



République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la  
recherche scientifique



Université Saad Dahleb Blida 1

Faculté des sciences  
Département de physique

## MEMOIRE

**Pour L'obtention Du Diplôme de Master**

En physique des matériaux

### Thème :

**Etude et caractérisation optique et thermique d'un matériau à  
changement de phase dopé par  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  pour solaire**

Réalisé par :

**KAOUAR MOHAMED**

Soutenu le 19/07/2022 devant le jury composé de :

Mr M.DERBAL

Professeur /USDB1

Président

Mr B.REKIK

Professeur /USDB1

Examineur

Mr L. MAIFI

MRB / CRTSE

Encadreur

## ملخص :

من احد أهم حلول مشكلة مردود الألواح الشمسية نتيجة لتأثرها الشديد بدرجات الحرارة العالية استعمال الطاقة الكامنة لبعض المواد متغيرة الطور لامتصاص حرارة اللوح أثناء مرحلة التحول صلب سائل و تخزين تلك الطاقة الحرارية. لكن عيب هاته المواد هي ناقلتها الحرارية الضعيفة من اجل حل هاته المشكلة احد أهم الحلول المقترحة إضافة جزيئات صغيرة جدا من مواد ذات انتقالية عالية جدا إلى مادة التغير الطور لتحسين انتقاليته و تحسين مردود التبادل الحراري و هو هدفنا في هذا البحث.

## الكلمات المفتاحية:

مادة التغير الطور؛ جزيئات صغيرة؛ الألواح الشمسية.

## Résumé :

L'une des solutions les plus intéressantes au problème de rendement des panneaux solaires en raison des effets des températures élevées sur ces derniers est l'utilisation de la chaleur latente de certains matériaux à changement de phase pour absorber l'excès de chaleur des panneaux pendant la transition de phase solide-liquide et de pouvoir stocker cette énergie thermique. Cependant l'un des inconvénients majeurs de ces MCPs reste leur faible conductivité thermique. Afin de résoudre ce problème, l'une des solutions proposées ici est d'ajouter de très petites particules de taille nanométrique à forte conductivité au matériau à changement de phase de base pour améliorer sa conductivité thermique et améliorer ainsi le transfert de chaleur et l'efficacité d'échange, qui reste notre objectif dans ce travail.

## Mots clés :

Matériaux à changement de phase ; Nanoparticule ; Refroidissement des panneaux photovoltaïques.

## ABSTRACT:

One of the most important solutions to the efficiency problem of solar panels due to their effect on high temperatures is the use of the latent energy of certain phase change materials to absorb excess heat on the panels. during the solid-liquid phase transformation and store this thermal energy. However, one of the mean disadvantage of these materials is their low thermal conductivity. In order to solve this problem, one of the solutions proposed is to add nanometric particles with high thermal conductivity to the basic phase change material in order to improve its conductivity, the exchange thermal efficiency, which is our objective in this work.

## Keywords:

Phase change materials; Nanoparticules; Photovoltaic panel cooling.

# Remerciements

Le grand merci revient encore et toujours à notre DIEU le tout puissant qui m'a donné le courage et la patience et qui a éclairé mon chemin pour achever ce travail. La réalisation de ce mémoire est indissociable de son contexte familial, scientifique et matériel. Nombreux sont ceux qui m'ont soutenu, aidé ou supporté. Je suis reconnaissant à tous, d'avoir été là, quand il le fallait, de s'être investi, d'avoir partagé, d'avoir contribué, autant que possible pour que ce mémoire se fasse. Ce présent travail a été effectué au niveau du laboratoire de chimie (centre de recherche des technologies des semi-conducteurs pour l'énergétique CRTSE d'Alger). Je tiens tout d'abord à remercier :

- Mon encadreur Monsieur MAIFI LYES maître de conférences B au centre de recherche des technologies des semi-conducteurs pour l'énergétique CRTSE d'Alger, pour le temps qu'il a consacré à m'apporter les outils méthodologiques indispensables à la conduite de cette recherche, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils. Mon président de mémoire Monsieur DERBAL MOURAD Professeur à l'Université de Saad Dahleb Blida 1 et mon examinateur Monsieur REKIK BRAHIM Professeur à l'Université de Saad Dahleb Blida 1 qui ont, tout d'abord accepté de m'encadrer, puis ont soutenu, orienté, enrichi, critiqué, bref, dirigé... ma recherche. Je leur dois évidemment aussi beaucoup pour le soutien moral et quotidien qu'ils m'ont apporté, ainsi que la patience qu'ils ont su montrer. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance et gratitude. Je remercie, aussi tous les membres du laboratoire LASICOM (laboratoire des surfaces, interfaces et couches minces) de faculté des sciences de l'université Saad Dahleb Blida 1.

# SOMMAIRE

## Résumé

## Remerciement

Liste des figures	7
-------------------	---

Liste des tableaux	9
--------------------	---

Nomenclature	10
--------------	----

Introduction Générale	11
-----------------------	----

## CHAPITRE 1.GENERALITES SUR LES MCPS ET LES NANOPARTICULES

1.1. Introduction.....	14
1.2. Définitions.....	14
1.3. Les différents changements d'état .....	14
1.4. Principe de changement de phase.....	15
1.5. Différents types des matériaux à changement de phase.....	15
1.5.1. Les matériaux à changement de phase (MCP) inorganiques.....	15
1.5.2. Les matériaux à changement de phase MCP Organiques.....	17
1.5.3. Les matériaux à changement de phase MCP eutectiques.....	18
1.5.4. Propriétés thermiques de certains matériaux à changement de phase MCP.....	19
1.6. La paraffine.....	20
1.7. Utilisations des matériaux à changement de phase(MCP).....	21
1.7.1. Dans l'industrie textile.....	21
1.7.2. Dans le transport des produits alimentaires.....	22
1.7.3. Stockage de chaleur aux bâtiments.....	22
1.7.4. Le stockage de l'énergie thermique.....	23
1.7.5. Les MCP en combinaison avec un système énergétique, solaire ou autre.....	23
1.8. Le changement de phase d'un point de vue énergétique.....	23
1.8.1. Changement de phase d'un corps pur idéal .....	23

1.8.2. Changement de phase d'un corps réel.....	26
1.9. Les nanoparticules.....	27
1.9.1. Introduction.....	27
1.9.2. Définition des nanoparticules.....	27
1.9.3. Nanoparticules et les fluides porteurs.....	27
1.9.4. Utilisation des nanoparticules dans le domaine d'énergie.....	28
1.10. Le chlorure d'aluminium.....	28
1.10.1 La structure d 'AlCl <sub>3</sub> .....	29
1.11 L'oxyde d'indium .....	30
1.12. Conclusion.....	32
<b>CHAPITRE 2. ETAT DE L'ART DES MCPs</b>	
2.1. Introduction.....	34
2.2. Utilisation de matériau à changement de phase MCP dans les plaques.....	34
2.3. Utilisation de matériau à changement de phase MCP dans les capsules sphériques .....	37
2.4. Utilisation de matériau à changement de phase MCP dans les cylindres.....	45
2.5. L'utilisation de matériau à changement de phase avec nanomatériaux .....	47
2.6. Conclusion.....	48
<b>CHAPITRE 3. MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE</b>	
3.1. Introduction.....	50
3.2. Mise en œuvre expérimentale.....	50
3.3. Résultats et discussions.....	51
3.3.1. Evolution de température de fusion en fonction du temps.....	51
3.3.2. Principe de fonctionnement de la calorimétrie thermique différentielle .....	53
3.3.3. Résultats mesure DSC.....	56
3.3.4. Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	58
3.3.5. Résultats mesure ATG.....	58
3.3.6. Analyse par spectrométrie infrarouge de fourrier (FTIR).....	59

3.3.7. Analyse par photoluminescence (PL).....	62
3.3.8. Détermination de la morphologie des couches par microscope électronique à balayage	64
3.3.9. L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	65
3.4 . Conclusion.....	67
<b>Conclusion Générale et Perspectives</b> .....	<b>68</b>
<b>Bibliographie</b> .....	



# LISTE DES FIGURES

<b>1.1</b>	Acide Laurique.....	<b>16</b>
<b>1.2</b>	Sels Hydratés.....	<b>17</b>
<b>1.3</b>	Acide gras.....	<b>18</b>
<b>1.4</b>	Paraffines brutes, en capsulées, en poudre ou en granulés.....	<b>20</b>
<b>1.5</b>	Utilisation de matériaux à changement de phase dans les textiles.....	<b>22</b>
<b>1.6</b>	Les différents changements d'état.....	<b>24</b>
<b>1.7</b>	Le diagramme des phases.....	<b>25</b>
<b>1.8</b>	Evolution de température en fonction du temps pour un corps réel.....	<b>26</b>
<b>1.9</b>	La structure monoclinique du chlorure d'aluminium.....	<b>29</b>
<b>1.10</b>	La structure cubique centrée du l'oxyde d'indium.....	<b>30</b>
<b>1.11</b>	La structure rhomboédrique du l'oxyde d'indium.....	<b>31</b>
<b>2.1</b>	Mur avec MCP et TIM.....	<b>34</b>
<b>2.2</b>	Schéma du plancher chauffant.....	<b>35</b>
<b>2.3</b>	Coupe verticale du système.....	<b>36</b>
<b>2.4</b>	Schéma de la cuve de stockage.....	<b>37</b>
<b>2.5</b>	Schéma du lit de stockage.....	<b>38</b>
<b>2.6</b>	Le modèle Assis et al en 2009.....	<b>39</b>
<b>2.7</b>	Photographies de l'expérience avec la N-octadécane encapsulé dans une sphère et les résultats des simulations.....	<b>40</b>
<b>2.8</b>	Evolution de T(t) pour les résultats numériques à deux positions différentes de l'axe vertical.....	<b>41</b>
<b>2.9</b>	Evolution de T (t) expérimentales, à deux positions différentes de l'axe vertical.....	<b>41</b>
<b>2.10</b>	Schéma du système expérimental.....	<b>42</b>
<b>2.11</b>	Evolution de température de MCP en fonction de temps pour différent diamètres de capsule.....	<b>43</b>
<b>2.12</b>	Une comparaison entre les résultats de simulation les expérimentales sur la température du lit.....	<b>44</b>
<b>2.13</b>	Variation de temps de charge pour le système TES à y/H=0.5 avec le temps (HTF	<b>44</b>



