température est égale en tout point.

La figure 3.2 donne un exemple de tests sur la chaleur spécifique en phase liquide pour l'intervalle de température [34,4:42,4 °C]. Dans cette figure, les températures de la plaque droite et de la plaque gauche sont d'abord stabilisées à 42,4 °C pendant sept heures. Ensuite, la température des bains redescend à 34,4 °C à un taux de 0,2 °C/min. La température des plaques droite et gauche reste ensuite sept heures à 34,4 °C, puis le cycle est répété. Les fluxmètres permettent de déterminer les flux de chaleur pour les côtés droit et gauche. Selon la convention de signe présenté dans le chapitre précédent, les flux sont de signe positif ou négatif selon la phase de chauffe ou de refroidissement.

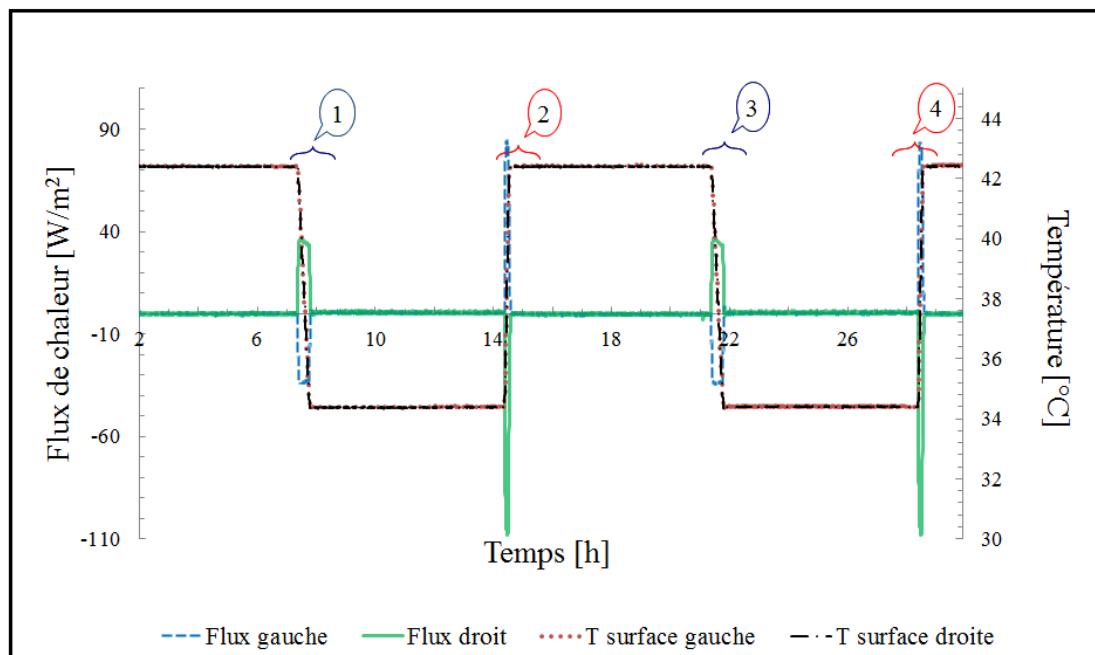


Figure 3.2 Exemple de test sur la chaleur spécifique en phase liquide pour Energain^(R)

En utilisant les équations du chapitre précédent, il est possible de calculer la chaleur spécifique en intégrant l'aire sous les courbes des flux de chaleur. Pour cet intervalle de température [34,4:42,4 °C], la chaleur spécifique a été évaluée à $2,3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Le tableau

3.1 indique les résultats pour chaque étape de cet exemple d'essai. Aucune influence n'a été constatée selon la phase de fusion ou de solidification.

Tableau 3.1 Exemple des résultats sur la chaleur spécifique pour Energain^(R)

Étape	1	2	3	4
$T_{initiale}$ [°C]	42,4	34,4	42,4	34,4
T_{finale} [°C]	34,4	42,4	34,4	42,4
c [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	2318	2315	2320	2319

Les tests sur la chaleur spécifique ont été effectués pour différents intervalles de température et pour différentes températures moyennes d'intervalle. Le bilan des résultats en conductivité thermique et en chaleur spécifique par phase pour les matériaux Energain® et Energain® modifié sont donnés dans le tableau 3.2. Les résultats complets des essais sont fournis en Annexe V p.85.

Tableau 3.2 Résultats selon la phase solide ou liquide

Matériaux testés	Energain®	Energain® modifié
λ_{solide} [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	0,14	0,15
$\lambda_{liquide}$ [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	0,17	0,13
c_{solide} [kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	4,5	3,9
Intervalle de température	[6,4:14,4 °C]	[6,4:14,4 °C]
$c_{liquide}$ [kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	2,3	2,2
Intervalle de température	[34,4:42,4 °C]	[26,4:34,4 °C]

Au regard des résultats présentés dans le tableau 3.2, la bande adhésive en aluminium placée sur l'épaisseur du matériau semble influencer le comportement thermique du matériau puisque les résultats divergent sur la conductivité thermique entre Energain® et Energain® modifié. Les différences entre les valeurs indiquent que le flux de chaleur pourrait ne pas être

unidirectionnel dans les deux cas. Il est possible que les feuilles d'aluminium qui laminent le panneau d'inertie thermique perturbent les flux. Cependant, il est impossible de tester les panneaux en retirant les surfaces en aluminium de plus grandes dimensions (211 mm × 148 mm). Les MCPs à l'état liquide sont susceptibles de provoquer des fuites comme expliqué dans la revue de la littérature de Cabeza *et al.* (2007).

Le fait de micro-encapsuler la paraffine dans une structure polymérique est d'ailleurs une solution pour limiter les fuites. Cette micro-encapsulation est invisible à l'œil nu. Le produit fini est une mixture qui s'apparente à un gel. Lors des essais pour Energain® modifié, le gel avait tendance à déborder d'environ 1 mm sur les faces latérales. Pour éviter ce phénomène, la pression sur l'échantillon doit être exercée avec justesse afin de maintenir l'échantillon sans faire déborder le gel ni perturber l'isolation.

Pour les tests sur la chaleur spécifique, la valeur de la chaleur spécifique à l'état solide est différente de celle à l'état liquide. La chaleur spécifique semble donc fortement modifiée par le phénomène de changement de phase. Cette différence constatée pourrait expliquer qu'aucune donnée concernant la chaleur spécifique n'est disponible de la part des manufacturiers. Les différences constatées font l'objet d'une discussion dans la partie suivante. La suite de l'étude propose en effet de comparer les données recueillies aux données disponibles dans la littérature et dans les publications du manufacturier.

3.2 Discussion

Dans cette partie, les résultats précédents sont présentés avec ceux des sources disponibles dans le tableau 3.3. Les données les plus récentes publiées par le manufacturier sont utilisées (DuPont, 2011) ainsi que deux publications sur la caractérisation du matériau composite Energain® de Kuznik, Virgone et Noel (2008), et Kuznik et Virgone (2009).

Au regard des résultats présentés dans le tableau 3.3, les valeurs du LGCgE, du manufacturier et de la littérature diffèrent. D'emblée, la valeur de la densité diffère fortement

entre les sources et la mesure en laboratoire. Ce résultat est important à considérer car les résultats des calculs expérimentaux et des évaluations numériques en dépendent. La valeur de 1001,5 kg/m³ mesurée en laboratoire a été considérée pour les calculs de la présente étude.

Tableau 3.3 Comparaison des résultats selon la phase liquide ou solide

Source	LGCgE	LGCgE	Kuznik, Virgone et Noel (2008)	Kuznik et Virgone (2009)	DuPont (2011)
Produit testé	Energain®	Energain® modifié	Energain®	Energain®	Energain®
ρ [kg/m ³]	1001,5	1001,5	1019,0	900,0	855,5
λ_{solide} [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	0,14	0,15	0,22	0,22	0,18
$\lambda_{liquide}$ [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	0,17	0,13	0,18	0,18	0,14
c_{solide} [kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹] Températures	4,5 [6,4:14,4 °C]	3,9 [6,4:14,4 °C]	4,0* [2:5 °C]	ND	ND
$c_{liquide}$ [kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹] Températures	2,3 [34,4:42,4 °C]	2,2 [26,4:34,4 °C]	4,0* T>32 °C	2,4 T>32 °C	ND

* évalué

Pour la conductivité thermique du produit Energain®, on observe globalement une inversion entre les valeurs du LGCgE et celles du manufacturier. Les valeurs de la littérature sont elles aussi différentes des deux précédentes. Cependant, en considérant l'incertitude de 10 % sur la mesure de la conductivité thermique, les valeurs coïncident avec les données de référence et montrent que la conductivité thermique du matériau est faible.

Les valeurs de chaleur spécifique diffèrent entre les publications des mêmes auteurs et aucune donnée n'est disponible de la part du constructeur. Ceci peut mettre en évidence les difficultés d'évaluation des propriétés. Avec un dispositif original différent des méthodes classiques de type DSC, les essais réalisés au LGCgE donnent une valeur de chaleur

spécifique liquide d'environ $2,3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, soit une valeur sensiblement égale à la valeur $2,4 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ donnée dans la publication la plus récente de Kuznik et Virgone (2009). Dans leur publication, aucune donnée n'est disponible concernant la valeur de la chaleur spécifique à l'état solide. Dans une publication antérieure, Kuznik, Virgone et Noel (2008) avait évalué la chaleur spécifique à environ $4,0 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour des températures inférieures à 5°C , ce qui est proche des valeurs trouvées au LGCgE ($4,5 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour Energain® et $3,9 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour Energain® modifié). Les différences constatées entre les valeurs de la littérature et le manque de données de la part du manufacturier peuvent traduire des difficultés pour évaluer le comportement thermique et caractériser les propriétés thermophysiques de ce type de matériau composite complexe.

Ainsi, après avoir étudié le matériau uniquement en phase solide ou liquide, la partie suivante traite de l'évolution des propriétés thermophysiques lorsque le phénomène de changement de phase apparaît. La suite des essais aborde la caractérisation des quantités de chaleur totale et latente pour un intervalle de température donné, la détermination des pics de fusion et de solidification et l'évolution de la chaleur spécifique lors d'un cycle de chauffe.

CHAPITRE 4

EXPERIMENTATIONS AVEC UN CHANGEMENT DE PHASE

4.1 Résultats

Dans cette partie, les essais ont été effectués pour examiner le comportement thermique du MCP composite durant le phénomène de changement de phase.

Un MCP composite étant un produit considéré comme une mixture composée du MCP et du matériau utilisé pour contenir ce MCP, il ne se comporte pas comme un corps pur idéal. Il apparait donc intéressant d'évaluer la complexité du phénomène de changement de phase pour ce type de matériau. Plus précisément, il s'agit de déterminer :

- La température au pic de fusion, $T_{pic\ fusion}$ (°C) ;
- La température au pic de solidification, $T_{pic\ solid.}$ (°C) ;
- La chaleur totale de fusion et de solidification, Q_{fusion} et $Q_{solid.}$ (J/kg) ;
- La chaleur latente de fusion et de solidification, L_{fusion} et $L_{solid.}$ (J/kg).

