

# Etude Expérimentale de Nouveaux Composites MCPs

Dihia Djefel <sup>#1</sup>, Said Makhoulf <sup>#2</sup>, Souad Khedache <sup>#3</sup>, Gilles Lefebvre <sup>\*1</sup>, Laurent Royon <sup>§1</sup>

<sup>#</sup>*L.M.S.E. Laboratory, Mouloud Mammeri University, Po Box 17 RP 15000, Tizi Ouzou, Algeria.*

<sup>1</sup>dihia.dj@gmail.com

<sup>2</sup>saidmakhoulf@yahoo.com

<sup>3</sup>souadkhedache01@gmail.com

<sup>\*</sup>*CERTES-IUT Laboratory, Paris Est Créteil University, 61 Av. Général de Gaulle, 94010 Paris Créteil, France.*

<sup>\*</sup>glt.lefebvre@laposte.net

<sup>\*</sup>*Matière Système Complexe Laboratory, Paris Denis Diderot University, UMR 7057 CNRS 75013 Paris, France*

<sup>§</sup>laurent.royon@univ-mlv.fr

**Résumé**— Ce papier comprend essentiellement la préparation et la caractérisation thermique d'un nouveau matériau composite à changement de phase, par imprégnation de l'acide stéarique (AS) dans la Poudre de Grignon d'Olive (PGO) suivie d'une compression uni-axiale à froid. Dans les composites, FGO agit en tant que matériau de support, et AS est choisi comme le matériau à changement de phase (MCP) en raison de ses propriétés thermiques souhaitables dans le stockage thermique par chaleur latente. La poudre de grignon d'olive a été caractérisée par Granulométrie Laser. La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour déterminer la microstructure de la poudre de grignon et le composite MCP AS/PGO. Les propriétés thermiques ont été étudiées par le calorimètre différentiel à balayage (DSC). L'AS pourrait être retenu par la PGO avec un taux de 50 % en poids sans que le MCP fondu s'infilte à partir du composite et donc, ce composite a été décrit comme une forme stable de composite MCP. Les résultats MEBE ont montré que l'AS est confiné dans la PGO. Les températures de fusion et de solidification et les chaleurs latentes du composite sont mesurées comme 55.44 °C et 51.38 °C; 111.10 J/g et 109.85 J/g, par analyse DSC. Par ailleurs, la conductivité thermique du matériau composite MCP est améliorée par l'addition de 7 % en poids du graphite. En conséquence, ce composite MCP pourrait être considéré comme ayant un bon potentiel pour le stockage de l'énergie thermique en raison de ses bonnes propriétés thermiques de stockage d'énergie et sa bonne conductivité thermique.

**Mot clés**— L'acide stéarique; Poudre de grignon d'olive; composite MCP; Propriétés thermiques

## I. INTRODUCTION

Le stockage de l'énergie thermique par chaleur latente avec des matériaux à changement de phase (MCPs) a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche ces dernières années, en raison de la chaleur latente considérable d'un matériau à changement de phase et sa caractéristique de température constante entre le stockage et la libération d'énergie. [1,2].

Il est connu qu'une large gamme de MCP inorganiques et organiques et eutectiques ont été étudiés, tels que les hydrates de sels, la paraffine, les acides gras et leurs mélanges binaires [3]. Parmi les MCPs étudiés, les acides gras considérés comme MCP potentiels. En dépit de leurs propriétés

souhaitables bien connus pour le stockage de l'énergie thermique que les autres MCP. Comme acide gras, l'acide stéarique est un MCP important et a été largement préférés en raison de sa densité de stockage élevée, ses excellentes propriétés thermiques (chaleur latente de fusion, une bonne stabilité chimique, la non-toxicité, le stockage de petit volume, peu de sous-refroidissement) [4, 5, 6]. Mais, la mauvaise conductivité thermique est un inconvénient majeur de cet acide. L'ajout d'un matériau à haute conductivité thermique dans les composites MCPs peut améliorer ce problème. Le graphite expansé (GE) a été considéré comme un excellent candidat pour l'amélioration de la conductivité thermique en raison de leurs propriétés souhaitables [7].

Par conséquent, au cours des dernières décennies, plusieurs MCPs avec des matériaux de support différents ont été préparés et caractérisés comme pour des applications différentes. De l'examen précédent, on peut conclure qu'il y a beaucoup de documents utilisant les composites MCPs avec stockage d'énergie thermique.

Ce travail est axé sur la préparation, la caractérisation et la détermination des propriétés thermiques des composite MCP AS/PGO et AS/PGO/Gr comme de nouveaux types de matériaux à changement de phase pour le stockage de l'énergie thermique.

## II. EXPERIMENTAL

### A. Matériels

L'acide stéarique (pur à 90% avec une température de fusion 59 °C et une chaleur latente de 190 J/g) est utilisé comme matériau à changement.