	de 1 L/min).....	
<b>2.14</b>	Représentation schématique d'une LHSU.....	<b>45</b>
<b>2.15</b>	Distribution de température radiale à $X = 12.73$ en fonction du temps pendant la solidification.....	<b>46</b>
<b>2.16</b>	Schéma du système de stockage d'énergie thermique latente: a) unité de stockage,b) module de stockage.....	<b>46</b>
<b>2.17</b>	Energie stockée dans le MCP pour différent nombre de Reynolds ( $R1=1$ cm, $R2=2$ cm et $L=10$ cm).....	<b>47</b>
<b>3.1</b>	Moyen expérimentaux.....	<b>50</b>
<b>3.2</b>	Dopants utilisés.....	<b>51</b>
<b>3.3</b>	La variation de la température en fonction du temps d' $In_2O_3$ et pour différents taux de dopage d'une masse de 5g.....	<b>52</b>
<b>3.4</b>	La variation de la température en fonction du temps d' $AlCl_3$ et pour différents taux de dopage d'une masse de 5g.....	<b>52</b>
<b>3.5</b>	Principe de fonctionnement DSC.....	<b>54</b>
<b>3.6</b>	Courbes DSC $q=f(T)$ de paraffine dopé par $AlCl_3$ et $In_2O_3$ (20%).....	<b>56</b>
<b>3.7</b>	La perte de la masse $dm$ en fonction de la température pour paraffine pure, dopé $AlCl_3$ et $In_2O_3$ (20%).....	<b>59</b>
<b>3.8</b>	FTIR paraffine pure, paraffine dopé $AlCl_3$ 10% et 20% .....	<b>60</b>
<b>3.9</b>	FTIR paraffine pure, paraffine dopé $In_2O_3$ 10% et 20% .....	<b>60</b>
<b>3.10</b>	Photoluminescence paraffine pure, paraffine dopé $In_2O_3$ et $AlCl_3$ 20%.....	<b>62</b>
<b>3.11</b>	Image de MEB Paraffine dopé 20% $AlCl_3$ *5000.....	<b>65</b>
<b>3.12</b>	Image de MEB Paraffine dopé 20% $AlCl_3$ *25000.....	<b>65</b>
<b>3.13</b>	Image de MEB Paraffine *800.....	<b>66</b>

# LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.1</b>	Avantages et inconvénients des différents changements d'état.....	<b>15</b>
<b>Tableau 1.2</b>	Propriétés thermiques de certains MCPs.....	<b>19</b>
<b>Tableau 1.3</b>	les sites, les éléments et les positions des atomes qui forment la maille élémentaire de chlorure d'aluminium.....	<b>29</b>
<b>Tableau 1.4</b>	les sites, les éléments et les positions des atomes qui forment la structure cubique centrée du l'oxyde d'indium.....	<b>30</b>
<b>Tableau 1.5</b>	les sites, les éléments et les positions des atomes qui forment la structure rhomboédrique du l'oxyde d'indium.....	<b>31</b>
<b>Tableau 3.1</b>	Caractéristiques des dopants et paraffine.....	<b>51</b>
<b>Tableau 3.2</b>	Temps de changement de phase pour deux dopants et différents taux de dopage pour une masse de 5g.....	<b>53</b>
<b>Tableau 3.3</b>	La chaleur absorbée par les matériaux.....	<b>57</b>
<b>Tableau 3.4</b>	DSC de la paraffine.....	<b>58</b>

# NOMENCLATURE

Acronymes		Unité
<b>Cp</b>	<b>Chaleur spécifique</b>	<b>(J/kg.K)</b>
<b>d</b>	<b>Diamètre</b>	<b>(m)</b>
<b>e</b>	<b>Epaisseur</b>	<b>(m)</b>
<b>Ga</b>	<b>Grashof</b>	<b>/</b>
<b>g</b>	<b>Accélération gravitationnelle</b>	<b>(m/s<sup>2</sup>)</b>
<b>H</b>	<b>Hauteur</b>	<b>(m)</b>
<b>h</b>	<b>Enthalpie</b>	<b>(J/kg)</b>
<b>K</b>	<b>Conductivité thermique</b>	<b>(W/mK)</b>
<b>L<sub>f</sub></b>	<b>Chaleur latente</b>	<b>(j/kg)</b>
<b>l</b>	<b>Longueur</b>	<b>(m)</b>
<b>m</b>	<b>Masse</b>	<b>(kg)</b>
<b>mp</b>	<b>Débit massique</b>	<b>(kg/s)</b>
<b>MCP</b>	<b>Matériau à changement de phase</b>	
<b>P</b>	<b>Pression</b>	<b>(Pa) (N/m<sup>2</sup>)</b>
<b>Pr</b>	<b>Prandtl</b>	<b>/</b>
<b>Re</b>	<b>Reynolds</b>	<b>/</b>
<b>r</b>	<b>Rayon</b>	<b>(m)</b>
<b>T</b>	<b>Température</b>	<b>(°C , K)</b>
<b>t</b>	<b>Temps</b>	<b>(s)</b>
<b>LHSU</b>	<b>Unité de stockage de la chaleur latente</b>	
<b>HTF</b>	<b>La dégradation thermique des fluides</b>	
<b>TES</b>	<b>Stockage d'énergie thermique</b>	
<b>TIM</b>	<b>Le matériau d'interface thermique</b>	
<b>x</b>	<b>taux de dopage</b>	<b>/</b>
<b>Symboles</b>		
<b>a</b>	<b>Ambiante</b>	
<b>e</b>	<b>Extérieur</b>	
<b>f</b>	<b>Fusion</b>	
<b>h</b>	<b>Hydraulique</b>	
<b>i</b>	<b>Intérieur</b>	
<b>l</b>	<b>Liquide</b>	
<b>m</b>	<b>Matériau</b>	
<b>n</b>	<b>Nano</b>	
<b>s</b>	<b>Solide</b>	
<b>Symboles grec</b>		
<b>P</b>	<b>Masse volumique</b>	<b>(kg/m<sup>3</sup>)</b>
<b>Θ</b>	<b>Coordonnée cylindrique, Angle</b>	
<b>μ</b>	<b>La viscosité dynamique</b>	<b>(kg/m.s)</b>
<b>Φ</b>	<b>Fraction liquide</b>	

## INTRODUCTION GENERALE

L'énergie photovoltaïque avec un rendement faible nécessite pour concurrencer l'énergie conventionnelle (Fuel et Nucléaire) l'utilisation de grandes surfaces pour capter le plus de rayonnement possible. Toutefois capter un fort rayonnement va provoquer l'échauffement du matériau semi-conducteur qui va détériorer les longueurs d'onde des porteurs en abaissant considérablement le rendement des cellules composant le panneau. Une des solutions à ce problème est la conception de système hybride permettant la production simultanée de l'énergie thermique et de l'électricité. Pour cela il faut imaginer des dispositifs qui permettent la récupération de l'énergie thermique, en refroidissant le matériau. Le gain est alors double, puisque l'on améliore le rendement du panneau par refroidissement et l'on récupère l'énergie thermique utilisable. Pour cela, l'utilisation des matériaux à changement de phase MCP permet la récupération de l'énergie thermique lors du changement de phase, en refroidissant le panneau, ce qui améliore le rendement.

Un des objectifs de l'utilisation des matériaux à changement de phase innovants est d'allonger la durée de refroidissement des panneaux au-delà de 8h, ce qui correspond au temps moyen de fort ensoleillement dans nos régions sahariens. Malheureusement, les matériaux à changement de phase (MCP) ont une conductivité thermique assez faible de l'ordre de  $0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  en moyenne, ce qui ne permet pas d'avoir un bon transfert thermique pendant les processus de refroidissement/échauffement [1-8]. Pour résoudre ce problème durant chaque processus, l'injection de particules solides très fines de forte conductivité thermique dans le matériau à changement de phase est proposée [5-7]. Récemment, avec le développement de la nanotechnologie, les chercheurs ont commencé à améliorer la conductivité thermique par l'ajout de nanoparticules dans différents fluides, dits «nano fluides», qui peut se traduire par l'amélioration de la conductivité thermique du fluide de base.

Dans ce travail, on s'intéresse à l'évolution du temps de changement de phase en fonction de la masse d'une paraffine pure de type  $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$ . Une autre étude concerne son évolution en fonction de la nature du dopant et du taux de dopage. Ce genre d'étude n'a pas encore été effectué, alors qu'il est d'une grande importance relativement au refroidissement des panneaux solaires en milieux sahariens par l'utilisation du stockage de l'énergie thermique faisant intervenir la chaleur latente dans un matériau à changement de phase. Comme types de dopants, nous nous intéressons à l'effet du dopage par  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  de la paraffine, sur le temps de changement de phase de la paraffine.

Le présent mémoire est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre porte sur les généralités sur les matériaux à changement de phase et les nanomatériaux.

Le deuxième chapitre est consacré aux travaux réalisés dans le domaine et à l'état de l'art sur l'utilisation des matériaux à changement de phase pour le stockage et le refroidissement. Aussi quelques études de stockage d'énergie avec un mélange MCP/nanoparticules sont citées.

Le troisième chapitre constitue la partie la plus importante de ce mémoire. Elle comporte l'étude expérimentales et l'interprétation des résultats obtenus pour les configurations étudiées.

On terminera cette étude par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

*Chapitre 01*

**Généralités sur les MCPs et les  
nanoparticules**

## 1.1. Introduction

Le stockage de l'énergie thermique par chaleur latente intéresse la communauté scientifique depuis plusieurs décennies. Les utilisations et les développements sont multiples et dans plusieurs domaines. Les matériaux à changement de phase (MCP) sont un vecteur prometteur pour le stockage de chaleur dans les matériaux puisqu'ils permettent le stockage par chaleur sensible et par chaleur latente.

## 1.2. Définition

On appelle matériau à changement de phase MCP tout matériau capable de changer d'état physique dans une plage de température restreinte. Ce matériau met à profit sa capacité d'absorber ou de libérer de l'énergie pendant son changement de phase. Quand le point de fusion est atteint, le matériau à changement de phase MCP passe de l'état solide à l'état liquide, ce qui est accompagné d'une absorption d'énergie. Ce processus aide ainsi à réduire l'augmentation de la température ambiante. Dans le cas réversible, c'est-à-dire lorsque le matériau passe de l'état liquide à l'état solide, la chaleur absorbée est libérée. Les changements de phase se produisent sans variation de température, ce qui signifie que de grandes quantités d'énergie peuvent être stockées et relâchées sans variation de température des matériaux [1]. Un matériau à changement de phase MCP permet donc de stocker la chaleur du milieu lorsque la température ambiante dépasse la température de fusion et de libérer cette chaleur quand la température devient inférieure.

## 1.3. Les différents changements d'état

Le stockage d'énergie thermique sous forme de chaleur latente admet particulièrement une forte capacité de stockage de l'énergie dans une plage de température réduite qui correspond à la phase de transition.