Comme pour les tests selon la phase solide ou liquide, deux configurations ont été testées : le MCP composite tel que fourni par le manufacturier (Energain®) et le MCP composite sans la bande d'aluminium (Energain® modifié).

Pour évaluer les quantités de chaleur totale et latente, les essais ont été effectués selon une évolution linéaire de la température pour passer de la phase solide à la phase liquide, et inversement. Après une stabilisation des flux de chaleur en imposant une température nettement inférieure à celle de la température de fusion de la paraffine égale à 21,7°C (DuPont, 2011), un taux de chauffe constant est imposé au matériau. Une fois la température maximale atteinte, la température est gardée constante jusqu'à la stabilisation des flux de chaleur pour s'assurer que le matériau n'échange plus avec son environnement. Le cycle est identique pour le refroidissement et la manipulation est répétée plusieurs fois.

Le taux d'évolution de la température utilisé pour les tests est de 0,2 K/min, soit un taux compris entre celui utilisé par le manufacturier égal à 1,0 K/min (DuPont, 2011) et celui de la littérature égal à 0,05 K/min (Kuznik et Virgone, 2009), qui utilisent tous deux la méthode DSC.

Le premier intervalle de température utilisé est l'intervalle [14:30 °C], soit un intervalle identique à celui de DuPont (2007). Le second intervalle de température est l'intervalle [5:35 °C], soit un intervalle proche de l'intervalle [1:34 °C] utilisé par Kuznik et Virgone (2009) et de l'intervalle [0:30 °C] utilisé par DuPont (2011). Le dispositif ne permet pas de descendre en dessous de 5 °C du fait du phénomène de condensation constaté sur les plaques échangeuses qui pourrait perturber les échanges thermiques. Cette valeur limite de 5 °C reste toutefois convenable pour la caractérisation de MCPs utilisés pour des intervalles de température répondant au confort thermique dans les bâtiments.

La chaleur latente est calculée en utilisant les équations (2.4) et (2.5) présentées dans le chapitre 2. La figure 4.1 présente un exemple des courbes obtenues pour l'intervalle de température [14:30 °C] avec le test sur Energain®. Les analyses thermiques avec un changement de phase synthétisées dans le tableau 4.1 ont été effectuées pour plusieurs intervalles de température afin de comparer les résultats. L'Annexe VI p.87 présente les résultats détaillés de toutes les expérimentations avec changement de phase.

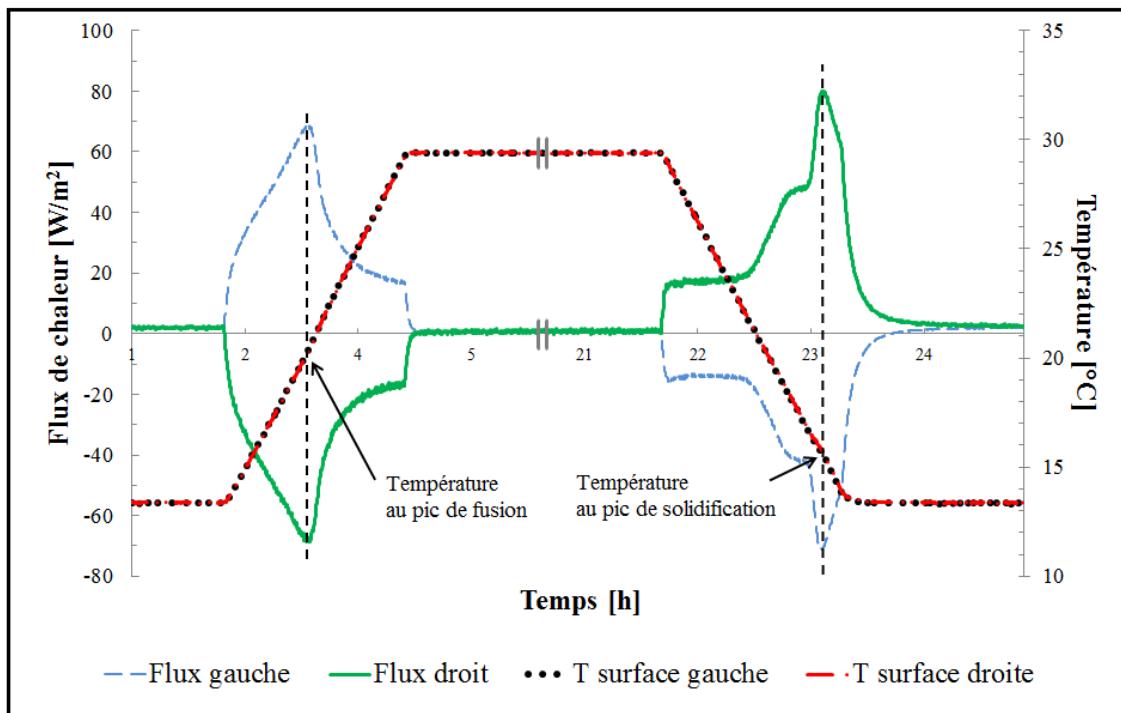


Figure 4.1 Exemple de test avec changement de phase pour l'intervalle [14:30°C]

Comme montré sur la figure 4.1, pendant les phénomènes de changement de phase solide-liquide et liquide-solide, les flux de chaleur présentent un pic (ici à environ trois heures, l'un positif, l'autre négatif en raison du sens du transfert vers l'échantillon dans les deux cas). Ces pics caractérisent le pic de température de fusion et le pic de température de solidification. Dans cet essai, la température au pic de fusion est égale à 20,0 °C (indiqué par une flèche dans la figure) avec une valeur de 15,9 °C pour la température au pic de solidification (idem).

Les courbes de flux de chaleur indiquent un comportement particulier pour la phase de solidification. Lors du refroidissement, les courbes de flux présentent un premier plateau entre 30 °C et 22 °C. Quand la température chute sous 22 °C, la restitution de chaleur s'intensifie pour atteindre un second plateau vers 17 °C. Ce second plateau se distingue pendant une durée très brève puisque la courbe de flux augmente ensuite subitement pour atteindre le pic autour de 15 °C. Ce phénomène pourrait traduire les difficultés du matériau à restituer de la chaleur lors de la solidification. D'après la littérature, il a été montré que les paraffines ne souffraient pas de surfusion. Sans pouvoir parler de surfusion, on constate ici

un comportement complexe probablement liées à l'hystérésis du matériau. Le fait de micro-encapsuler le MCP pourrait complexifier les transferts thermiques et perturber les cycles de fusion et de solidification. En considérant les deux plateaux constatés sur les courbes, on peut émettre l'hypothèse que chaque plateau caractérise le comportement thermique soit de la paraffine, soit du copolymère. Le premier plateau s'achève à 22 °C, température à laquelle la solidification de la paraffine débuterait. Le second plateau, situé entre 17 °C et 15 °C, pourrait quant à lui refléter le comportement thermique du copolymère, qui présente des similitudes avec le comportement thermique d'un matériau à changement de phase.

Tableau 4.1 Résultats des tests avec changement de phase

Source	Produit	Méthode	T _{pic fusion} [°C]	T _{pic solid.} [°C]	Q _{fusion} [kJ/kg]	Q _{solid.} [kJ/kg]	L _{fusion} [kJ/kg]	L _{solid.} [kJ/kg]
LGCgE	Energain®	0,2 K/min [14:30°C]	20,0	15,9	87,9	86,2	50,1	49,3
LGCgE	Energain®	0,2 K/min [5:35 °C]	20,0	15,4	138,2	139,2	69,1	70,1
LGCgE	Energain® modifié	0,2 K/min [14:30 °C]	20,0	14,8	85,7	86,1	48,8	49,2
LGCgE	Energain® modifié	0,2 K/min [5:35 °C]	20,0	14,1	126,7	127,2	57,7	58,1
Kuznik et Virgone (2009)	Energain®	DSC 0,05 K/min [1:34 °C]	22,3	17,8	NA	NA	72,4	71
DuPont (2007)	Energain®	DSC 1 K/min [14:30 °C]	21,7 (paraffin)	NA	>170,0	NA	>70,0	NA
DuPont (2011)	Energain®	DSC 1 K/min [0:30 °C]	21,7 (paraffin)	NA	~140	NA	>70,0	NA

Les résultats obtenus au LGCgE présentés dans le tableau 4.1 ainsi que la figure 4.1 permettent de proposer quelques interprétations sur le comportement thermique du MCP

composite. Tout d'abord, la température au pic de fusion diffère fortement de la température au pic de solidification. Ces températures mettent en lumière les températures pour lesquelles les capacités de stockage ou de restitution du matériau sont les plus importantes. Les températures avoisinant les températures aux pics sont celles pour lesquelles le plus d'énergie est stockée ou restituée. Dans le cas de la fusion, l'intervalle se situe donc autour de 20 °C et dans le cas de la solidification, l'intervalle se situe autour de 15 °C. Cette première constatation peut d'emblée apparaître comme un facteur limitant les performances de ce matériau composite lors de la restitution de chaleur.

Ainsi, la restitution de chaleur intervient pour des températures inférieures à celles du stockage, ce qui confirme le phénomène d'hystéresis constaté dans la littérature. Il semble donc que l'utilisation optimale de ce matériau composite nécessite une baisse de température importante des locaux dans lesquels il est installé. Dans une de ces publications, DuPont (2008) indique que « Le potentiel de DuPont™ Energain® sera utilisé à 100 % si la température de la pièce dépasse 22 °C pendant longtemps et chute ensuite à 18 °C », ce qui reflète le comportement thermique étudié en laboratoire et conforte l'interprétation énoncée précédemment.

Les résultats qui concernent les quantités de chaleur diffèrent selon l'intervalle de température considéré et selon les modifications apportées au matériau. Les résultats pour l'intervalle [14:30 °C] sont inférieurs de 28 % en moyenne par rapport à ceux de l'intervalle [5:35 °C] et les résultats du matériau modifié sont inférieurs de 8 % en moyenne par rapport à ceux du matériau d'origine. Les conditions de l'expérience comme le ruban adhésif en aluminium ou l'intervalle de température semblent donc influencer les résultats. L'influence de l'intervalle de température fera l'objet d'une discussion dans la partie suivante.

En prenant pour référence les données du manufacturier et de la littérature, on constate d'abord un changement de la valeur de chaleur totale dans les données publiées par le manufacturier. En 2007, DuPont (2007) donnait une valeur de 170 kJ/kg pour l'intervalle [14:30 °C] alors qu'en décembre 2011 cette valeur a été réajustée à 140 kJ/kg pour

l'intervalle [0:30 °C] (DuPont, 2011). La quantité de chaleur latente est restée identique à 70 kJ/kg dans les deux publications et on retrouve une valeur similaire dans la littérature de Kuznik et Virgone (2009).