La poudre de grignon d'olive, obtenue à partir du grignon (diamètre moyen des particules 112 µm) est utilisée comme matériau de support du matériau à changement de phase. Le grignon d'olive utilisé a été récupéré d'une huilerie moderne fonctionnant avec un système à deux phases, située dans une région à vocation oléicole (Tizi-Ouzou, Nord Algérie). Les fragments coque ont été séparés de la pulpe par le procédé de tamisage et les fragments de coque ont été par la suite lavés à l'eau chaude et séchés à l'étuve à la température de 105 °C, pendant 24 heures. Les fragments solides ont été broyés au

moyen d'un broyeur électrique pour céréales et la distribution de la taille des particules a été déterminée par granulométrie laser.

Le graphite utilisé dans ce travail, pour améliorer la conductivité thermique du composite AS/PGO, est un graphite recyclé.

### B. Le moule



Fig. 1 Image du moule

Le moule utilisé est en acier d'empreinte prismatique (de dimension 40mm.40mm.50mm) à parois parfaitement lisses. Il est muni d'un piston qui sert à comprimer le mélange introduit manuellement dans l'empreinte. L'ensemble moule/piston est placé entre les deux plateaux d'une machine de compression (machine universelle de traction/compression de type Olhestro). Une force contrôlée est appliquée par la machine lors de la mise en forme. Le démoulage se fait par poussée lente du piston à travers l'une des extrémités du moule qui s'appuie sur deux autres plaques de longueur plus grande que celle de l'empreinte.

### C. Préparation des composites MCPs

Le composite AS/PGO est préparé par ajout de la poudre de grignon dans l'acide stéarique fondu. Puis, la température est ajustée à 70 °C utilisant un bain marie à température constante. Afin de déterminer la fraction massique de l'acide stéarique la plus élevée sans fuite, des composites MCPs sont préparés à différentes fractions massiques de l'acide stéarique (la fraction de 50 % est retenue). Le mélange est remué pendant 2h puis versé dans le moule pour subir une compression uni-axiale. Pour améliorer la conductivité thermique du composite MCP AS/FGO, du graphite (7%) est ajouté à la composition initiale. La FIG. 2 montre la nature des poudres utilisées et la géométrie des plaques composites MCPs AS/ FGO (désigné par COMP1) et AS/FGO/Gr (désigné par COMP2).

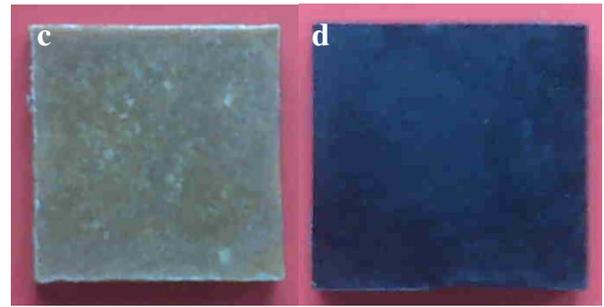


Fig. 2 Les images des produits utilisés pour la préparation des composites MCPs

### D. Caractérisation des composites MCPs

La taille des particules de la poudre de grignon d'olive est déterminée par granulométrie laser (Matersizer 2000, Malvern Instruments, Scirocco 2000 A) et la distribution des particules est réalisée par voie sèche. De plus, la Microscopie Electronique à Balayage Environnemental (MEBE, de type PHILLIPS ESEM XL 30), avec une tension d'accélération de 20 kV, est utilisée pour examiner la microstructure de la farine de grignon d'olive ainsi que la surface des composites MCPs. Les propriétés thermiques (température de changement de phase et les chaleurs latentes solide-liquide) des composites MCPs sont mesurées à l'aide d'un calorimètre de type DSC-822e commercialisé par Mettler-Toledo programmé avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 5°C/min. L'évaluation des courbes DSC résultantes a été faite avec le logiciel STAR<sup>c</sup> SW 9.10 de Mettler-Toledo. La variation d'enthalpie et la température sont obtenues à partir de l'intégration de la réponse de signal de flux de chaleur DSC. Plus précisément, pour la température de changement de phase (à la fois la fusion et la solidification), le pic de température a été considéré comme représentant la température des matériaux à changement de phase.

La conductivité thermique est une propriété importante [8] dans les applications de stockage d'énergie. Dans cette étude, les conductivités thermique des composites MCPs ont été déterminées par la méthode du disque à chaud à la température ambiante (25 °C) en utilisant un appareil de mesure de conductivité (500 Hot Disk TPS). La méthode d'analyse est basée sur la théorie du Hot Disk source transitoire de plan (TPS) [9]. Une sonde constituée d'une double spirale sérigraphiée de nickel sur un support isolant de Kapton a été placée entre deux échantillons de la même dimension. Un niveau de puissance a été appliqué à la sonde, et l'élévation de température a été déterminée à partir de la variation de la résistance du nickel. Les éprouvettes cubiques de l'échantillon ont été formées par compression afin de réduire au minimum la porosité du système. Le diamètre de la sonde utilisée pour les tests était de 3,200 mm (C5465 référence).