Le changement de phase peut être sous la forme suivante :

- Liquide/gaz
- Solide/solide,
- Solide/liquide,

**Tableau.1.1** : Avantages et inconvénients des différents changements d'état [1].

<i>Changement de phase</i>	<i>Avantage</i>	<i>Inconvénients</i>
<b>Liquide/Gaz</b>	Grande valeur de la chaleur Latente	Grande changement de volume
<b>Solide/Solide</b>	-Faible changement de volume -Pas de formation de fluide	Faible valeur de la chaleur latente
<b>Solide/Liquide</b>	Faible changement de Volume	Valeur moyenne de la chaleur latente

#### 1.4. Principe de changement de phase

Les matériaux à changement de phase utilisent la chaleur latente de changement de phase pour contrôler la température dans une plage spécifique restreinte. Lorsque la température dépasse le point de fusion du matériau à changement de phase, les liaisons chimiques dans le matériau vont commencer à se briser et le matériau absorbe la chaleur dans un processus endothermique où il passe de l'état solide à l'état liquide. Quand la température baisse, le matériau dégage de l'énergie pour revenir à l'état initial solide.

#### 1.5. Différents types des matériaux à changement de phase

On a trois principaux groupes de matériaux à changement de phase : les inorganiques, les organiques et les eutectiques [2].

##### 1.5.1. Les matériaux à changement de phase (MCP) inorganiques

Les matériaux inorganiques ont une température ou une plage de températures de fusion comprise entre -100 °C et +1000° C. Les plus utilisés sont :

- L'eau (température de fusion 0°C).



- Les mélanges de sels.
- Les sels hydratés (température de fusion comprise entre 5°C et 130°C).
- Les solutions aqueuses de sel (température de fusion inférieure à 0°C).
- Les mélanges de métaux (température de fusion supérieure à 150°C).

Les principaux avantages de ce type sont :

- Une chaleur latente importante et une haute conductivité thermique.
- Non-inflammabilité.
- Un coût d'investissement abordable.
- Facile et disponibles.

Les Inconvénients majeurs rencontrés lors de leur utilisation sont en rapport avec la ségrégation, la corrosion et la surfusion nécessitant ainsi l'utilisation d'agent de nucléation afin d'être fiables [2].



**Figure 1.1:** Acide Laurique.

### 1.5.2. Les matériaux à changement de phase organiques

Ce type de matériaux a une plage de température comprise entre 0° C et 150° C. Les plus utilisés sont essentiellement à base de paraffine, des alcools, de sucre et des acides gras. Ils ont des avantages majeurs ;

- Disponibles dans une large gamme de températures.
- Compatibles avec les matériaux conventionnels de construction.
- Chimiquement stables et ne nécessitent pas l'utilisation d'agents de nucléation.
- Non réactifs la plus part du temps et ils sont recyclables [1].

Leurs inconvénients majeurs, comparés aux avantages des matériaux à changement de phase MCP inorganiques sont :

- Une plus faible conductivité à l'état solide et à l'état liquide.
- Une chaleur latente de fusion plus faible.
- Inflammabilité.



**Figure 1.2:** Sels Hydratés.

### 1.5.3. Les matériaux à changement de phase MCP eutectiques

Les MCPs eutectiques sont des substances composées de plusieurs MCPs purs. En général, ce sont des mélanges de MCPs organiques et inorganiques (organique-organique, organique-inorganique, inorganique-inorganique).

Les deux principaux avantages de ce type de matériaux à changement de phases sont ;

- Un point de fusion net similaire à une substance pure.
- Leurs chaleurs latentes volumétriques sont légèrement supérieures à celles des composés organiques purs.

Leurs inconvénients sont :

- Il y a peu de données disponibles sur les propriétés thermiques de ces matériaux
- Ils sont peu utilisés au niveau des systèmes industriels [2].



**Figure 1.3:** Acide gras.

### 1.5.4. Propriétés thermiques de certains matériaux à changement de phase

Le tableau ci-dessous donne propriétés thermiques de certains matériaux à changement de phase MCP [2].

**Tableau 1.2:** Propriétés thermiques de certains MCPs [2].

Matériaux		Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (kJ/kg)
<b>MCPs</b>	Eau	0	333.6
<b>Organiques</b>	Stéarate de butyle	19	140
	L'acide caprique - Laurique	21	143
<b>MCPs</b>	KF.4H <sub>2</sub> O	18.5	231
<b>Inorganiques</b>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	25.5	125.9
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O	32	251
<b>MCPs</b>	66,6% CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O+33,3%	25	127
<b>Eutectiques</b>	MgCl <sub>2</sub> O.6H <sub>2</sub> O		
	48% CaCl <sub>2</sub> +4,3% NaCl+4 7,3% H <sub>2</sub> O	2608	188
	47% Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O+53%	30	136
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O		

## 1.6. Les paraffine

Les paraffines sont des matériaux organiques, constitués par des mélanges d'hydrocarbures saturés qui eux-mêmes sont des alcanes composés de chaînes de  $-n-$  atomes de carbone auxquels sont attachés  $2n+2$  atomes d'hydrogène ( $C_nH_{2n+2}$ ). La paraffine la plus simple est le méthane ( $CH_4$ ). Sa température d'ébullition est très basse :  $-162$  °C. C'est le constituant principal du gaz naturel [1]. Au-delà de  $C_{15}H_{32}$  elles sont solides sous forme de cires. Globalement, plus la chaîne carbonée est longue plus la température de fusion est élevée et plus la chaleur latente est grande [1]. La plupart des paraffines commerciales sont obtenues par distillation à base de pétrole et ne sont pas pures mais des mélanges de plusieurs hydrocarbures.



**Figure 1.4:** Paraffines brutes, en capsulées, en poudre ou en granulés.

### - Avantages

- Grande stabilité chimique des paraffines.
- Elles n'ont pas tendance à la ségrégation de phases, elles permettent donc de grands nombres de cycles fusion/solidification consécutifs.
- Grande chaleur latente de fusion / solidification.

- Il n'y a quasiment pas de surfusion avec les paraffines et les agents de nucléation ne sont pas nécessaires.

Non toxiques et 100% recyclables.

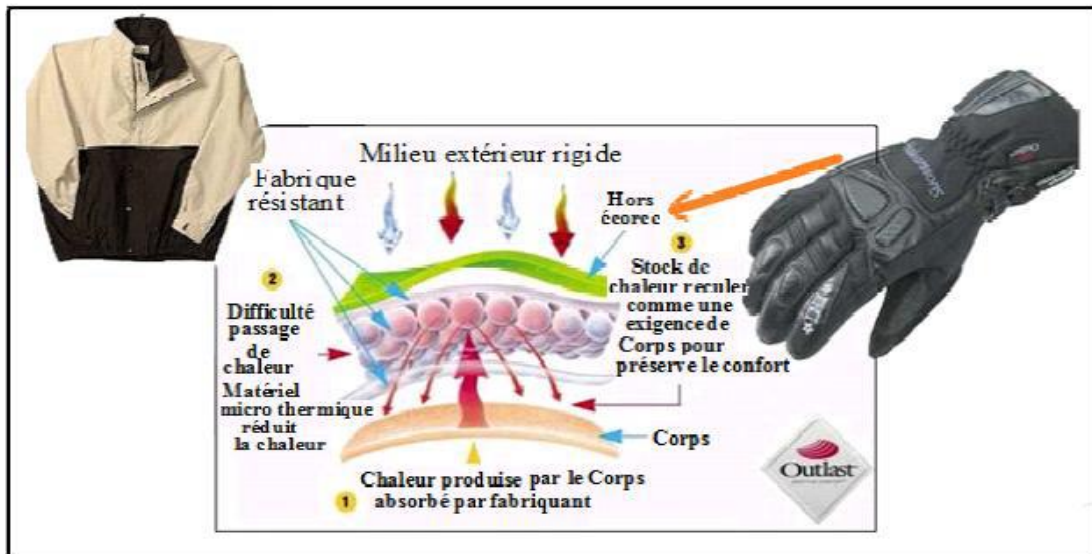
**Inconvénients**

- Origine pétrolière des paraffines commerciale
- Conductivité thermique à l'état solide assez faible.
- Le volume occupé par la paraffine peut varier significativement avec le changement d'état.
- La zone de température de changement de phase est assez étalée sur plusieurs degrés.
- Inflammabilité.

**1.7. Les utilisations des matériaux à changement de phase****1.7.1. Dans l'industrie textile**

Les matériaux à changement de phase peuvent être appliqués dans des nombreux domaines d'application de l'industrie qui sont appropriés pour optimiser le confort thermo physiologique de couette à matelas, de vêtements et de sacs de couchage.

Il devient alors particulièrement important de trouver des matériaux dont les températures de fusion et de cristallisation sont très proches de la température superficielle du corps humain [3]. Les matériaux utilisés pour ce genre d'applications sont généralement des paraffines qui ont une température moyenne de 30-38°C, ce qui devient très confortable pour le corps humain.



**Figure 1.5:** Utilisation de matériaux à changements de phase dans les textiles

### 1.7.2. Dans le transport des produits alimentaires

L'utilisation des matériaux à changement de phase dans l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique et médicale sert à limiter au maximum les variations de température que subissent les aliments, les médicaments ou les composants sensibles comme par exemple le cas du transport du sang. Ils se présentent principalement sous la forme de petits sacs plastiques contenant le matériau choisi disposé au plus près du produit à conserver [3].

### 1.7.3. Stockage de chaleur dans le secteur du bâtiment

L'utilisation de matériaux à changement de phase en vue du stockage de chaleur et du refroidissement a été l'une des premières applications pour ces matériaux. Les premiers panneaux de construction contenant les MCPs sont réalisés au Mexique par Wright et Balcomb [2]. Actuellement, la majorité des études concernant les matériaux à changement de phase sont orientés vers :

- Leur utilisation, dans les applications de chauffage.
- Leur intégration à une faible inertie thermique dans le but d'améliorer le confort d'été.

L'utilisation des MCPs pour le chauffage ou le refroidissement, peut se faire de trois façons différentes [4] :

- intégration dans les murs.

- intégration dans les éléments de construction autres que les murs ;
- intégration dans les unités de stockages à chaud et/ou à froid.

L'intégration de matériaux à changement de phase dans l'enveloppe d'un bâtiment constitue une solution pour améliorer la performance thermique de celui-ci, notamment en termes de confort d'été.

#### **1.7.4. Le stockage de l'énergie thermique**

Stocker l'énergie thermique présente de nombreux avantages. Notamment de pouvoir palier à l'inadéquation entre la disponibilité de l'énergie et la demande. Tout matériau stocke de l'énergie thermique via l'augmentation de la température environnante. Ce stockage peut être de nature sensible ou de nature latente. Dans le domaine solaire, le stockage d'énergie dans des MCPs permet de mettre à profit le comportement énergétique des matériaux lors du changement d'état solide à liquide et inversement de liquide à solide. Les autres changements d'état présentent d'autres intérêts moins compatibles avec l'utilisation de l'énergie solaire.