Les résultats obtenus au LGCgE pour le test [5:35 °C] avec le matériau d'origine coïncident donc avec les données du manufacturier et avec celles de la littérature puisque la valeur moyenne de chaleur totale est de 138,7 kJ/kJ avec une valeur moyenne de 69,6 kJ/kg pour la chaleur latente. En prenant comme référence ce test, ce dispositif expérimental basé sur la mesure des températures et des flux de chaleur semble pouvoir caractériser avec fiabilité des échantillons de grandes dimensions.

La partie suivante propose de poursuivre les discussions sur les résultats avec changement de phase en décrivant l'évolution de la chaleur spécifique au cours d'un changement de phase et en analysant l'influence de la méthode de calcul utilisée sur l'évaluation des performances du matériau.

4.2 Discussion

Les résultats précédents indiquent que l'intervalle de température considéré a une influence sur les quantités de chaleur estimées. Dans cette partie, une première discussion est faite sur le lien entre la température et le comportement complexe de la capacité de stockage, qui se reflète à travers l'évolution de la chaleur spécifique c ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) selon la température. La seconde discussion porte sur l'influence de la valeur de la chaleur spécifique sur les calculs pour isoler la composante de chaleur latente.

4.2.1 Évolution de la chaleur spécifique

Dans un premier temps, pour évaluer la capacité de stockage selon la température, la chaleur spécifique a été évaluée en fonction de la température à partir du test [5:35 °C] pour le matériau d'origine. La figure 4.2 représente l'évolution de la chaleur spécifique en fonction

de la température pour un cycle de fusion. Les résultats établis au LGCgE sont comparés avec les données de Kuznik, Virgone et Noel (2008) et Kuznik et Virgone (2009).

Sur la figure 4.2, on constate que la chaleur spécifique subit une importante variation lors du changement de phase et présente un pic de fusion. L'évolution globale des courbes est identique dans les trois cas présentés et la chaleur spécifique tend à augmenter fortement à partir d'environ 14 °C, soit une valeur nettement inférieure à la température de fusion de la paraffine (21,7 °C). Ce phénomène montre que le phénomène de changement de phase n'est pas linéaire et qu'il tend à débuter à des températures relativement basses (autour de 14 °C). Cette particularité pourrait être due à la composition particulière du matériau. Comme expliqué précédemment, le MCP composite n'est pas un corps pur idéal et cela rend difficile l'évaluation distincte des propriétés thermophysiques selon les éléments composants le matériau : la paraffine micro-encapsulée, la mixture paraffine/copolymère et globalement l'échantillon laminé d'aluminium.

Durant le changement de phase, les valeurs des tests sont nettement inférieures à celles de la littérature mais le changement de phase s'opère dans les trois cas entre 20 °C et 23 °C, soit un intervalle de température qui inclut la température de fusion de la paraffine de 21,7 °C. La valeur maximale de chaleur spécifique est différente pour les trois courbes. Nos expérimentations donnent un pic à environ 9,0 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ alors que celui-ci est à environ 15,0 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et 14,0 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour les données de références. Comme constaté dans la littérature, la différence pourrait provenir de la procédure de caractérisation employée : taille des échantillons et taux d'évolution de la température.

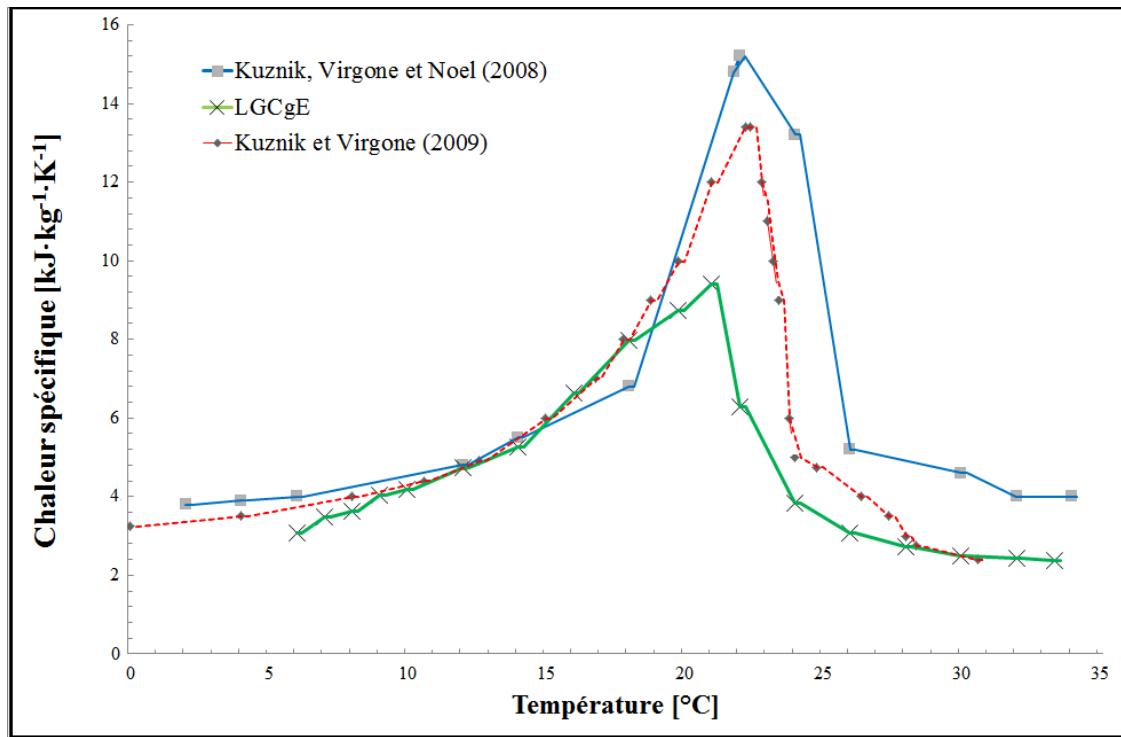


Figure 4.2 Évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température

À l'état liquide, les tests ont donné des valeurs similaires à celles de Kuznik et Virgone (2009) avec une chaleur massique stabilisée autour de $2,3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à partir d'environ $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Notons que la chaleur spécifique à l'état liquide avait été évaluée à $4,0 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dans une publication antérieure de Kuznik, Virgone et Noel (2008).

Ainsi, une explication peut être faite sur l'intervalle de température $[14:30 \text{ }^{\circ}\text{C}]$ utilisé par DuPont (2008). Les valeurs de la chaleur spécifique augmentent fortement à partir de $14 \text{ }^{\circ}\text{C}$. On peut donc supposer que le changement de phase et le stockage de chaleur latente débute à partir de cette température, d'où l'intervalle $[14:30 \text{ }^{\circ}\text{C}]$ utilisé par DuPont (2008) pour présenter les résultats sur les quantités de chaleur totale et latente. De plus, l'intervalle de température $[1:34 \text{ }^{\circ}\text{C}]$ utilisé par Kuznik et Virgone (2009) donne une valeur de chaleur latente similaire à DuPont (2008), qui propose cette valeur pour un intervalle plus restreint de $[14:30 \text{ }^{\circ}\text{C}]$.

Les tests réalisés au LGCgE pour l'intervalle de température [14:30 °C] pourraient donc présenter une limite puisque la valeur inférieure de température est très proche de la température de début de changement de phase. Cette limite pourrait donc expliquer l'écart de 28 % par rapport aux résultats l'intervalle [5:35 °C]. Ainsi, dans la suite de l'étude, il apparait plus judicieux de considérer les résultats des tests pour l'intervalle [5:35 °C].

D'autre part, les différences entre les publications de Kuznik, Virgone et Noel (2008) et Kuznik et Virgone (2009) pourraient refléter des difficultés de caractérisation thermophysique liées au comportement complexe des MCPs composites. Selon les auteurs, le MCP composite présente un comportement légèrement différent durant la solidification que lors de la fusion. Le phénomène de changement de phase liquide-solide s'effectue à une température plus basse que la température de fusion. Par conséquent la température au pic de solidification est inférieure à celle au pic de fusion, comme constaté dans nos expérimentations. Selon la publication de Kuznik et Virgone (2009), la différence entre la température de fusion et la température de solidification caractérise l'hystérésis du matériau. L'hystérésis serait dû au fait que le mélange n'est pas eutectique, ce qui signifie par définition qu'il ne s'agit pas d'un mélange idéal de deux corps purs.

4.2.2 Influence de la chaleur spécifique sur les calculs de chaleur latente

Les méthodes de calcul concernant les quantités de chaleur ont pour objectif d'isoler la composante « chaleur latente » de la quantité de chaleur totale. Pour ce faire, l'équation (2.5) est utilisée et fait intervenir la valeur de la chaleur spécifique. Au regard de l'évolution complexe de la chaleur spécifique selon la température, il convient d'évaluer l'influence de la valeur de la chaleur spécifique sur le résultat du calcul de chaleur latente. Pour ce faire, deux calculs ont été effectués pour le test en changement de phase avec l'intervalle de température [5:35 °C] pour le matériau d'origine.

La première estimation est faite en considérant que pour l'état solide et l'état liquide, la chaleur spécifique est égale à $2,3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, soit la valeur mesurée dans les laboratoires du

LGCgE pour la phase liquide. À partir de la courbe montrée sur la figure 4.2, il a volontairement été choisi de considérer une valeur identique pour la phase liquide et solide puisque la chaleur spécifique tend à se stabiliser autour de $2,3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour des températures éloignées du changement de phase.

La seconde estimation est faite en utilisant la valeur $4,0 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, soit la chaleur spécifique évaluée dans la publication de Kuznik, Virgone et Noel (2008). Il est à noter que les mêmes auteurs ont présenté une chaleur spécifique en phase liquide égale à $2,4 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dans une autre publication (Kuznik et Virgone, 2009). Ainsi, les données divergent autant chez le manufacturier que dans la littérature.

Les résultats de ces estimations en chaleur totale et chaleur latente sont présentés sur la figure 4.3 et comparés aux données du manufacturier et aux données de la publication de Kuznik et Virgone (2009), qui fournit des résultats uniquement sur la chaleur latente.

Comme montré sur la figure 4.3, les résultats du LGCgE en chaleur totale sont très proches des données de la publication la plus récente du manufacturier (DuPont, 2011). Les intervalles de température diffèrent de 5°C mais la valeur absolue de l'intervalle est identique. Pour l'estimation de la quantité de chaleur latente, les valeurs de chaleur spécifique considérées dans le calcul influent fortement sur la quantité de chaleur latente estimée. La chaleur latente est évaluée à $69,6 \text{ kJ/kg}$ pour le calcul avec une chaleur spécifique de $2,3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ alors qu'elle chute à $18,6 \text{ kJ/kg}$ pour le calcul avec une chaleur spécifique de $4,0 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. En considérant la première estimation, les résultats des calculs coïncident parfaitement avec les sources disponibles.