## III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

### A. La granulométrie laser

La distribution granulométrique de la poudre de grignon d'olive est représentée sur la figure 3. La poudre de grignon d'olive présente une répartition granulométrique centrée et de type monomodale. Les diamètres caractéristiques  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$ , calculés à partir de la courbe des fréquences cumulées sont respectivement de 45,770  $\mu\text{m}$ , 112,720  $\mu\text{m}$  et 202,612  $\mu\text{m}$ .

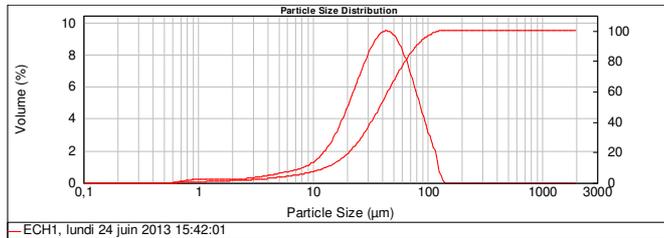


Fig. 3 Répartition granulométrique de la PGO mesurée avec un granulomètre laser exprimée en fraction volumique

### B. Caractérisation de la morphologie des composites MCPs

Les FIG. 4a représentent l'image MEBE de la poudre utilisée dans cette étude. Le grignon présente une distribution de taille variable et une surface non lisse (FIG. 4a). Les composites MCPs préparés par dispersion et compression uniaxiale à froid ont été fracturés. La FIG. 2b présente l'image MEBE de la surface fracturée de composite COMP1. Elle montre que l'acide stéarique est bien confiné dans les pores et en surface de la poudre.

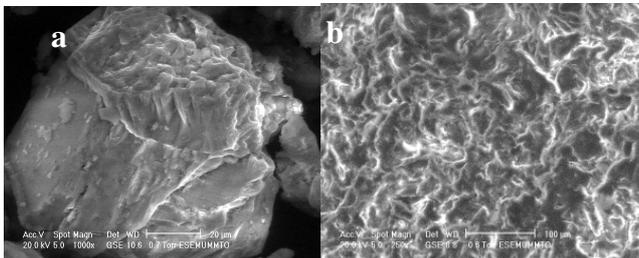


Fig. 4 Images MEBE de : a) Poudre de grignon ; b) Surface fracturée du COMP1.

### C. Propriétés thermiques des composites MCPs

Les propriétés thermiques des composites MCPs, telles que la température de fusion et la chaleur latente, sont déterminés par analyse DSC. Les expériences sont répétées trois fois pour chaque échantillon et les valeurs moyennes sont reportées dans le tableau II. Le thermogramme de l'acide stéarique pure est représenté sur la 5a. Cette courbe sert de référence pour évaluer les changements dans les propriétés thermiques des composite MCPs. La Fig. 5b et 6c représentent respectivement les courbes DSC des composites MCPs COMP1 et COMP2. Il peut être vu à partir du tableau I et de la Fig. 5 que les températures de changement de phase solide-liquide (température de fusion) des composites MCPs durant le processus de solidification sont proches de celle de l'acide

stéarique. Durant le processus de fusion celles-ci sont légèrement décalées de celle de l'acide stéarique.

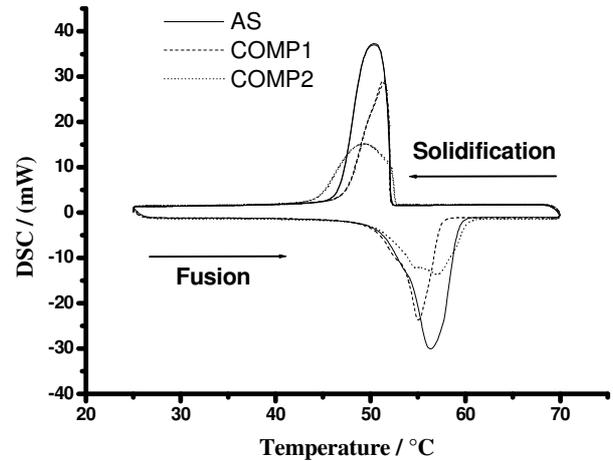


FIG. 5 - Courbes de fusion de l'acide stéarique, COMP1 et COMP2.

Concernant, les chaleurs latentes de fusion et de solidification sont inférieures à celle de l'acide stéarique seul mais restent acceptables pour les applications de stockage par chaleur latente. Cette différence est due probablement aux pourcentages de l'acide stéarique confiné dans les COMP1 et COMP2.