#### **1.7.5. Les MCPs en combinaison avec un système énergétique, solaire ou autre**

Pour un système de chauffage à l'énergie solaire, l'association à une capacité de stockage présente des avantages, notamment une utilisation hors période d'ensoleillement. Un stockage à base des matériaux à changement de phase MCP pour son bon ratio volume / énergie stockée a été étudié à plusieurs reprises par des équipes de recherches. Pour plus de détails sur ces travaux, Tyagi a publié une revue bibliographique (Tyagi& Buddhi, 2007).

### **1.8. Le changement de phase d'un point de vue énergétique**

#### **1.8.1. Changement de phase d'un corps pur idéal**

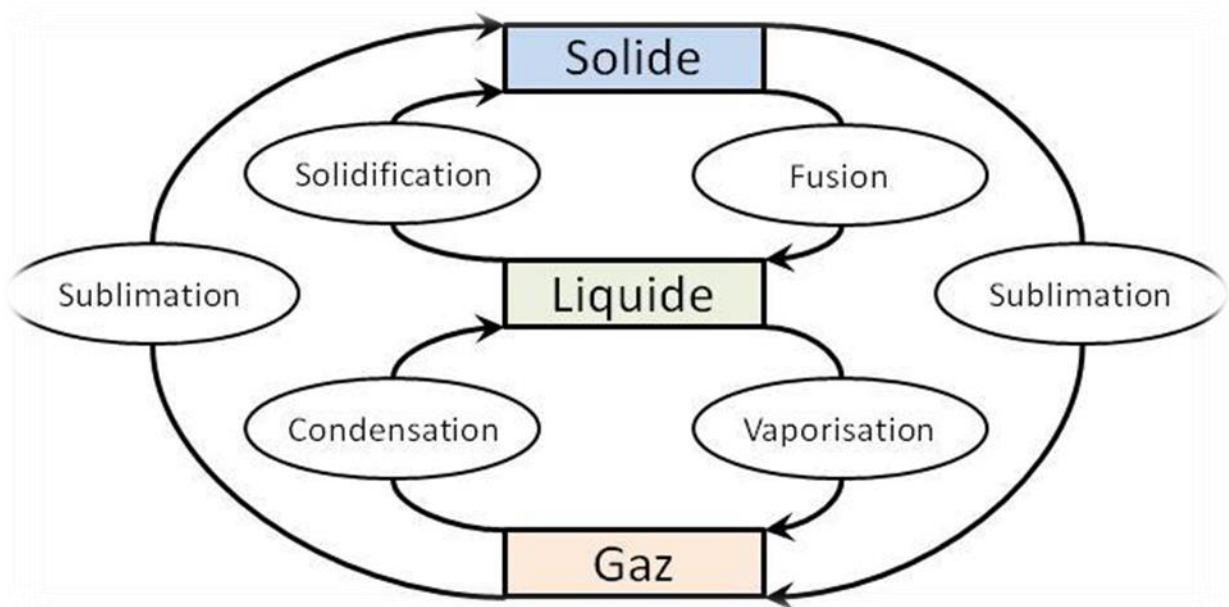
La définition d'une phase d'un corps pur est une zone dans l'espace des paramètres thermodynamiques, température, pression et volume (T, P, V) d'un système composé uniquement d'un corps pur, dans lequel l'énergie libre est une fonction analytique.

Le diagramme des phases représente l'espace occupé par chacune des phases dans le plan d'abscisse la température et d'ordonnée la pression pour un volume V d'un corps pur. Les trois états de la matière sont : solides, liquide et gazeux. Ces états sont directement associés



aux phases du diagramme des phases. Les frontières entre les différentes phases représentent les changements d'état :

- Fusion pour le passage de l'état solide à l'état liquide.
- Solidification pour le passage de l'état liquide à l'état solide.
- Condensation pour le passage de l'état gaz à l'état liquide.
- Vaporisation pour le passage de l'état liquide à l'état gaz.
- Sublimation pour le passage de l'état solide à l'état gaz et de l'état gaz à l'état solide.



**Figure 1.6:** Les différents changements d'état

La pression peut être considérée comme constante durant le processus de transformation pour les mises en œuvre de matériaux qui nous intéressent (pression atmosphérique en général).

La Figure.1.6 représente un changement d'état sur le diagramme des phases (la pression en fonction de la température) pour un passage de l'état solide à l'état liquide. L'évolution de la température du système se traduit par un déplacement sur la ligne bleue horizontale. Cette ligne coupe la frontière liquide / solide donc lorsque la température du système atteint ce point sur la frontière, il y a changement de phase et la température est appelée température de

fusion. Soit un échelon de température  $\Delta T$  imposé à un corps pur idéal de masse  $m$ . Cet échelon permet la solidification du matériau. Le passage de l'état thermodynamique initial stable à l'état thermodynamique final stable se fait en trois étapes.

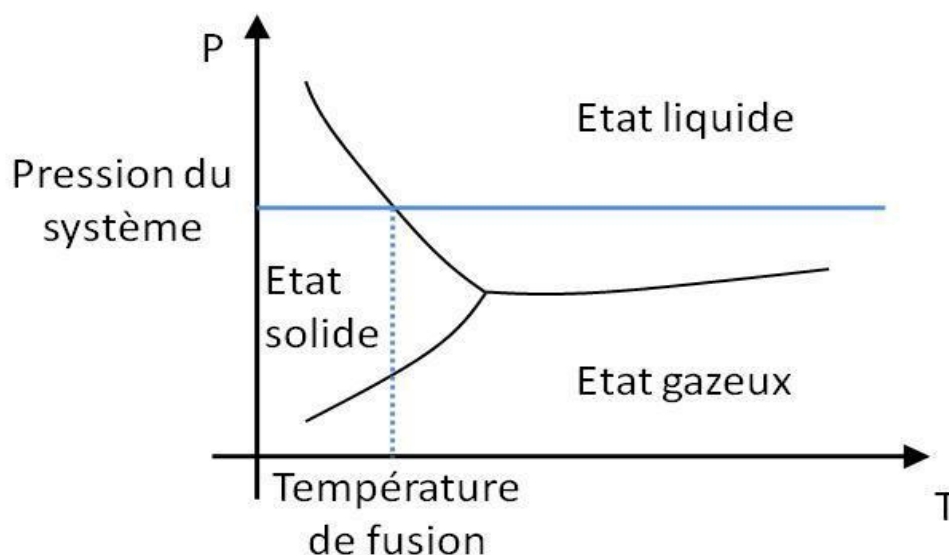
Premièrement, il y a le refroidissement du liquide où le corps pur libère de la chaleur sensible pour abaisser sa température de manière à revenir à l'équilibre, cette étape s'achève lorsque la température de fusion est atteinte. Ensuite, au cours de l'état de changement de phase à température constante égale à la température de fusion, la chaleur latente est dégagée. Cette étape s'achève quand tout le corps pur est en phase solide. Dans la dernière étape, le corps pur à l'état solide se refroidit en libérant de la chaleur sensible pour atteindre la température finale d'équilibre. Donc l'énergie totale libérée pendant cette transformation avec le passage de l'état liquide à l'état solide vaut :

$$\text{Etape 1 : } h_l = m \cdot C_{p_l} \cdot (T_1 - T_f)$$

$$\text{Etape 2 : } h = m \cdot L_f$$

$$\text{Etape 3 : } h_s = m \cdot C_{p_s} \cdot (T_f - T_2)$$

Avec  $C_{p_l}$  la capacité calorifique massique du liquide  $C_{p_s}$  la capacité calorifique massique du solide et  $L_f$  la chaleur latente de fusion.



**Figure 1.7:** le diagramme des phases.

### 1.8.2. Changement de phase d'un corps réel

Dans le cas précédent d'un corps pur idéal le changement de phase a lieu à température constante. Dans le cas d'un corps pur réel et encore plus pour des mélanges, le changement de phase a lieu sur une plage de température plus ou moins étroite suivant les cas. La Figure 1.8 montre cette plage de température dans la deuxième étape.

Un autre phénomène peut également apparaître lors du changement de phase des corps réels, il s'agit du phénomène de surfusion. La solidification d'un matériau est amorcée par la formation de petits cristaux, Il est nucléé de ces germes qui s'étendent pour former la phase solide. Le taux de nucléation d'un matériau est sa capacité à former des nucléés lorsque sa température descend sous sa température de fusion. Si ce taux de nucléation est trop bas, alors la température du matériau peut descendre sous la température de fusion sans que la phase liquide devienne solide. Alors la solidification s'amorce un peu plus tard dès que le nombre de nucléés formés est suffisant et subitement la température interne du matériau remonte à la température de fusion. Ce phénomène est appelé la surfusion.

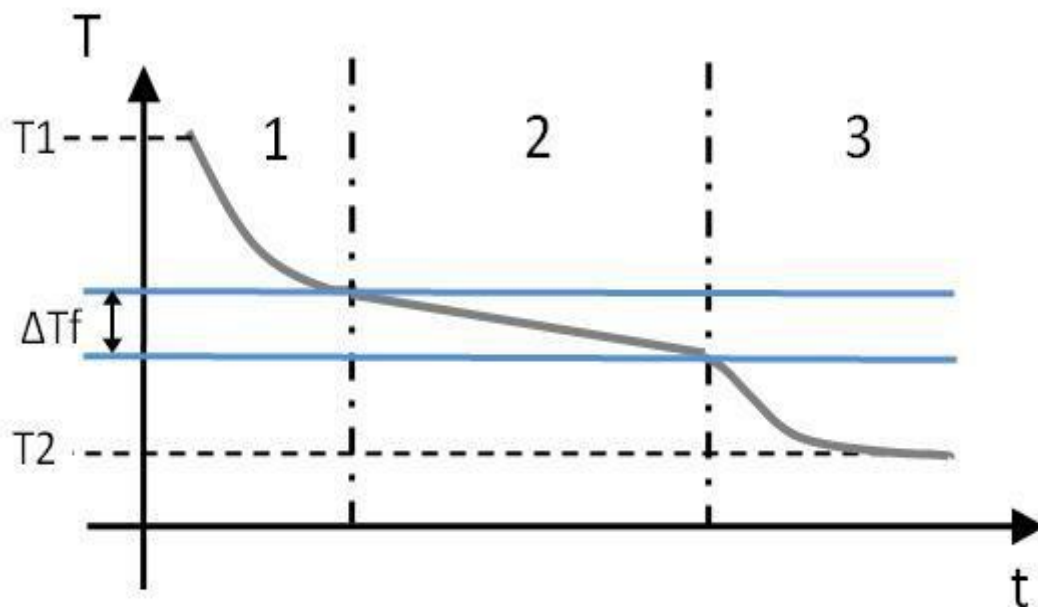


Figure 1.8: Evolution de température en fonction du temps pour un corps réel

## 1.9. Les nanoparticules

### 1.9.1. Introduction

Les nanosciences étudient la structure de la matière au niveau moléculaire à l'échelle nanométrique dans le but d'innover dans de nombreux domaines tels que : l'environnement, la production et le stockage de l'énergie, le refroidissement des composants électroniques, la biologie, le diagnostic médical, le traitement de l'eau, etc....