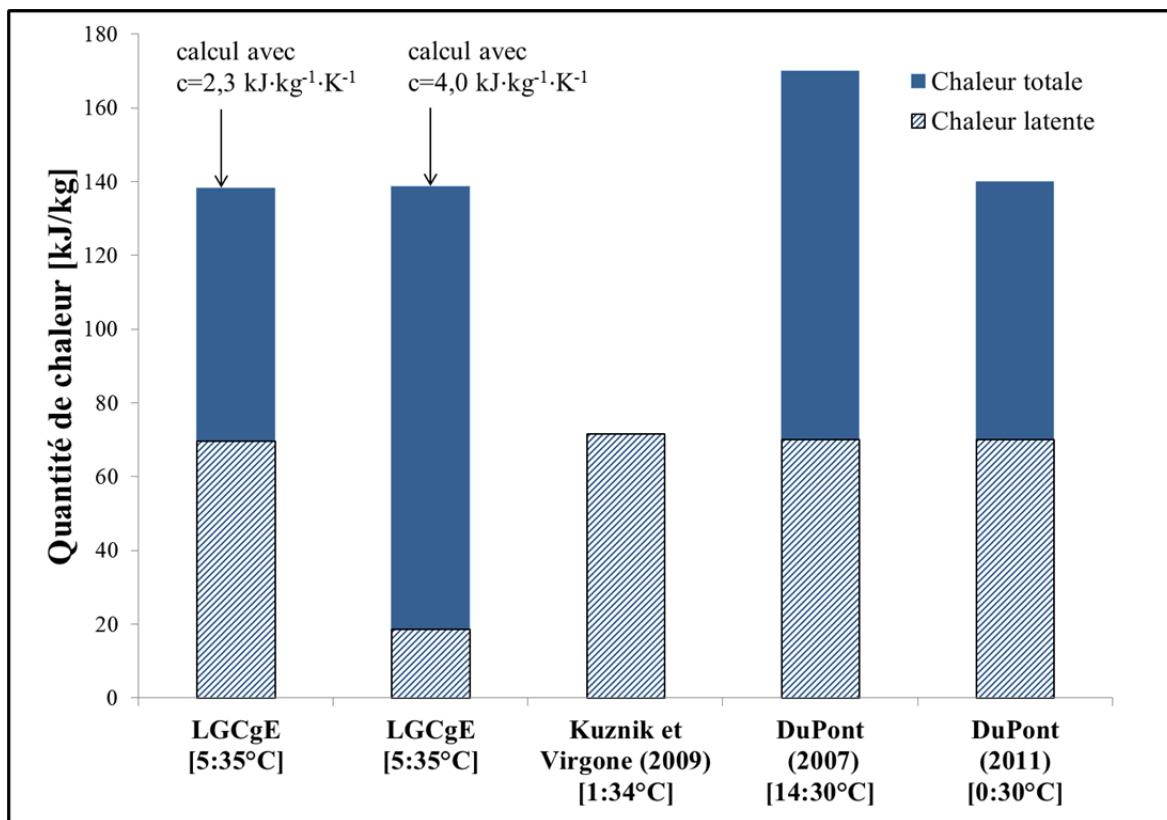


Figure 4.3 Comparaison et discussion des résultats avec changement de phase

L'estimation sur la chaleur latente peut apparaître comme arbitraire puisqu'elle dépend de l'appréciation de l'auteur dans la méthode de calcul. Il s'agit en fait de déterminer la température pour laquelle le stockage par chaleur latente débute et cette température se détermine en fonction de la valeur de la chaleur spécifique. Dans cette étude, il a été montré que la chaleur spécifique avait un comportement complexe tout au long du changement de phase et que ceci rendait difficile son évaluation lors de la coexistence des deux phases. Le matériau composite commence à fondre à des températures relativement basses (autour de 14 °C) alors que la température au pic de fusion a été évaluée à 20 °C. Ainsi, la chaleur spécifique augmente fortement à partir de 14 °C et se stabilise à partir de 30 °C. Entre 14 °C et 30 °C, on peut supposer que la chaleur accumulée (ou restituée) est principalement de la chaleur latente. L'estimé sur la chaleur latente le plus probable semble donc être celui effectué avec une valeur de chaleur spécifique de $2,3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, soit la valeur de chaleur spécifique en dehors du changement de phase qui s'effectuerait entre 14 °C et 30 °C.

Ainsi, les performances du matériau dépendent principalement de son comportement global, c'est-à-dire du cumul des gains par chaleur sensible et par chaleur latente, caractérisés par l'évolution de la chaleur spécifique. La méthode proposée précédemment a permis de séparer le gain par chaleur latente du gain par chaleur sensible. Cette évaluation nécessite une parfaite connaissance des propriétés du matériau, et en particulier de la chaleur spécifique. Les résultats des essais permettent néanmoins de valider l'utilisation d'un dispositif original différent des méthodes classiques de caractérisation thermophysique. Au regard des résultats, le comportement complexe des MCPs composites a été mis en relief et plusieurs éléments sont à considérer pour évaluer correctement les principales propriétés du matériau. Suite à ces constats, le prochain chapitre propose des recommandations sur la procédure de caractérisation à suivre et aborde la conception d'un prototype de seconde génération.

CHAPITRE 5

INTERPRETATIONS POUR LA CONCEPTION D'UN BANC D'ESSAI AVANCE

5.1 Critères de caractérisation

Les chapitres précédents ont présenté le dispositif expérimental, les méthodes de calcul et les résultats des essais menés sur la caractérisation d'un matériau composite intégrant des MCPs. À partir de l'analyse des résultats, plusieurs conclusions peuvent être formulées sur la procédure à respecter pour caractériser avec précision un matériau contenant des MCPs.

5.1.1 Intervalle de température

Dans un premier temps, les résultats obtenus permettent d'affirmer que l'intervalle de température considéré dans un essai a une importance majeure. Cette considération a d'ailleurs été mentionnée dans une publication de Nepper (2000). Dans cette publication, l'intervalle de température où le changement de phase apparaît est mentionné comme étant un des trois paramètres principaux qui influencent les quantités de chaleur stockées ou restituées.

Les manufacturiers présentent souvent leurs résultats sur les quantités de chaleur en fonction de l'intervalle de température. Dans le cas du matériau Energain[®], les intervalles de température et les valeurs des quantités de chaleur ont évolué selon les publications. Dans la publication de 2008, DuPont (2008) présentent une chaleur totale supérieure à 170 kJ/kg pour l'intervalle [14:30 °C] alors que dans une publication récente de 2011, DuPont (2011) donne une valeur de chaleur totale inférieure à la précédente égale à environ 140 kJ/kg pour un intervalle de [0:30 °C]. Cette différence dans les intervalles de température pourrait s'expliquer par les expérimentations sur l'évolution de la chaleur spécifique selon la température. La chaleur spécifique présente un pic autour du point de fusion qui s'amorce

bien avant 14° C. Il serait donc indispensable d'inclure les valeurs inférieures à 14 °C dans l'analyse thermique pour inclure la totalité du stockage.

Il a été constaté que le phénomène de changement de phase solide-liquide s'amorce pour des températures nettement inférieures à la température de fusion du MCP. Le changement de phase liquide-solide subit, lui, un phénomène d'hystéresis provoquant un début de solidification (et donc de restitution de chaleur) à partir d'une température inférieure à la température de fusion. Par conséquent, pour chaque essai visant à caractériser un matériau contenant des MCPs, il est primordial de choisir judicieusement l'intervalle de température. Les limites de l'intervalle doivent être suffisamment éloignées des températures au pic de fusion et de solidification pour s'assurer d'inclure la totalité du stockage par chaleur latente dans l'analyse thermique. Pour le matériau étudié dans ce projet, le stockage par chaleur latente commencerait à une température avoisinant les 14 °C. Ce critère a été mis en avant dans le chapitre précédent puisque les résultats en quantités de chaleur pour le test [14 :30 °C] ont donné des valeurs inférieures à celles du test [5 :35 °C].

En termes de valeurs, il s'agit donc de borner l'intervalle d'analyse thermique en fonction de la température de fusion du matériau. Pour les matériaux intégrant des MCPs composites et utilisés dans l'enveloppe du bâtiment, la température inférieure de l'intervalle peut être considérée comprise entre 0 °C et 5 °C. La température supérieure de l'intervalle pourrait être de dix degrés supérieure à la température de fusion du MCP. Pour d'autres MCPs ayant des températures de fusion élevées, comme par exemple le stockage dans des batteries thermiques qui utilisent des gammes de températures de fusion de l'ordre de 50-60 °C, l'intervalle doit aussi être pris en compte et pourrait dépendre d'autres facteurs.

5.1.2 Taux d'évolution de la température

Dans un second temps, le taux d'évolution de la température imposé au matériau est un critère à considérer dans la procédure de caractérisation. D'une part, les résultats de la caractérisation thermophysique peuvent dépendre du taux d'évolution de la température

(Agence Internationale de l'Énergie, 2005), mais il faut aussi pouvoir comparer les quantités de chaleur totale et latente à partir d'un taux d'évolution de la température identique selon la fusion ou la solidification.

Lors de la caractérisation d'échantillons ayant des volumes proches de ceux utilisés dans les bâtiments, les taux de chauffe et de refroidissement dépendent surtout de la réponse du système. Pour ce projet de recherche, le système était composé du matériau Energain® et du système thermique de sollicitation. On peut imaginer d'autres systèmes à caractériser comme un MCP fondant à 60°C conditionné dans du plexiglas ou encore l'association d'un MCP composite superposé à des plaques de plâtres, etc. Ainsi, pour chaque système étudié, le taux d'évolution de la température dépend de trois paramètres :

- La nature du matériau à étudier ;
- La puissance thermique du dispositif expérimental en chauffe ;
- La puissance thermique du dispositif expérimental en refroidissement.

Le taux d'évolution de la température choisi dans ce projet a été de 0,2 K/min, soit un taux compris entre le taux de 1 K/min choisi par le manufacturier (DuPont, 2011) et celui égal à 0,05 K/min choisi par Kuznik et Virgone (2009). Un taux de 3 °C/h a été évalué par Kuznik et Virgone (2009) comme la valeur correspondant à un taux d'augmentation en température proche de la réalité dans un bâtiment exposé à un ensoleillement abondant en été, ce qui donne la valeur 0,05 K/min de leur publication. Cependant, il est évident que les taux d'évolution réels de la température sont variables et qu'ils dépendent de l'implantation géographique des matériaux.

Ainsi, avant d'effectuer des essais avec des taux d'évolution de la température contrôlés, il faut d'abord évaluer la réponse du système. Cette réponse pourrait être qualifiée de « réponse libre ». L'idée est ici d'imposer un grand écart de température de manière brusque dans le cas de la chauffe pour la fusion et dans le cas du refroidissement pour la solidification. En chauffe, les dispositifs expérimentaux sont généralement capables d'imposer un taux d'évolution de la température élevé, de l'ordre de 0,5 K/min à 1 K/min. En revanche, ceci

devient plus difficile pour refroidir car cela dépend de la capacité de refroidissement du dispositif. Une capacité de refroidissement élevée entraîne des investissements plus coûteux. Les bains thermostatés utilisés au LGCgE présentent l'intérêt de pouvoir imposer un taux de refroidissement convenable, de l'ordre de 0,2 K/min à 0,3 K/min.