### D. Mesure de la conductivité thermique

Le tableau. II résume les résultats expérimentaux des conductivités thermiques des composites MCPs. La conductivité thermique du comp1, sans graphite, à température ambiante (25°C) a été mesurée de 0,2346  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Afin d'améliorer la conductivité thermique du composite

TABLE I  
 CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE STEARIQUE, COMP1 ET COMP2  
 DURANT LE PROCESSUS DE SOLIDIFICATION

échantillon	Les températures caractéristiques durant le processus de solidification (°C)			$\Delta H_{pc}^f$ (kJ/kg)
	Onset $T_o^f$	End $T_e^f$	Peak $T_p^f$	
Stearic acid	52.23	46.90	50.42	190.47
Comp1	52.1	47.40	51.38	109.85
Comp2	52.65	44.34	49.25°	98.34

TABLE II  
 CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE STEARIQUE, COMP1 ET COMP2  
 DURANT LE PROCESSUS DE FUSION

Echantillon	Les températures caractéristiques durant le processus de fusion (°C)			$\Delta H_{pc}^m$ (kJ/kg)
	Onset $T_o^f$	End $T_e^f$	Peak $T_p^f$	
Stearic acid	52.85	59.14	56.30	189.36
Comp1	52.47	58.05	55.44	111.10
Comp2	48.99	60.57	57.03	98.25

50 % dans chaque composite. Les résultats MEBE révèlent que l'acide stéarique a été distribué de façon homogène dans la structure poreuse des poudres utilisées. Les résultats de la DSC montrent que les températures de fusion et les chaleurs latentes du COMP1 et COMP2 sont acceptables pour des applications de stockage d'énergie thermique par chaleur latente.

#### REFERENCES

MCP (Comp1), le graphite a été ajouté avec une fraction massique de 7 % et sa conductivité thermique a été mesurée de  $0,3451 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . On peut voir que la conductivité thermique du composite MCP sans graphite a été améliorée avec l'ajout du graphite.

TABLEAU III  
 LES VALEURS DES CONDUCTIVITES THERMIQUES  
 EXPERIMENTALES DES COMPOSITE MCPS

Type	Weight fraction (%)	Thermal Conductivity ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
COMP1	0	0,2346
COMP2	7	0,3451

#### IV. CONCLUSION

Cette étude porte sur l'élaboration et la caractérisation de nouveaux composites MCPs pour le stockage de l'énergie thermique et à partir des résultats obtenus les points importants qui se dégagent sont :  
 Deux types de composites MCPs, Acide stéarique/Poudre de grignon d'olive et Acide stéarique/ Poudre de grignon d'olive /Graphite recyclé ont été préparés par imprégnation de l'acide stéarique dans la poudre de grignon d'olive suivie d'une pression uni-axiale à froid. Le pourcentage massique maximal de l'acide stéarique confiné dans le COMP1 et COMP2 est de

- [1] A. Abhat, "Low Temperature Latent Heat Thermal Energy Storage: Heat Storage Materials. *Solar Energy*," *Solar Energy*, vol 30, pp 313-332, 1983.
- [2] I. Dincer and S. Dost, "A Perspective on Thermal Energy Storage Systems for Solar Energy Applications," *Int. J. Energy Research*, vol 20, pp 547-557, June 1996 .
- [3] F. Agyenim, N. Hewitt, Ph. Eames, M. Smyth, "A Review of Materials, Heat Transfer and Phase Change Problem Formulation for Latent Heat Thermal Energy Storage Systems (LHTESS)," *Renew Sust Energy Rev*, vol 14, pp 615-628, February 2010.
- [4] D. Feldman, M.M. Shapiro, D. Banu and C.J. Fuks. Fatty acids and Their Mixtures as Phase-Change Materials for Thermal Energy Storage. *Sol. Energy. Materials* 18 (1989) 201-216
- [5] A. Hasan and A. A. Sayig, Some Fatty Acids as Phase-Change Thermal Energy Storage Materials, *Renewable. Energ.* 4 (1994) 69-76. Elsevier Science Ltd
- [6] A. Sari and C. Alkan, Preparation and Thermal Energy Storage Properties of Poly(n-butyl methacrylate)/Fatty Acids Composites as Form-Stable Phase Change Materials, *Wiley Online Library POLYMER COMPOSITES*—2012
- [7] Y.Yuan, N. Zhang, W. Tao, X. Cao and Y. He, Fatty Acids as Phase Change Materials: Areview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29 (2014) 482-498.
- [8] A. Elgafy, and K. Lafdi, "Effect of carbon nanofiber additives on thermal behavior of phase change material," *Carbon*, vol 43,pp 3067-3074, December 2005.
- [9] A. Sari, and A. Karaipekli, "Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material," *Appl. Therm. Eng.*, vol 27,pp 1271-1277, June 2007.