En ce qui concerne les applications dans le domaine du transfert de chaleur, des études menées depuis une dizaine d'années ont montré que dans certaines conditions, l'ajout de particules nanométriques dans un fluide ou solide (appelé nanofluide et nanomatériaux) comme par exemple des particules d'Oxyde d'Aluminium ( $Al_2O_3$ ), d'Oxyde d'indium ( $In_2O_3$ ), d'Oxyde de Cuivre (CuO), le cuivre (Cu) ,  $AlCl_3$  ou des nanotubes de carbone dans l'eau ou dans les matériaux à faible conductivité thermique pouvaient améliorer le transfert de chaleur par rapport au cas du corps pur , en modifiant de manière significative la conductivité thermique du fluide et du matériau[5-6].

### 1.9.2. Définition des nanoparticules

On appelle nanoparticules des particules de matière de quelques millièmes de millimètre. Les nanoparticules sont des particules ultrafines dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nanomètres (milliardième de mètre). Leurs propriétés physiques, chimiques, voire biologiques découlent spécifiquement de cette taille nanométrique. Les nanoparticules sont très présentes dans notre environnement, notamment les particules émises par les véhicules diesel.

### 1.9.3. Nanoparticules et les fluides porteurs

Les nanoparticules se situent à la frontière entre l'échelle microscopique et l'échelle atomique ou moléculaire. Elles ont un intérêt à la fois fondamental et appliqué et sont très étudiées de nos jours [5-6].

Les nanoparticules les plus utilisées pour obtenir des nano fluides ou nanomatériaux sont:

- l'Oxyde d'Aluminium,  $Al_2O_3$ .
- l'aluminium, Al.

- le cuivre, Cu.
- l'oxyde de cuivre, CuO.
- l'or, Au.
- l'argent, Ag.
- les nanotubes de carbone.
- le silicone, Si.
- le dioxyde de titane, TiO<sub>2</sub>.

Les liquides et matériaux de base les plus utilisées sont:

- matériaux à changement de phase
- l'eau.
- l'éthylène-glycol, EG.
- les huiles.
- le Toluène.

#### **1.9.4. Utilisation des nanoparticules dans le domaine de l'énergie**

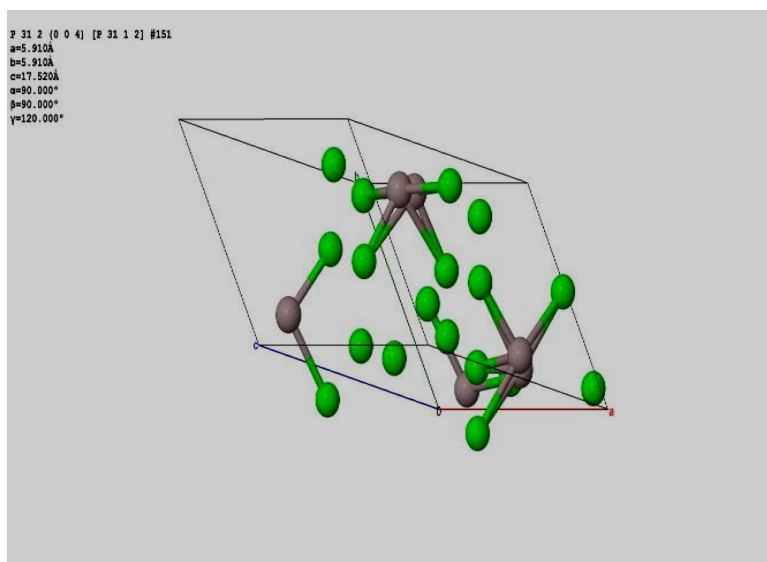
Il existe plusieurs utilisations des nanoparticules dans le domaine de l'énergie : utilisation pour l'amélioration des performances des systèmes de production et d'utilisation de l'énergie, le stockage de l'hydrogène, la nouvelle génération de cellules photovoltaïques, la production de batteries et cellules de combustion, l'optimisation de l'efficacité de l'énergie éolienne, les fenêtres intelligentes, les barrières thermiques et les matériaux isolants plus efficaces.

#### **1.10. Le chlorure d'aluminium**

Le chlorure d'aluminium (AlCl<sub>3</sub>) est un sel d'aluminium et chlore. elle possède une structure particulière : bien qu'étant un halogénure d'un métal très électropositif, les liaisons chimiques sont principalement covalentes et non pas ioniques comme on pourrait s'y attendre. Cela a notamment pour conséquence qu'AlCl<sub>3</sub> possède des températures de fusion et de sublimation basses (178 °C pour cette dernière)

### 1.10.1 La structure d 'AlCl<sub>3</sub>

A l'état solide, le chlorure d'aluminium cristallise dans structure hexagonal type RhCl<sub>3</sub>, de groupe d'espace C 2/m. ses paramètre de maille sont a=0,591nm , b=0,591nm, c=1,752nm[7].



**Figure1.9** : La structure monoclinique du chlorure d'aluminium [7].

Le tableau suivant présent les sites, les éléments et les positions des atomes qui forment la maille élémentaire de chlorure d'aluminium :

**Tableau 1.3** : les sites, les éléments et les positions des atomes qui forment la maille élémentaire de chlorure d'aluminium [7].

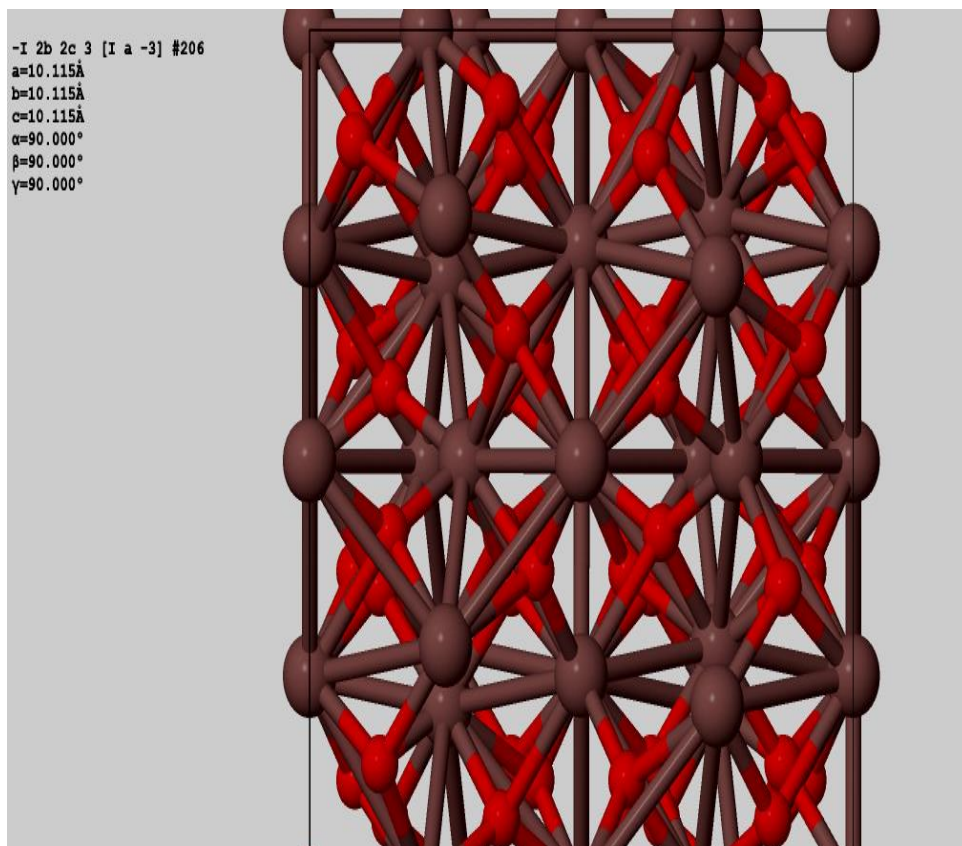
Site	Elément	x	Y	z
Cl 2	Cl	0.22222	0.11111	0.407
Cl 1	Cl	0.22222	0.44444	0.073
Al	Al	0.223	0.084	0.015
Cl 3	Cl	0.55556	0.11111	0.073

### 1.11 L'oxyde d'indium

L'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) massif est de couleur jaune, la densité de l' $\text{In}_2\text{O}_3$  est de 7,18 g.cm<sup>-3</sup>.

Il peut cristalliser dans deux structures différentes :

**a) structure cubique centrée :** il s'agit d'une structure identique à celle de la bixbyite  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , le paramètre de maille est  $a=1,0115\text{nm}$  et le groupe d'espace est  $Ia\bar{3}$  [8].



**Figure1.10 :** La structure cubique centrée du l'oxyde d'indium [8].

**Tableau1.4 :** les sites, les éléments et les positions des atomes qui forment la structure cubique centrée du l'oxyde d'indium [8].

Site	Élément	X	Y	Z
O1	O	0.08347	0.37087	0.14708
In1	In	0.28508	0	¼
In2	In	0	0	0

b) **structure hexagonal** : elle est identique à celle de l'oxyde d'aluminium  $Al_2O_3$  (corindon), ces paramètres des mailles sont  $a=b=0,5478nm$ ,  $c=1,4510nm$  et le groupe d'espace est  $R3c$  [9].

On l'obtient soit par ajout des dopants métallique, soit par élaboration sous haute pression (par exemple 65KBar et 1000°C) [10].