En phase préliminaire de la caractérisation thermophysique présentée dans ce mémoire, des analyses en « réponse libre » ont été effectuées en chauffe et en refroidissement. L'objectif a été de déterminer un taux d'évolution identique en chauffe et en refroidissement pour pouvoir comparer les données selon la fusion et la solidification. Le tableau 5.1 montre les taux de réponse du système lorsqu'on lui impose un écart brusque et la figure 5.1 présente un exemple de courbes obtenues en « réponse libre ».

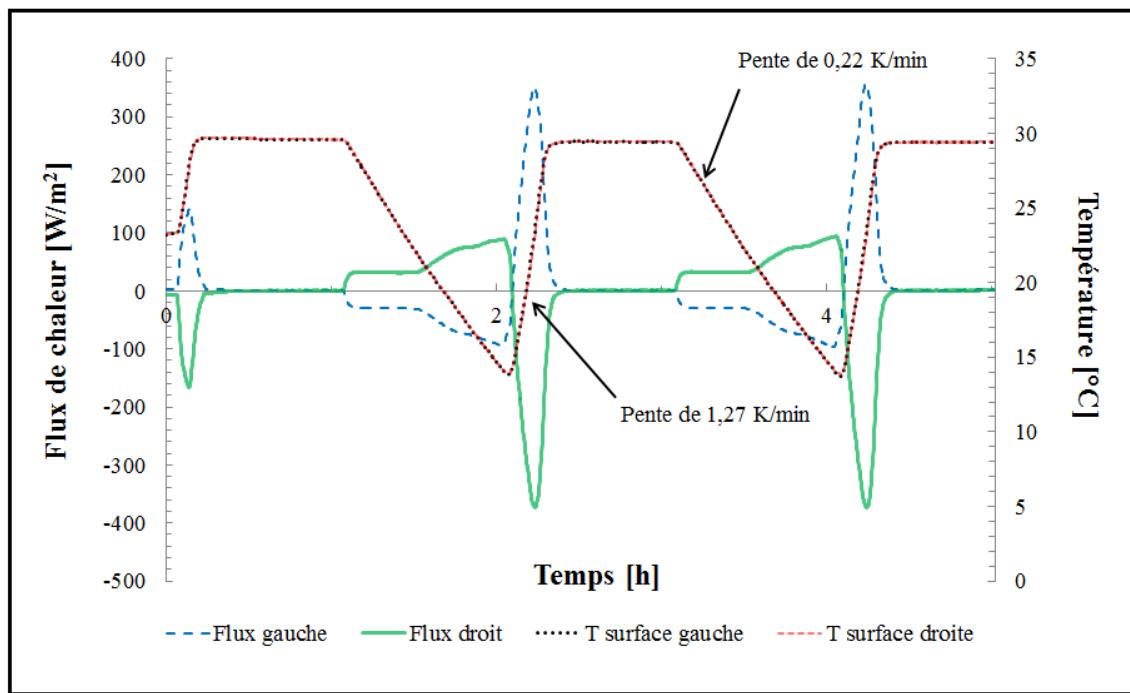


Figure 5.1 Exemple de courbes obtenues en « réponse libre »

La figure 5.1 indique bien la différence de réponse du système selon la chauffe ou le refroidissement à travers l'évolution de la température des plaques. En imposant un écart de température égal à 16 °C en chauffe et un écart identique en refroidissement, le dispositif

permet une montée rapide en température de l'ordre de 1,27 K/min alors que cette valeur n'est que de 0,22 K/min pour le refroidissement. Ainsi, on constate que le système répond différemment en chauffe et en refroidissement.

A partir du tableau 5.1, On constate que le taux minimal de réponse en refroidissement est de 0,22 °C/min. Au-delà de cette valeur, le taux de chauffe risque d'être supérieur au taux de refroidissement et les résultats ne peuvent pas être comparables entre la fusion et la solidification. La valeur 0,2 K/min a donc été choisie pour les tests puisqu'elle permet d'obtenir un créneau parfait.

Tableau 5.1 Analyse du système en « réponse libre »

Phases étudiés	Delta T [°C]	Réponse en chauffe [K/min]	Réponse en refroidissement [K/min]	Réponse minimale [K/min]
Solide [7 :15 °C]	8,0	0,87	0,24	0,24
Liquide [35 :43 °C]	8,0	0,91	0,34	0,34
Liquide et solide [14 :30 °C]	16,0	1,27	0,22	0,22

Ainsi, pour pouvoir analyser correctement un système de stockage par chaleur latente, il importe d'effectuer une étude préliminaire visant à établir les taux de chauffe et de refroidissement que le système est capable d'assurer. L'objectif final est d'obtenir deux taux identiques afin de comparer les résultats selon la fusion ou la solidification.

Après avoir abordé les critères importants à respecter lors de la procédure, la partie suivante propose quelques détails techniques sur la conception d'un banc d'essai avancé.

5.2 Étude sur la conception d'un banc d'essai avancé

La partie précédente a montré l'importance d'assurer un taux d'évolution de la température identique dans le cas de la chauffe et du refroidissement. Cette partie propose d'approfondir la réflexion à travers les caractéristiques du dispositif expérimental de caractérisation.

Les bains thermostatés utilisés au LGCgE présentent surtout un intérêt pour le refroidissement. En effet, si la caractérisation thermophysique était effectuée uniquement selon la fusion, un dispositif très simple est peu onéreux pourrait être envisagé. Il serait ainsi plus aisé d'imposer une puissance connue à la plaque et de mesurer avec précision les ΔT plutôt que d'imposer un ΔT et de calculer les flux de chaleur. Un tel dispositif permettrait d'économiser sur les frais liés aux bains thermostatés. Cependant, il a été montré que les analyses comparatives entre chauffe et refroidissement deviendraient impossibles avec ce dispositif, du fait de l'incapacité du système à refroidir les plaques.

Dans le cas de la conception d'un montage, il est nécessaire de considérer plusieurs aspects techniques. Les bains thermostatés utilisés aux LGCgE sont dotés d'une puissance de chauffe de 2000 W pour une puissance en refroidissement de 450 W. Les caractéristiques techniques du dispositif de sollicitation thermique influencent la « réponse libre » du système puisque le taux maximal permis par le dispositif en chauffe a été évalué à 1,27 K/min alors qu'il n'est que de 0,34 K/min pour le refroidissement. Afin de pouvoir augmenter le taux d'évolution de la température en refroidissement, la puissance du dispositif expérimental en refroidissement devrait donc être augmentée. Une proposition de banc d'essai avancé a été étudiée, ayant pour objectif d'améliorer le banc d'essai existant.

Le banc d'essai de seconde génération proposé conserve une majeure partie des éléments techniques du dispositif initial mais les puissances de sollicitations thermiques sont modifiées. Le tableau 5.2 propose la liste des éléments techniques du banc d'essai de seconde génération proposé.

Tableau 5.2 Éléments techniques du banc d'essai avancé

Fonction	Équipements (Fournisseur)	Qté	Détails
Transfert thermique	Bains thermostatés - (JULABO)	2	Modèle FP45-HE, Précision : +/- 0,1°C, Volume : 26L, Intervalle d'application [-42:200°C], Puissance de chauffe: 2000 W, Puissance de refroidissement : 850 W (à 20°C)
Transfert thermique	Fluide thermique (JULABO)	5	Modèle EG, 10 litres, Intervalle d'application [-30°C;80°C]
Transfert thermique	Tubes (JULABO)	4	Tube de 1 m en CR®, 12 mm de diamètre intérieur, Intervalle d'application [-20:120°C]
Transfert thermique	Graisse thermique- (OMEGA)	1	Modèle OB-100-1/4, Améliore les échanges thermiques, faible conductivité thermique
Isolation thermique	Isolation des tubes (JULABO)	4	1 m d'isolant pour tube de 12 mm de diamètre intérieur, Intervalle d'application [-50:100°C]
Fonctionnement du dispositif	Valves (JULABO)	2	Valves de court-circuit pour circuit en boucle M16x1, Intervalle d'application [-10:100°C]
Fonctionnement du dispositif	Connecteurs	4	Connecteurs filetés pour 12 mm de diamètre intérieur
Mesure	Thermocouples (Omega)	1	Modèle 5TC -GG-K-30-72, Thermocouples de Type K calibration, 30 AWG, 2m de longueur, pack de 5
Mesure	Capteurs de flux de chaleur (Omega)	2	Modèle HSF-4, Sensibilité de : 6,5 μ V/Btu/Ft ² -Hr -> 20,49 μ V/W/m ² , Dimensions : 35,41 mm x 28,5 mm (10,09 cm ²), épaisseur de 0,18mm, type K
Température de référence	Sonde PT100 (Omega)	1	Modèle RTD PT100 - PRCTL-2-100-A-1/4-24-40
Acquisition	Enregistreur de données (Keightley Instruments)	1	Model 2700 DMM, Data Acquisition, Datalogging System w/ 2 Slots
Pilotage acquisition de données	LabVIEW (National Instruments)	1	Pilote les bains à l'aide de programme et sous-programme et gère l'enregistrement des données sur ordinateur

Au regard de la limite constatée sur le refroidissement, le banc d'essai de seconde génération devrait posséder une puissance de refroidissement supérieure à 450 W. Les bains pourraient conserver une puissance de chauffe égale à 1000 W mais la puissance de refroidissement

pourrait être quasiment doublée avec une valeur de 850 W. La figure 5.2 présente les bains thermostatés envisagés.



Figure 5.2 Bain thermostaté Julabo FP45-HE

D'un autre point de vue, il a été montré dans les chapitres précédents que les deux bains sont utilisés principalement pour la mesure de la conductivité thermique, qui consiste à imposer un écart de température entre les deux surfaces de l'échantillon. Pour des tests uniquement sur la chaleur spécifique ou sur les quantités de chaleur, un seul bain pourrait être utilisé. Cette option réduirait ainsi considérablement les frais d'acquisition d'un dispositif expérimental de caractérisation thermophysique. Dans un tel cas, il serait cependant possible de caractériser la conductivité thermique à partir d'une méthode différente. On pourrait envisager d'avoir une condition adiabatique d'un côté, d'imposer un flux de l'autre (ou une température) et d'étudier la progression de la température de la paroi adiabatique dans le temps. Cette solution unidimensionnelle qui s'applique pour des matériaux homogènes permettrait d'estimer une conductivité effective du matériau.

Ainsi les travaux réalisés dans la présente étude ont permis de valider l'utilisation d'un dispositif original, mais celui-ci reste à optimiser. L'amélioration proposée pourrait permettre d'étudier des MCPs composites à l'aide d'échantillons de plus grandes dimensions que ceux

étudiés dans ce projet de recherche et de faire une analyse poussée de l'influence du taux d'évolution de la température sur les propriétés thermophysiques. De plus, il serait possible avec ce banc d'essai avancé de caractériser des MCPs ayant une température de fusion différente de celle utilisée pour le confort thermique dans les bâtiments. Il serait par exemple possible d'étudier le comportement de MCPs utilisés pour le stockage d'énergie dans des batteries thermiques.