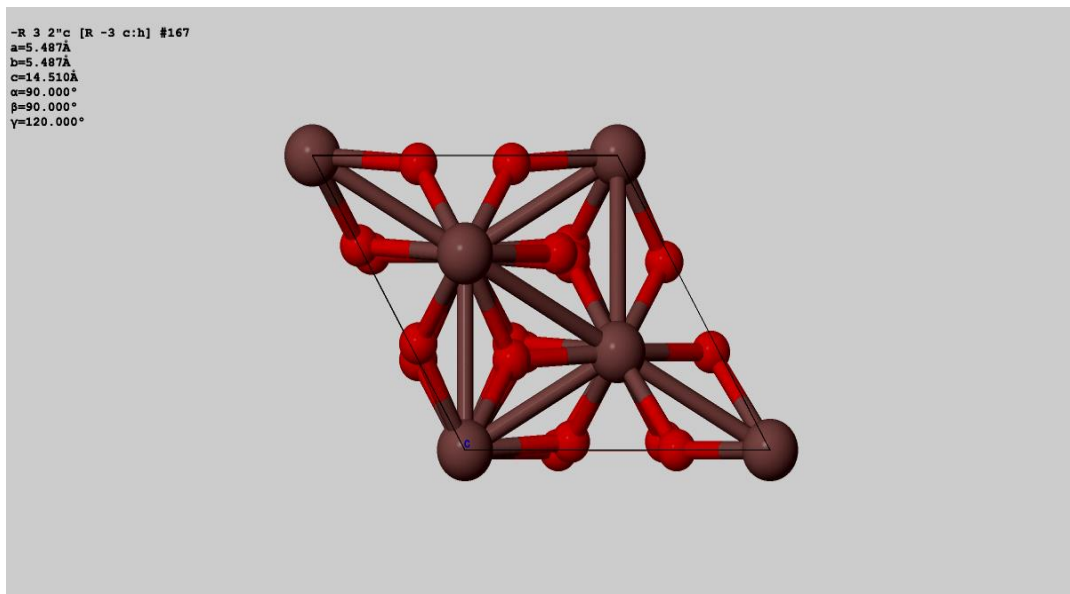


Figure1.11 : La structure rhomboédrique du l'oxyde d'indium [9].

Tableau1.5 : les sites, les éléments et les positions des atomes qui forment la structure rhomboédrique du l'oxyde d'indium [9].

Site	Elément	X	Y	Z
O1	O	0.30618	0	1/4
In2	In	0	0	0.14783

L'oxyde d'indium est un semi-conducteur à bande de conduction simple dont la surface d'énergie constante est de type sphérique [11].



## 1.12. Conclusion

Les grandes familles de matériaux à changement de phase pouvant être exploitées dans le stockage d'énergie et le refroidissement par chaleur latente ont été présentées avec leurs particularités. Pour des informations plus détaillées sur le sujet, la littérature scientifique comprend des références de travaux plus approfondis ou plus exhaustifs.

En outre, ces matériaux peuvent être appliqués dans plusieurs domaines : Le transport de produits alimentaires, l'intégration aux textiles, ainsi que dans le domaine de la construction des bâtiments. L'inflammabilité de certaines de ces substances, notamment organiques doit faire l'objet d'attention particulière dans le conditionnement, tout comme la corrosivité des sels hydratés. Les chaleurs latentes volumiques importantes des matériaux utilisés comme (MCP) représentent un potentiel important pour le stockage d'énergie et le refroidissement des panneaux solaires et un moyen de les mettre en œuvre est l'objet de ce travail au futur. On peut améliorer les performances de stockage par l'injection de nanoparticules de haute conductivité thermique.

## *Chapitre 02*

### *Etat de l'art des MCPs*

## 2.1. Introduction

L'une des solutions envisagées pour faire face aux problèmes d'intermittence de l'énergie solaire est le stockage de l'énergie. Le stockage et le refroidissement sont des moyens très importants pour une gestion optimale de l'énergie thermique/photovoltaïque. Le stockage et le refroidissement par chaleur latente consiste à exploiter la quantité d'énergie engagée lors du changement d'état d'un corps. La règle des phases implique qu'à pression atmosphérique et pour un corps pur, ce changement d'état se produit à température constante.

Plusieurs travaux sont réalisés, sur le refroidissement des cellules et le stockage de la chaleur dans un matériau à changement de phase, soit par l'amélioration du refroidissement derrière les panneaux grâce à la convection naturelle ou forcée, soit par l'absorption de l'excès de la chaleur des panneaux.

## 2.2. Utilisation de matériaux à changement de phase dans des plaques

Le travail de **H. Manz et A. Goetzberger (1997)** [12] a proposé un mur de matériau à changement de phase, le sel hydraté (température de fusion de 26.5°C) et un TIM. Le matériau à changement de phase transmet le spectre visible du rayonnement solaire, en produisant un éclairage naturel. Il est contenu dans des briques en verre. La partie du rayonnement solaire dans l'infrarouge est stockée par la chaleur latente lors de la fusion de matériau à changement de phase.

Un matériau isolant transparent est mis en sur épaisseur de la paroi pour remédier aux déperditions constatées dans d'autres types de murs stockeurs.

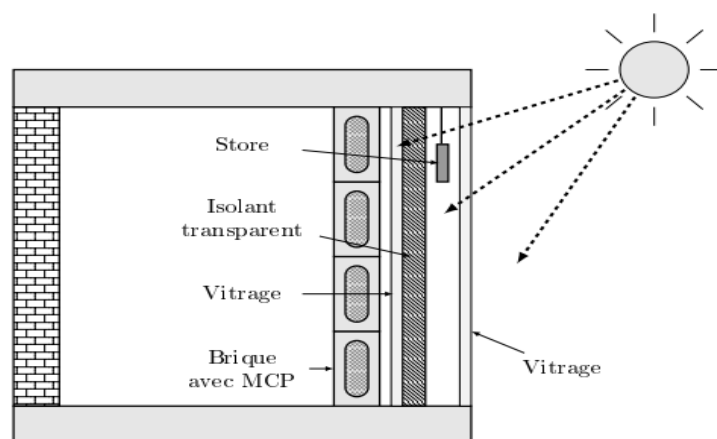
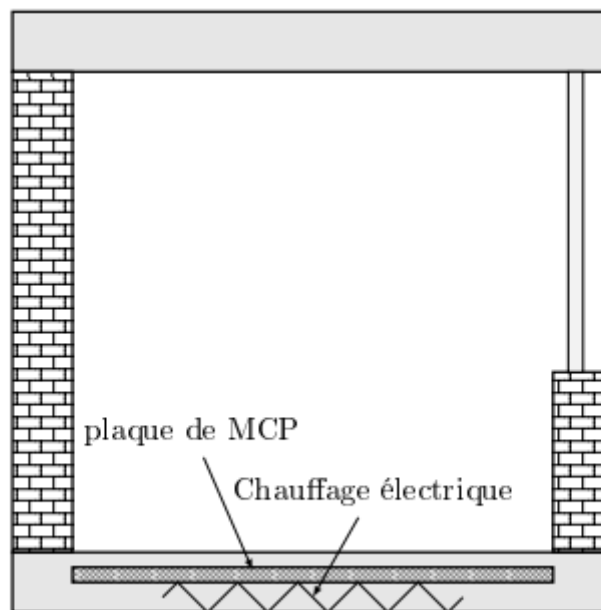


Figure 2.1: Mur avec MCP et TIM.

Les auteurs ont mis au point un modèle numérique unidimensionnel couplant conduction et rayonnement, et comparé leurs résultats numériques aux expériences, en utilisant les données d'une seule brique au milieu de la paroi afin d'éviter les effets des bords.

En 2004, **M.M. Farid et A.M Khudair**. [13] présentent un travail détaillé des systèmes utilisant les matériaux à changement de phase pour stocker de l'énergie thermique dans les applications du bâtiment. Cette revue présente les différentes méthodes d'incorporation des matériaux à changement de phase au sein de l'enveloppe. La conclusion de ce travail est que l'introduction des matériaux à changement de phase dans l'enveloppe du bâtiment permet de minimiser les fluctuations de température en utilisant l'énergie solaire.

Un système actif a été utilisé par **V.V Tyagi et D. Buddhi** en 2007 [14] pour délester le réseau électrique durant les périodes de consommation de pointe, l'énergie électrique est donc préférentiellement utilisée en heure creuse lorsqu'elle est à moindre coût pour être stockée sous forme de chaleur latente. Le principe est de fondre ou de solidifier un MCP en heure creuse pour le solidifier en heure pleine et ainsi restituer la chaleur à la pièce.

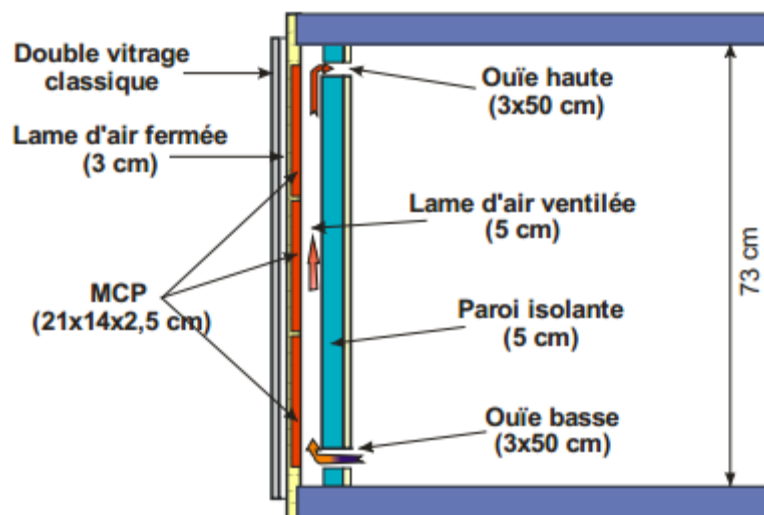


**Figure 2.2 :** Schéma du plancher chauffant.

Une application de ce système est le plancher chauffant (voir Fig.1.2). Dans le système, (Figure.2.2) le matériau à changement de phase est placé entre le sol et une plaque électrique. Le rôle de la plaque électrique est de chauffer et faire fondre le matériau pendant la nuit,

puis, pendant la matinée, le matériau à changement de phase restitue la chaleur vers la pièce sans besoin d'énergie électrique. Des études expérimentales ont montré une amélioration du confort thermique, du fait de la stabilité des températures et un avantage économique, car plus de la moitié de la puissance électrique totale est utilisée en heure creuse au lieu de l'être en heure pleine.

Une étude thermique a été réalisée en 2009 par **Zohir Younsi et al. [15]** pour des matériaux à changement de phase intégrés dans un mur solaire composite. Le mur étudié est un mur solaire composite (figure 2.3) qui intègre des éléments (briquettes parallélépipédiques) contenant du matériau à changement de phase. Ce matériau est conditionné dans une enveloppe en polyoléfine, et est un mélange de sels hydratés, eau + chlorures de calcium et de potassium + additifs. Sa température de fusion est égale à  $+27\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 2.3 :** Coupe verticale du système.

Ce travail a montré quelles précautions étaient nécessaires pour comparer le stockage d'énergie sensible d'un matériau classique avec le stockage d'un matériau à changement de phase. Ensuite, il est intéressé au déphasage qu'engendrait un mur solaire composite constitué de 2,5 cm de matériau à changement de phase comparé à un mur en béton de 15 cm d'épaisseur ayant approximativement les mêmes capacités de stockage. Pour terminer, le travail s'est penché sur l'efficacité de la paroi solaire en s'intéressant à différents paramètres susceptibles de renseigner sur son comportement thermique.

En 2009 Zhu, Na et Wang [16] se concentrent sur les travaux de la caractérisation dynamique du comportement des MCP, nécessaire pour optimiser leur utilisation sur les performances des bâtiments intégrant des matériaux à changement de phases. La conclusion de ce travail est que l'utilisation des matériaux à changement de phases peut avoir des conséquences positives sur les performances énergétiques d'un bâtiment mais 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. Cependant les études demeurent insuffisantes pour prédire correctement les gains possibles.

### 2.3. Utilisation de matériau à changement de phase dans les capsules sphériques

Bédécarrats et al. (1993) [17] ont étudié le changement d'état solide-liquide d'un matériau à changement de phase confiné dans des enveloppes sphériques appelées nodules. L'épaisseur de l'enveloppe est de 2 mm en polyéthylène de haute densité. Ces nodules dont le diamètre externe est de 77 mm, remplissent une cuve cylindrique placée dans une boucle de réfrigération (figure 2.4).



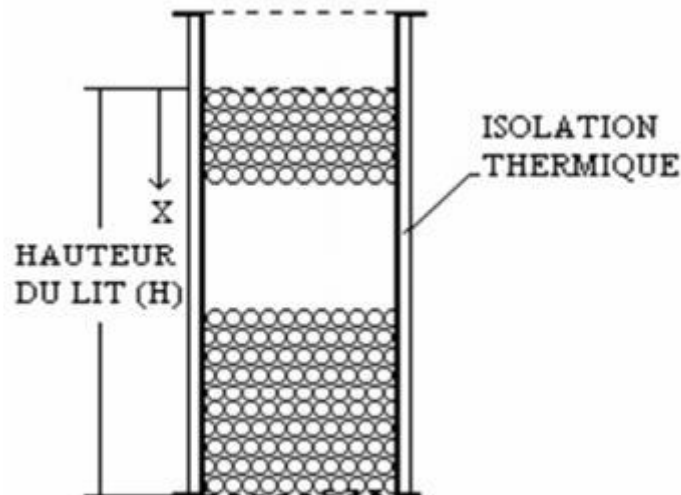
Figure 2.4 : Schéma de la cuve de stockage.

Un fluide caloporteur circule dans la cuve autour des nodules permettant les échanges de transfert de chaleur. Ce fluide caloporteur refroidi par un groupe frigorifique absorbe l'énergie du matériau à changement de phase permettant sa cristallisation au cours du stockage. Au cours du déstockage, le fluide caloporteur cède de l'énergie au matériau entraînant sa fusion. Les nodules sont disposés aléatoirement dans la cuve, et le remplissage de ce dernier est le plus compact possible.

L'encapsulation du MCP présente les intérêts suivants :

- Il est possible d'avoir différentes températures de déstockage.
- La quantité totale de matériau à changement de phase est séparée dans plusieurs capsules et la surface d'échange entre le fluide caloporteur et le MCP est maximale.
- Les matériaux à changement de phase utilisés dans les nodules couvrent, pour le domaine du froid, températures allant entre  $-33\text{ °C}$  et  $+27\text{ °C}$  et sont en général des mélanges eutectiques ou des corps purs, dont la caractéristique est de fondre à température constante.

**A. Benmansour et M. A. Hamdan** (2001) [18] ont présenté une étude théorique du stockage de l'énergie thermique par chaleur latente avec des températures entre ( $0\text{ °C}$  et  $100\text{ °C}$ ) dans un lit rempli de sphères, contenant chacune un matériau à changement de phase, traversé par un flux d'air. Ils ont appliqué un modèle numérique du système mono dimensionnel à deux phases séparées. **La Figure 2.5** présente le schéma de leur modèle. Ces derniers ont permis de prédire la distribution axiale de la température du matériau en fusion et du fluide le long du lit ainsi que les performances de ce lit fixe dans les deux modes (stockage, déstockage) et de récupération de la chaleur pour une température du fluide à l'entrée constante et un nombre de Reynolds variable.



**Figure 2.5:** Schéma du lit de stockage.

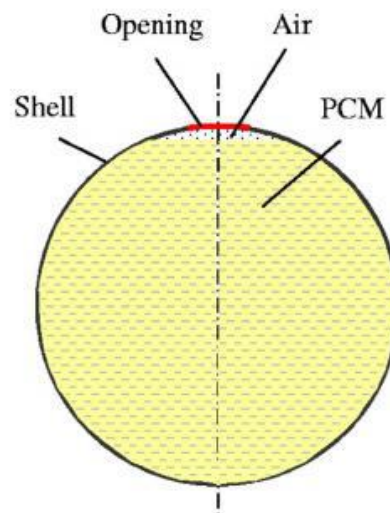
**Arkar** (2005) [19] a étudié le stockage d'énergie thermique par chaleur latente d'une paraffine qui a été développé dans un cylindre contenant des sphères, et un lit a été adapté pour:

prendre en considération les propriétés thermiques dépendantes de la température du MCP et prendre en considération la non-uniformité de la porosité du MCP et la vitesse du fluide.

La distribution de la température de la paraffine (RT20) utilisée dans l'expérience a été déterminée par une utilisation d'une analyse différentielle calorimètre (ADC).

La fonction polynomiale obtenue,  $C_{app}(T, \theta)$ , pour la fonte et solidification ont été intégrées dans le modèle numérique et la capacité de la chaleur apparente du RT20 a été déterminée.

**Assis et al. en 2009 [20]** ont montré numériquement et expérimentalement le processus de solidification d'un matériau à changement de phase dans une capsule sphérique. A l'état initial, le MCP liquide occupe 98,5% de l'enveloppe dont la partie supérieure de 1,5% de l'air. Dans les expériences, le matériau à changement de phase type cire de paraffine disponible est utilisée. Les propriétés de ce matériau sont engagées dans les simulations numériques. L'étude est réalisée pendant la solidification dans les capsules sphériques de 20mm, 40mm, 60mm, et 80mm de diamètre à la température de paroi uniforme, entre 10°C et 40°C en dessous de la température moyenne de solidification paraffine.



**Figure 2.6 :** Le modèle Assis et al en 2009 [20].

Les résultats montrent que la fraction de fusion est égale à zéro lorsque la solidification est terminée, et les résultats de la simulation sont également représentés quand la paraffine a totalement fondu.

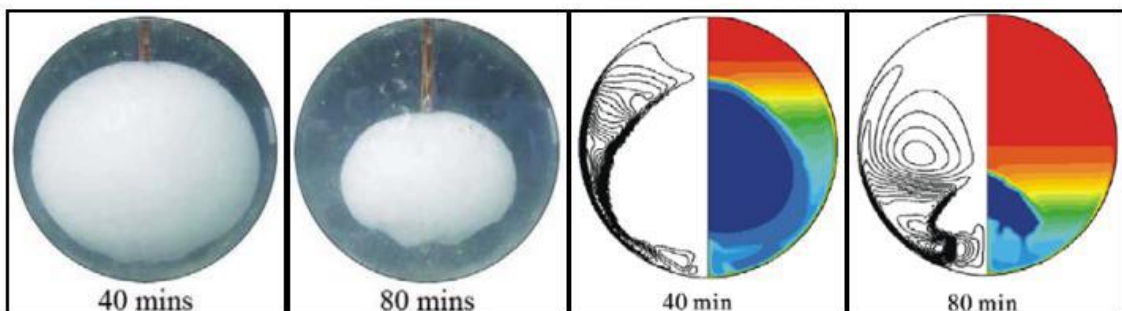
**F. L. Tan (2008) [21]** a étudié expérimentalement le processus de fusion du n-octadécane à l'intérieur d'un récipient en verre et fait la comparaison entre les deux. **En 2009 Tan et al**



(2009) [22] ont effectué une étude expérimentale et par simulation numérique sur des sphères verticales contenant un matériau à changement de phase type cire de paraffine. Ce travail a confirmé le comportement quasi-constant de la partie supérieure de la sphère tout en observant le motif de fusion instable de la partie inférieure de la sphère. Dans cette région, une convection naturelle est rapportée ainsi qu'un comportement chaotique de convection.

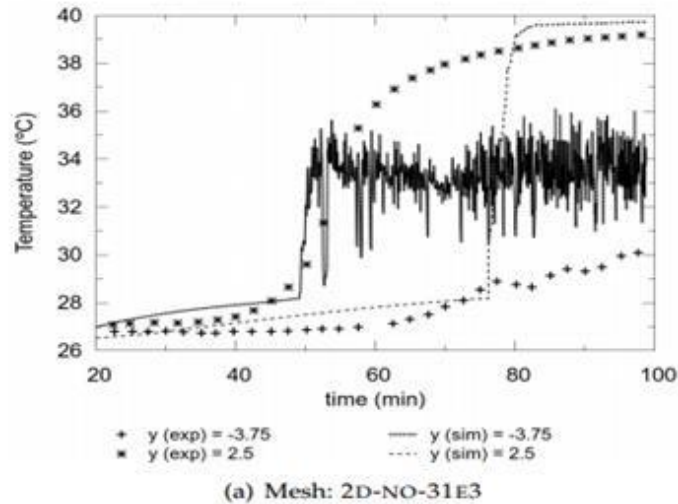
Ce phénomène est considéré comme 2D. Les paramètres du problème sont:

- $D$  (diamètre de la sphère) = 0,10166 m ;  $C_p = 2330 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  ;
- $Ra = 3.307 \cdot 10^7$ ,  $Pr = 59.76$ ,  $Ste = 0,112913$ .
- Température initiale de  $27.2 \text{ }^\circ\text{C}$ , température de la paroi chaude de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  et la température de changement de phase de  $28.2 \text{ }^\circ\text{C}$ . La figure (2.6) montre deux photographies de l'évolution expérimentale de la variation de phase à des moments différents extraits de **Tan (2008)** et des résultats des simulations effectuées par **Tan et al. (2009)**, à 40 et 80 min.