CONCLUSION

L'utilisation des matériaux à changement de phase pour le stockage de l'énergie thermique présente un grand intérêt au regard du contexte énergétique actuel. Le secteur du bâtiment représente une part importante des émissions de GES et les recherches antérieures ont montré l'intérêt d'utiliser des MCPs pour réduire les consommations d'énergie. Grâce au stockage par chaleur latente caractérisé par le phénomène de changement de phase, ces matériaux ont la capacité de stocker et de libérer d'importantes quantités de chaleur. Chercheurs et industriels mettent au point des techniques innovantes pour intégrer les MCPs à l'enveloppe du bâtiment afin d'augmenter leur capacité de stockage thermique et pour tenter d'utiliser de manière optimale ces matériaux, notamment avec le conditionnement des MCPs par micro-encapsulation.

Les MCPs ont un comportement complexe. Une parfaite connaissance de leur comportement thermique est nécessaire pour parvenir à une gestion optimale de l'énergie stockée ou déstockée. Des années de recherche ont permis de mettre au point des techniques de mesure fiable du comportement d'un MCP, mais les études demeurent insuffisantes. Habituellement, les MCPs sont caractérisés par des méthodes de calorimétrie classique telles que la « *Differential scanning calorimetry* » ou DSC, qui utilisent de très faibles quantités d'échantillon. La faible masse de matériau peut ne pas être représentative du comportement thermique de matériaux de grandes dimensions tels que ceux utilisés dans l'enveloppe du bâtiment.

En considérant l'intérêt porté aux matériaux à changement de phase et l'évolution des méthodes pour les caractériser, ce projet de recherche présente une procédure de caractérisation thermophysique d'un matériau intégrant des MCPs. L'objectif principal assigné à cette étude a été de déterminer les propriétés thermophysiques d'un panneau mural contenant des MCPs, à l'aide d'un dispositif expérimental original basé sur la mesure des flux de chaleur et des températures. Le dispositif permet de tester des échantillons de volumes semblables à ceux utilisés dans le bâtiment et de caractériser leurs propriétés

thermophysiques. Les résultats ont été comparés avec les méthodes classiques de caractérisation thermophysique employées par les manufacturiers ou par les auteurs de la littérature, qui n'utilisent que de faibles quantités d'échantillons.

Le dispositif expérimental utilisé se base sur la mesure des températures et des flux de chaleur échangés entre les deux surfaces principales d'un échantillon. À l'aide de bains thermostatés pilotés en température, le dispositif a permis de caractériser un panneau mural composite constitué de 60 % de matériaux à changement de phase (paraffine) mêlés à 40 % de copolymère. Les valeurs des conductivités thermiques et des chaleurs spécifiques ont été déterminées pour plusieurs températures et comparées aux données du manufacturier et de la littérature. Durant le phénomène de changement de phase, les quantités de chaleur totale et latente ont été évaluées ainsi que les températures aux pics de fusion et de solidification.

À partir de la caractérisation, un des problèmes majeurs sur les MCPs évoqués dans la littérature a été constaté. En effet, les résultats ont montré que lors du refroidissement, le matériau tend à rester à l'état liquide et la restitution de chaleur s'effectue pour une température nettement inférieure à la température de fusion. Ce phénomène, appelé hystéresis, reste un frein pour parvenir aux performances optimales des MCPs. Aussi, la température de fusion de la paraffine de 21,7 °C implique que le maximum de chaleur s'accumule entre 20 °C et 23 °C. Cependant, le MCP composite commence à fondre à partir de 14 °C, ce qui rend difficile l'évaluation des propriétés thermophysiques pertinentes, spécialement pour la chaleur spécifique dont aucune information n'est disponible de la part du manufacturier. En refroidissement, la restitution de chaleur est marquée par deux plateaux qui pourraient traduire deux comportements spécifiques liés à la composition du panneau mural : MCP et copolymère. Ainsi, il n'y aurait pas une unique composante « chaleur latente » mais deux composantes « chaleur latente » qui se mélangent et qui rendent complexe le comportement thermique du panneau mural.

Les comparaisons avec les données de la littérature et du manufacturier ont révélé certaines incohérences dans les résultats selon les publications, ce qui confirme l'idée de surévaluation

des performances constatée dans la littérature. Aussi, les incohérences pourraient traduire des difficultés pour évaluer avec précision les propriétés thermophysiques des matériaux MCPs composites. Certains résultats de cette étude diffèrent de ceux obtenus dans la littérature ou dans les publications du manufacturier. Les valeurs publiées récemment par les différentes sources concernant les propriétés relatives aux performances du matériau composite, à savoir les quantités de chaleur stockée et restituée, coïncident cependant avec les valeurs déterminées dans ce projet et permettent de valider l'utilisation d'un tel dispositif.

L'interprétation des résultats a permis de proposer une conception de banc d'essai de seconde génération capable de répondre aux limites du banc d'essai utilisé. L'objectif de cette conception sera de répondre aux problématiques suscitées par ce projet de recherche et présentées dans la partie recommandations. Concernant la méthode de caractérisation, les résultats ont permis de formuler des recommandations sur la procédure à suivre lors de la caractérisation concernant l'intervalle de température considéré pour les essais et le taux d'évolution de la température.

RECOMMANDATIONS

Cette étude a ouvert une voie vers la caractérisation de matériaux à changement de phase à l'aide d'un dispositif original permettant de tester des échantillons de volumes semblables à ceux utilisés dans des applications réelles du bâtiment. La méthode et le dispositif utilisés ont permis de valider l'utilisation d'un tel dispositif et permettent de proposer quelques recommandations.

Dans un premier temps, l'impact du taux d'évolution de la température sur les propriétés thermophysiques pourrait faire l'objet d'une prochaine étude. En situation réelle, les taux d'évolution de la température sont variables et différents selon les conditions climatiques de la situation géographique. Il serait donc intéressant d'évaluer l'influence du taux d'évolution de la température sur les performances d'un MCP. Aussi, on pourrait envisager de travailler sur l'initiation du phénomène fusion et du phénomène de solidification. Afin d'étudier plus précisément ces phénomènes, une méthode serait de ne garder qu'une infime portion de matière solide (ou liquide) en travaillant sur des gammes de températures proches de la température de fusion (ou de solidification).

Dans un second temps, l'amélioration des connaissances dans ces matériaux nécessite d'évaluer l'influence du temps sur les performances. Ces matériaux sont soumis à de nombreuses sollicitations si l'on considère que leur durée d'application est de l'ordre de plusieurs décennies et que les matériaux sont soumis à des sollicitations thermiques quotidiennes. Il serait intéressant de réaliser des condensés de cycle complet de fusion et d'évaluer l'influence sur le comportement et les propriétés des matériaux afin de proposer des recommandations sur la durée de vie de ces matériaux. Dans le même ordre d'idée, il conviendrait de faire une analyse du cycle de vie des MCPs, d'étudier leur recyclabilité et d'évaluer si du point de vue environnemental, ces matériaux sont rentables ou non.

Aussi, ce projet a permis de caractériser un MCP composite qui vise à être utilisé dans l'enveloppe du bâtiment avec une température de fusion du MCP proche de la zone de

confort thermique. Les MCPs sont également utilisés dans de nombreuses applications (intégration aux textiles, stockage avec batteries thermiques, transport médical, etc.). La validation d'un dispositif expérimental original basé sur la mesure des températures et des flux de chaleur incite donc à utiliser cette méthode pour la caractérisation thermophysique de MCPs utilisés dans d'autres applications. Il serait intéressant de faire varier la composition des matériaux, leur volume et les températures de changement de phase afin de poursuivre l'amélioration des connaissances sur les MCPs.

Enfin, la complexité du phénomène thermique de matériaux composites intégrant des MCPs nécessite le développement de méthodes couplant la caractérisation expérimentale aux modèles numériques pour améliorer les prédictions quant aux performances des matériaux à changement de phase, afin de parvenir à une utilisation optimale de ces matériaux.

ANNEXE I

ARTICLES REDIGES AU COURS DE LA MAITRISE

Tableau A.1 Articles rédigés au cours de la maîtrise

Conférence/Journal	Titre de l'article	Détails
AMT2012 (Conférence)	Procédure de caractérisation des matériaux à changement de phase	2 ème Congrès de l'Association Marocaine de Thermique 18-19 avril 2012 Marrakech (Maroc) http://www.congres-amt.com/
INNOSTOCK2012 (Conférence)	Thermophysical characterization of a composite phase change material: the specific case of Energain®	12 ème Conférence Internationale sur le stockage d'énergie 16-18 mai 2012 Lleida (Espagne) http://www.innstock2012.org/
JSRE (Journal)	Analyse thermo-économique d'une installation géothermique pour le secteur résidentiel selon l'implantation géographique	Journal of Renewable and Sustainable Energy Article réalisé dans le cadre du cours ENR810 Soumission en juillet 2012 http://jrse.aip.org/

ANNEXE II

ENERGAIN®: FICHE TECHNIQUE FRANCAISE (OCTOBRE 2007)

Tableau A.2 Fiche technique française d'Energain®
Tiré de DuPont (2007)

PANNEAU A INERTIE THERMIQUE			
Propriétés descriptives			Unité
Épaisseur		mm	5,26
Hauteur		mm	1000
Largeur		mm	1196
Masse surfacique		kg/m ²	4,5
Masse de l'aluminium (feuille)		µm	130
Épaisseur de l'aluminium (bords)		µm	75
Propriétés thermiques	Méthodes de test		
Teneur en paraffine	Test comparatif par DSC	%	60
Point de fusion (paraffine)	Méthode DSC (1°C/min)	°C	21,7
Chaleur latente	Méthode DSC (1°C/min)	kJ/kg	>70
Chaleur totale (entre 14°C et 30°C)	Méthode DSC (1°C/min)	kJ/kg	>170
Propriétés physiques			
Résistance des feuilles d'aluminium à la délamination	Test interne à DuPont	N/cm	>20
Conductivité solide	BS EN 12667-2001	W/(m.K)	0,18
Conductivité liquide	BS EN 12667-2001	W/(m.K)	0,14
Point d'inflammabilité (paraffine)	ASTM D56	°C	148
DESCRIPTION DU PRODUIT			
Le panneau est composé d'un mélange de polymère à base d'éthylène (40%) développé par DuPont et de paraffine (60%) laminé de chaque côté par deux feuilles d'aluminium de 130 µm. Les bords sont recouverts de ruban adhésif en aluminium de 75 µm.			
REACTION AU FEU			
Test à l'aide d'une source à flamme unique	EN 11925-2	Class E	
Test de propagation de la flamme sur la surface	BS476 part 7	Class 1	
BS476 partie 7 & BS476 partie 6 (derrière la plaque de plâtre)	Building Regulations (AD B)	Class 0	
LONGEVITE			
Longévité équivalente à celle du bâtiment			
Chimiquement inerte à la plupart des matériaux			
RUBAN ADHESIF EN ALUMINIUM			
Propriétés descriptives			Unités
Épaisseur		µm	75
Largeur		mm	50

ANNEXE III

ENERGAIN®: FICHE TECHNIQUE ANGLAISE (DECEMBRE 2011)

Tableau A.3- Fiche technique anglaise d'Energain®
Tiré de DuPont (2011)

THERMAL MASS PANEL			
Descriptive properties	Unit	Value	
Thickness	mm	5,2	
Width	mm	1000	
Length	mm	1198	
Area weight	kg/m ²	4,5	
Aluminium thickness (sheet)	µm	100	
Aluminium thickness (edges)	µm	75	
Thermal properties	Test method		
Paraffin loading	Comparative test by DSC	%	60
Melt point (paraffin)	DSC method (1°C/min)	°C	21,7
Latent heat storage capacity (0°C to 30°C)	DSC method (1°C/min)	kJ/kg	>70
Total heat storage capacity (0°C to 30°C)	DSC method (1°C/min)	kJ/kg	~140
Physical properties			
Aluminium sheet delamination force	Internal Dupont test	N/cm	>20
Conductivity solid	BS EN 12667-2001	W/(m.K)	0,18
Conductivity liquid	BS EN 12667-2001	W/(m.K)	0,14
Flash Point (paraffin)	ASTM D56	°C	148
PRODUCT DESCRIPTION			
The panel is a fine mixture of ethylene based polymer (40%) designed by Dupont and paraffin wax (60%) laminated on both sides with a 100 µm aluminium sheet. The edges are closed with a 75 µm aluminium tape.			
REACTION TO FIRE			
Single-flame source test	EN 11925-2	Class E	
Surface spread ok flame test	BS476-7	Class I	
DURABILITY			
Predicted to be durable for the life-time of a building			
Chemically inert with most materials			
ALUMINIUM TAPE			
Descriptive properties	Unit	Value	
Thickness	µm	75	
Width	mm	50	

ANNEXE IV

FICHE TECHNIQUE DE LA PARAFFINE RT21

Tableau A.4 Fiche technique de la paraffine RT21
Tiré de Rubitherm GmbH (2009)

Properties	Unit	Typical Values
Melting area	°C	18-23 Typical being: 21°C
Congealing area	°C	22-19 Typical being: 22°C
Heat storage capacity	kJ/kg	134
Temperature range 15°C to 30°C		
Density solid at 15°C	kg/l	0,88
Density liquid at 25°C	kg/l	0,77
Volume expansion in phase change range	%	14
Heat conductivity	W/(m.K)	0,2
Kin. viscosity at 50°C	mm ² /s	25,71
Flash point (PCM)	°C	154
Corrosion		Chemically inert with respect to most materials
Water hazard		Water hazard class (WGK)

ANNEXE V

RESULTATS DES TESTS SUR LA CAPACITE CALORIFIQUE

Tableau A.5 Résultats des tests de capacité calorifique

Intervalle [6,4:14,4°C] pour le matériau Energain®				
Étape	1	2	3	4
$T_{initiale}$ [°C]	6,4	14,4	6,4	14,4
T_{finale} [°C]	14,4	6,4	14,4	6,4
c [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	4485	4482	4476	4464
Intervalle [34,4:42,4°C] pour le matériau Energain®				
$T_{initiale}$ [°C]	42,4	34,4	42,4	34,4
T_{finale} [°C]	34,4	42,4	34,4	42,4
c [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	2318	2315	2320	2319
Intervalle [6,4:14,4°C] pour le matériau Energain® modifié				
$T_{initiale}$ [°C]	6,4	14,4	6,4	14,4
T_{finale} [°C]	14,4	6,4	14,4	6,4
c [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	3930	3892	3808	3826
Intervalle [26,4:34,4°C] pour le matériau Energain® modifié				
$T_{initiale}$ [°C]	26,4	34,4	26,4	34,4
T_{finale} [°C]	34,4	26,4	34,4	26,4
c [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	2251	2187	2192	2192

ANNEXE VI

RESULTATS DES TESTS AVEC CHANGEMENT DE PHASE

Tableau A.6 Résultats des tests avec changement de phase

Intervalle [14:30°C] pour le matériau Energain®									
Étape	Fusion 1	Solidification 2	Fusion 3	Solidification 4	Fusion 5	Solidification 6	Moyenne Fusion	Moyenne Solidification	Moyenne Fusion & Solidification
T_{pic} [°C]	20,1	15,9	20,0	16,1	19,9	15,8	20,0	15,9	20,0
Q [kJ/kg]	87,87	86,19	87,81	86,24	87,94	86,13	87,87	86,19	87,03
L [kJ/kg]	50,95	49,32	50,90	49,29	50,99	49,38	50,95	49,33	50,14
Intervalle [5:35°C] pour le matériau Energain®									
T_{pic} [°C]	19,8	15,8	20,0	15,2	20,1	15,3	20,0	15,4	20,0
Q [kJ/kg]	138,21	139,59	138,18	139,52	138,28	138,59	138,23	139,23	138,73
L [kJ/kg]	69,13	70,49	69,10	70,40	69,13	69,46	69,12	70,12	69,62
Intervalle [14:30°C] pour le matériau Energain® modifié									
T_{pic} [°C]	19,9	14,7	19,9	14,8	20,1	14,8	20,0	14,8	20,0
Q [kJ/kg]	85,76	85,99	85,65	86,12	85,63	86,28	85,68	86,13	85,90
L [kJ/kg]	48,92	49,13	48,80	49,25	48,73	49,39	48,82	49,26	49,04
Intervalle [5:35°C] pour le matériau Energain® modifié									
T_{pic} [°C]	20,1	14,1	20,0	14,0	20,0	14,2	20,0	14,1	20,0
Q [kJ/kg]	126,67	126,93	126,63	127,39	126,91	127,27	126,74	127,20	126,97
L [kJ/kg]	57,60	57,88	57,54	58,31	57,82	58,22	57,65	58,14	57,90

BIBLIOGRAPHIE

- Abhat, A., D. Heine, M. Heinisch, N.A. Malatidis et G. Neuer. 1981. *Development of a modular heat exchanger with an integrated latent heat storage*. BMFT FBT 81-050. Germany Ministry of Science and Technology. Bonn.
- Abhat, A. 1983. « Low temperature latent heat thermal energy storage : heat storage materials ». *Solar Energy*, vol. 30, p. 313-332.
- Agence Internationale de l'Énergie, Energy Conservation through Energy Storage. 2005. « Annex 17 Advanced thermal energy storage through phase change materials and chemical reaction feasibility studies and demonstration projects ». *International Energy Agency Implementing Agreement on Energy Conservation through energy Storage*.
- Agence Internationale de l'Énergie. 2009. « World Energy Outlook 2009 ». In *International Energy Agency : World Energy Outlook*. En ligne. <http://www.worldenergyoutlook.org/docs/weo2009/WEO2009_es_french.pdf>. Consulté le 24 janvier 2011.
- Agyenim, F., P. Eames et M. Smyth. 2009. « A comparison of heat transfer enhancement in medium temperature thermal energy storage heat exchanger using fins. » *Solar Energy*, vol. 83, p.1509-1520.
- Arkar, C. et S. Medved. 2005. « Influence of accuracy of thermal property data of phase change material on the result of a numerical model of packed bed latent heat storage with spheres ». *Thermochimica Acta*, vol.438, p.192-201.
- ASHRAE, American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers. 1995. *ANSI/ASHRAE Standard 55a-1995 : Thermal Environmental Conditions for Human Occupancy*. Norme technique américaine, ISSN 1041-2336, ASHRAE Standard, 5p
- Baetens, Ruben, Bjorn Petter Jelle et Arild Gustavsen. 2010. « Phase change materials for building applications : A state-of-the-art review ». *Energy and Buildings*, vol.42, p.1361-1368.
- Banu, D., D. Feldman et D. Hawes. 1998. « Evaluation of thermal storage as latent heat in phase change material wallboard by differential scanning calorimetry and large scale thermal testing », *Thermochimica Acta*, vol.317, p.39-45.
- Cabeza, L. F. et A. Castell. 2011. « Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings : A review ». *Renewable and Sustainable Energy reviews*, vol.15, p.1675-1695.

Cabeza, L.F., C. Castellon, M. Nogus, M. Medrano, R. Leppers et O. Zubillaga. 2007. « Use of microencapsulated PCM in concrete walls for energy savings ». *Energy and Building*, vol.39, n°2, p113-119

Convention-Cadre des Nations Unis sur les Changements Climatiques. 2011. « Informations introducives ». In *Version française du site internet de la CCNUCC*. En ligne. <http://unfccc.int/portal_françophone/essential_background/items/3310.php>. Consulté le 24 janvier 2011.

CSTB, Centre Scientifique et Technique du Bâtiment. 2009. « Synthèse du Pass’Innovation 2009-019 ». In *Le site internet du CSTB*. En ligne <http://www.cstb.fr/fileadmin/documents/evaluation/Pass/pass_delivres/PI_2009-019-Synthese.pdf>. Consulté le 10 février 2012.

CSTB, Centre Scientifique et Technique du Bâtiment. 2009. « Certification CSTB Pass’Innovation 2009-019 ». In *Le Site internet Econology*. En ligne <http://www.econology.fr/pdf/DuPont%20de%20Nemours/Pass_Inov_Energain_CS_TB.pdf>. Consulté le 10 février 2012.

Cullen, Jonathan M., Julian M. Allwood et Edward H. Borgstein. 2011. « Reducing Energy Demand : What are the Practical Limits? ». *Environmental Science and Technology*. En ligne. <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es102641n>>. Consulté le 27 janvier 2011.

Darkwa, K. et J-S. Kim. 2005. « Dynamics of energy storage in phase change drywall systems ». *International Journal of Energy Research*, vol. 29, n°4, p.335-343.

DuPont™. 2007. « Fiche technique – Propriétés. » In *La version française du site internet de DuPont™*. En ligne <http://energain.fr/Energain/fr_FR/assets/downloads/documentation/download/energain_datasheet_EN.pdf>. Consulté le 16 décembre 2011.

DuPont™. 2008. « FAQ ». In *Le Site internet Econology*. En ligne <<http://www.econology.fr/pdf/DuPont%20de%20Nemours/FAQ%20Energain.pdf>>. Consulté le 16 décembre 2011.

DuPont™. 2011. « Data Sheet - Measured Properties. ». In *La version britannique du site internet de DuPont™*. En ligne <http://energain.co.uk/Energain/en_GB/assets/downloads/documentation/download/Energain%C2%AE_Datasheet_UK.pdf>. Consulté le 16 décembre 2011.

Dutil, Y., D. R., Rousse, N. Ben Salah, S. Lassue et L. Zalewski. 2011. « A review on phase-change materials: Mathematical modeling and simulations ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, n°1, p.112-130 .

- Environnement Canada. 2008. *Rapport d'inventaire nationale 1990-2008 : sources et puits de gaz à effet de serre au Canada*. Canada : Bibliothèque et Archives Canada, 248p.
- Feldman, D., M.M. Shapiro, P. Fazio et S. Sayegh. 1984. « The compressive strength of cement blocks permeated with an organic phase change material ». *Energy and Buildings*, vol. 6, n°1, p. 85-92.
- Fukai, J., M. Kanou, Y. Kodama et O. Miyatake. 2000. « Thermal conductivity enhancement of energy storage media using carbon fibers ». *Energy Conversion and Management*, vol. 41, p. 1543-1556.
- Fukai, J., M. Kanou, Y. Kodama et O. Miyatake. 2003. « Improvement of thermal characteristics of latent heat thermal energy storage units using carbon-fibers bruhses : experiments and modeling. » *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 45, p. 4781-4892.
- Gohneim, A.A. 1989. « Comparison of theoretical models of phase-change and sensible heat storage for air and water-based solar heating systems ». *Solar Energy*, vol.42, n°3, p.209-220.
- Groupe Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat. 2007. *Changements climatiques 2007 : Rapport de synthèse*. ISBN 92-9169-222-0. Genève (Suisse) : Groupe Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat, 103p
- Hafner, B. et K. Schwarzer. 1999. « Improvement of the heat transfer in a phase-change-material storage. » Proceeding of the 4th workshop of IEA ECES IA annex 10
- Hasnain, S.M. 1998. « Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I : Heat storage : materials and applications ». *Energy Conversion and Management*, vol. 39, n°11, p.1127-1138.
- Hammou, Zouhair Ait et Marcel Lacroix. 2006. « A new PCM storage system for managing simultaneously solar and electric energy ». *Energy and Buildings*, vol. 38, n°3, p.258-265.
- Hasse, Colas, Manuel Grenet, André Bontemps, Rémy Dendievel et Hébert Sallée. 2011. « Realization, test and modelling of honeycomb wallboards containing a Phase Change Material ». *Energy and Buildings*, vol. 43, n°1, p. 232-238.
- Hawes, D., D. Feldman et D. Banu. 1993. « Latent heat storage in building materials ». *Energy and Buildings*, vol. 20, n°1, p. 77-86
- Joulin, Annabelle, Zohir Younsi, Laurent Zalewski, Daniel R. Rousse et Stéphane Lassue. 2009. « A numerical study of the melting of phase change material heated from a

- vertical wall of a rectangular enclosure ». *International Journal of Computational Fluid Dynamics*, vol. 23, n°7, p. 553-566.
- Joulin, Annabelle, Zohir Younsi, Laurent Zalewski, Stéphane Lassue, Daniel R. Rousse et Jean-Paul Cavrot. 2011. « Experimental and numerical investigation of a phase change material : Thermal-energy storage and release ». *Applied Energy*, vol. 88, n°7, p. 2454-2462.
- Kenisarin, M. et K. Mahkamov. 2007. « Solar energy storage using phase change materials ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, p. 1913-1965.
- Khudair, A.M. et M.M Farid. 2004. « A review on phase change energy storage : materials and applications. *Energy Conversion and Management*, vol.45, p.1597-1675.
- Kuznik, Frédéric, Damien David, Kevyn Johannes et Jean-Jacques Roux. 2011. « A review on phase change materials integrated in building walls ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, p.379-391.
- Kuznik, Frédéric, Joseph Virgone et Jean Noel. 2008. « Optimization of a phase change material wallboard for building use ». *Applied Thermal Engineering*, vol. 28, p,1291-1298.
- Kuznik, Frédéric et Joseph Virgone. 2009. « Experimental investigation of wallboard containing phase change material: Data for validation of numerical modeling ». *Energy and Buildings*, vol, 41, p,561-570.
- Kuznik, Frédéric, Joseph Virgone et Kevyn Johannes. 2011. « In-situ of thermal comfort enhancement in a renovated building equipped with phase change material wallboard ». *Renewable Energy*, vol. 36, p, 1458-1462.
- Lassue, Stéphane, S. Guth, D. Leclercq et B. Duthoit. 1993. « Natural convection by heat flux measurement and anemometry using thermoelectric effects ». *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 7, n°2, p.145.
- Leclercq, D et T. Thery. 1983. « Apparatus for simultaneous temperature and heat flow measurement under transient conditions ». *Review of Scientific Instruments*, vol. 54, p. 374–380.
- Marin, J., B. Zalba, L. Cabeza et H. Mehling (2003). « Determination of enthalpy temperature curves of phase change materials with the temperature history method : improvement to temperature dependent properties ». *Measurement Science and Technology*, vol. 14, p. 184-189.

- Mehling, H. et L. F. Cabeza. 2008. *Heat and cold storage with PCM: An up to date introduction into basic and applications.* « Heat and Mass Transfer ». Springer-Verlag GmbH, 308 p.
- Morisson, D.J. et S.I. Abdel-Kalik. 1978. Effects of phase-change energy storage on the performance of air-based and liquid-based solar heating systems ». *Solar Energy*, vol.20, n°1, p.57-67.
- NASA, National Aeronautics and Space Administration. 2012. « Data.GISS: GISS Surface Temperature Analysis: Analysis Graphs and Plots ». In *Le site internet de la Nasa*. En ligne. <http://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs_v3/>. Consulté le 25 mai 2012.
- Naumann, R. et H.H. Emons. 1989. « Results of thermal analysis for investigation of salt hydrates as latent heat-storage materials ». *Journal of Thermal Analysis*, vol. 35, p. 1009-1031.
- Nepper, D.A. 2000. « Thermal dynamics of wallboard with latent heat storage ». *Solar Energy*, vol. 68, p. 393-403.
- Office de l'efficacité énergétique. 2008. « Base de données complète sur la consommation d'énergie, de 1990 à 2008 ». In *Ressources Naturelles Canada*. En ligne. <http://oee.nrcan.gc.ca/organisme/statistiques/bncc/apd/tableaux_complets/index.cfm?attr=0>. Consulté le 24 janvier 2011.
- Pasupathy, A, R. Velraj et R.V. Seeniraj. 2008. « Phase change material-based building architecture for thermal management in residential and commercial establishments ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, p. 39-64.
- Peck, J., J-J. Kim, C. Khang et H. Hong. 2006. « A study of accurate latent heat measurement for a PCM with a low melting temperature using t-history method ». *International Journal of Refrigeration*, vol. 29, p. 1225-1232.
- Peippo, K., P. Kauranen et P.D. Lund. 1991. « A multicomponent PCM wall optimized for passive solar heating ». *Energy and Buildings*, vol. 17, p. 259-270.
- Raj, V., Anthony Raoul et R. Velraj, 2010. « Review on free cooling of buildings using phase change materials ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, p. 2819-2829.
- Rudd, A.F. 1993. « Phase-change material wallboard for distributed thermal storage in buildings ». *ASHRAE Transactions*, vol. 99, n°2, p. 339-346.
- Rubitherm GmbH. 2009. « Product information: Rubitherm RT21 ». In *Le site internet de Rubitherm GmbH*. En ligne.

<http://www.rubitherm.de/english/download/techdata_RT21_en.pdf>. Consulté le 11 décembre 2011.

Salyer, I. et A. Sircar. 1990. « Phase Change Materials for Heating and Cooling od Residential Builings and Other Applications ». In *Proceeding of the 25th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, vol.4, p.236-243.

Sari, A. 2004. « Form-stable paraffin/high density polyethylene composites as a solid-liquid phase change material for thermal energy storage: preparation and thermal properties ». *Energy Conversion and Management*, vol. 45, p. 2033-2042.

Sarier, N. et E. Onder. 2007. « The manufacture of microencapsulated phase change materials suitable for the design of thermally enhanced fabrics ». *Thermochimica Acta*, vol. 452, p. 149-160.

Schossig, P., H-M. Henning, S. Gschwander et T. Haussmann. 2005. « Microencapsulated phase-change materials integrated into construction materials ». *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, n°2-3, p. 297-306.

Sharma, Atul, V.V Tyagi, C.R Chen et D. Buddhi. 2009. « Review on thermal energy storage with phase change materials and applications ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, p. 318-345.

Stovall, T. et J. Tomlinson. 1992. « What Are the Potential Benefits of Including Latent Storage in Common Wallboard? ». In *Proceeding of the 27th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, vol.4, p 265-270.

Telkes, Maria. 1949. « Storing solar heat in chemicals ». *Heating and Ventilation*, vol. 46, p. 79-86.

Telkes, M. 1974. « Solar energy storage ». *ASHRAE Journal*, vol. 16, p. 38-44.

Tyagi, V.V. et D. Buddhi. 2007. « PCM thermal storage in buildings : A state of art ». *Renewable and Sustainable Energy reviews*, vol.11, p. 1146-1166.

Xiao, M., B. Feng et K. Kong. 2002. « Preparation and performance of shape stabilizes phase change thermal storage materials with high thermal conductivity ». *Energy conversion and management*, vol. 43, p. 103-108.

Yamagishi, Y., T. Sugeno, T. Ishige, H. Takeuchi et A. Pyatenko. 1996. « An evaluation of microencapsulated PCM for use in cold energy transportation medium » In *Proceeding of the 31st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, 1996. IECE 96, p. P2077.

- Yinping, Zhan, et Jiang Yi. 1999. « A simple method, the T-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials ». *Measurement Science and Technology*, vol. 10, n°3, p. 201-205.
- Younsi, Zohir, Laurent Zalewski, Stéphane Lassue, Daniel R. Rousse et Annabelle Joulin. 2011. « A Novel Technique for Experimental Thermophysical Characterization of Phase-Change Materials. » *International Journal of Thermophysics*, vol. 32, n°3, p. 674-692.
- Zalba, B., J.M. Marin, L.F. Cabeza et H. Melhing (2003). « Review on thermal energy storage with phase change material : materials, heat transfer analysis and applications». *Applied Thermal Engineering*, vol. 23, p. 251-283.
- Zalewski, L., Annabelle Joulin, Stéphane Lassue, Yvan Dutil et Daniel R. Rousse. 2012. « Experimental study of small-scale solar wall integrating phase change material ». *Solar Energy*, vol.86, p. 208–219.
- Zhang, Y., J. Ding, X. Wang, R. Yang et K. Lin. 2006. « Influence of additives on thermal conductivity of shape-stabilized phase change material ». *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, p. 1692-1702.
- Zhang, Y., K. Lin, R. Yang, H. Di et Y. Jiang. 2006. « Preparation, thermal performance and application of shape-stabilized PCM in energy efficient buildings ». *Energy and Buildings*, vol. 38, n°10, p. 1262-1269.
- Zhang, X-X, Y-F Fan, X-M Tao et K-L Yick. 2005. « Crystallization and prevention of supercooling of microencapsulated n-alkanes ». *Journal of Colloids and Interface Science*, vol. 281, p. 299-306.
- Zhu, Na, Zhenjun Ma et Shengwei Wang, 2009. « Dynamic characteristics and energy performance of buildings using phase change materials : A review ». *Energy Conversion and Management*, vol. 50, n°10, p.3169-318.
- Zrikem, Z. et E. Bilgen. 1987. « Theoretical study of a composite Trombe–Michel wall solar collector system ». *Solar Energy*, vol. 39, n°5, p.409–419.