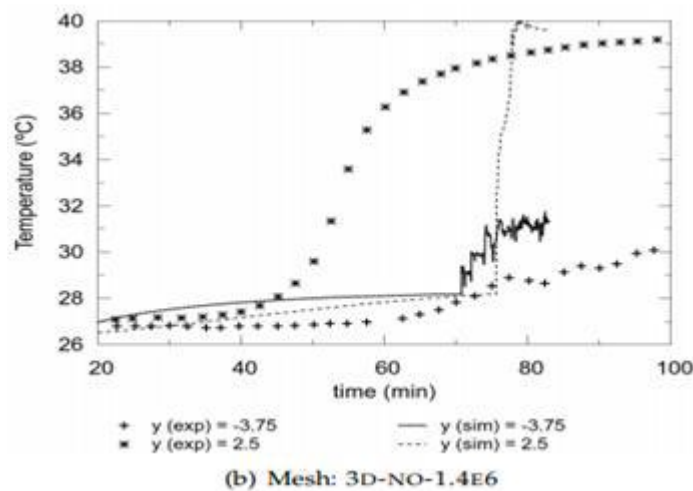


**Figure 2.7:** Photographies de l'expérience avec la N-octadécane encapsulé dans une sphère et les résultats des simulations.

La première moitié des sphères simulées montre les lignes de courant tout en contours, la seconde moitié concerne la variation de température. Le maillage utilisé dans la simulation a été conçu pour avoir même la quantité de nœuds entre 7600 et 7700 cellules. La simulation a montré qu'il y a un accord dans le comportement global du système, même si une fusion plus rapide est rencontrée dans les résultats numériques, par rapport la partie expérimentale.

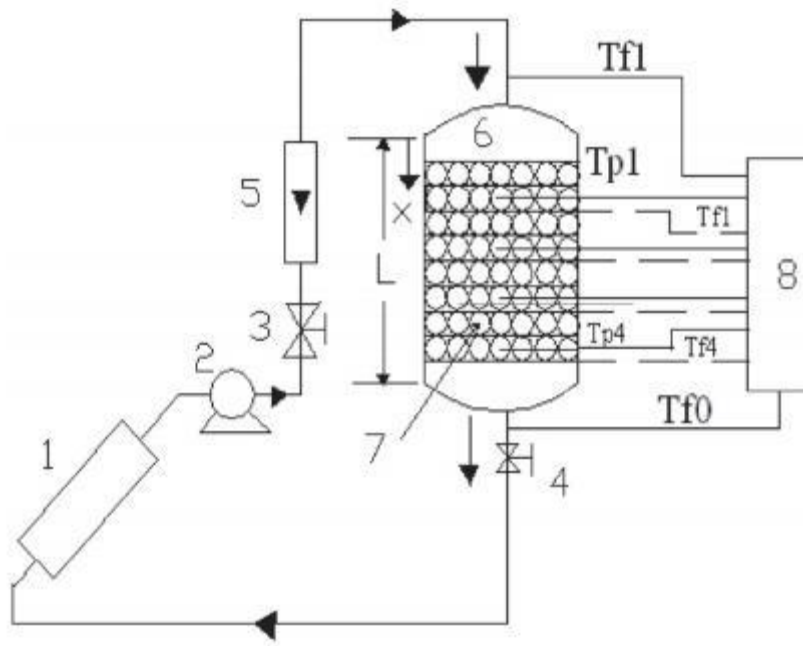


**Figure 2.8:** Evolution de  $T(t)$  pour les résultats numériques à deux positions différentes de l'axe vertical.



**Figure 2.9:** Evolution de  $T(t)$  expérimentale, à deux positions différentes de l'axe vertical.

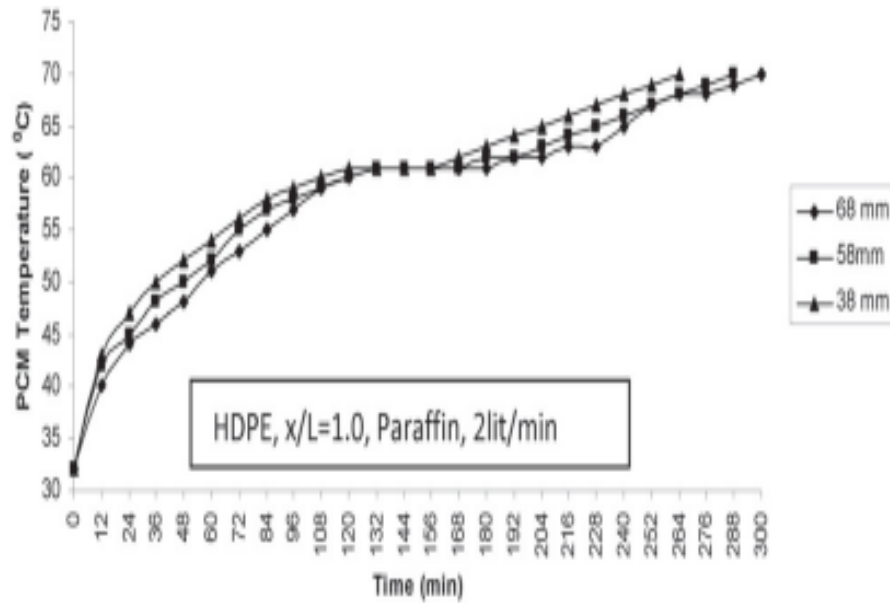
Le travail de **Velraj et Nallusamy (2009) [23]** a étudié le comportement thermique de stockage d'énergie d'un système de chauffage solaire de l'eau qui n'a pas été rapporté par les chercheurs dans la littérature. Le lit garni de **Velraj et Nallusamy** contient un matériau à changement de phase encapsulé dans des capsules sphériques. Des études paramétriques sont effectuées pour examiner les effets de la porosité et du flux du HTF flux sur la performance de l'unité de stockage pour faire varier la température d'entrée du fluide.



**Figure 2.10:** Schéma du système expérimental.

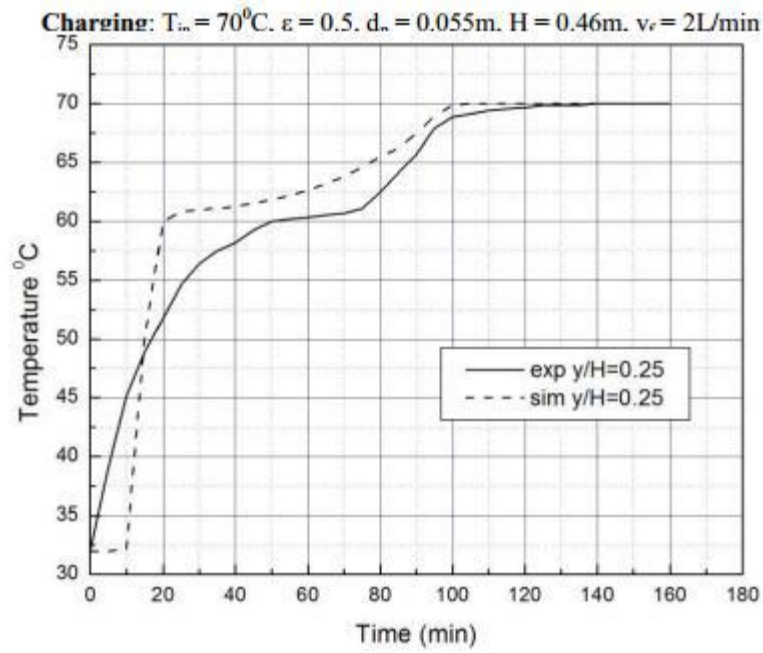
1. Capteur solaire de plaque plate.
2. Pompe.
- 3 et 4. Les vannes de commande d'écoulement.
5. Débitmètre.
6. Réservoir TES.
7. Les capsules MCP.
8. Indicateur de température; TPet TF : capteurs de température (RTDs).

Le début du processus de charge, la température du matériau a changement de phase ( $T_{pi}$ ) à l'intérieur des capsules de lit garni est  $32^{\circ}\text{C}$ , qui est inférieure à la température de fusion. Dans un premier temps, l'énergie est stockée à l'intérieur des capsules comme chaleur sensible jusqu'à ce que le MCP atteigne sa température de fusion.

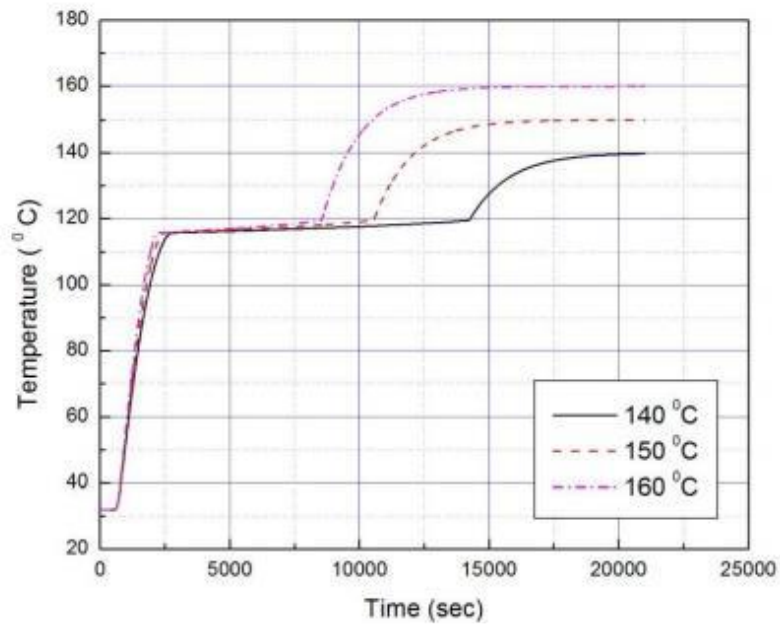


**Figure 2.11:** Evolution de température de MCP en fonction de temps pour différent diamètres de capsule [23].

Le modèle présenté par **Shobo et Mawire (2015) [24]** pour un stockage d'énergie thermique à lit garni (TES) en utilisant un matériau à changement de phase doit être utilisé pour une application solaire. Au cours de cycles de charge le fluide caloporteur de transfert de chaleur est l'huile de tournesol. Les TES lit garni se compose de matériau à changement de phase type capsules sphériques remplies d'Erythritol. Le modèle utilise des équations de transfert de chaleur dans les phénomènes de changement de phase à l'intérieur des capsules MCP utilisant la méthode de la capacité calorifique efficace. Le profil de température pour le matériau à changement de phase à  $x/H = 0,25$  a été comparé à celui obtenu à partir du modèle au cours d'un cycle de charge. Le résultat est présenté sur la figure 2.12. L'effet de température d'entrée d'huile de tournesol (HTF) à un débit de 1 L / min, sur le temps de charge est représenté sur la figure 2.13. La figure montre qu'avec une augmentation de la température d'entrée HTF 140° C à 150°C, le temps de charge pour l'unité TES (à  $y/H = 0,5$ ) est réduit d'environ 12,5%.



**Figure 2.12 :** Une comparaison entre les résultats de simulation les expérimentales sur la température du lit [24].



**Figure 2.13 :** Variation de temps de charge pour le système TES pour  $y/H = 0,5$  avec le temps (HTF de  $1\text{ L/min}$ ) [24].

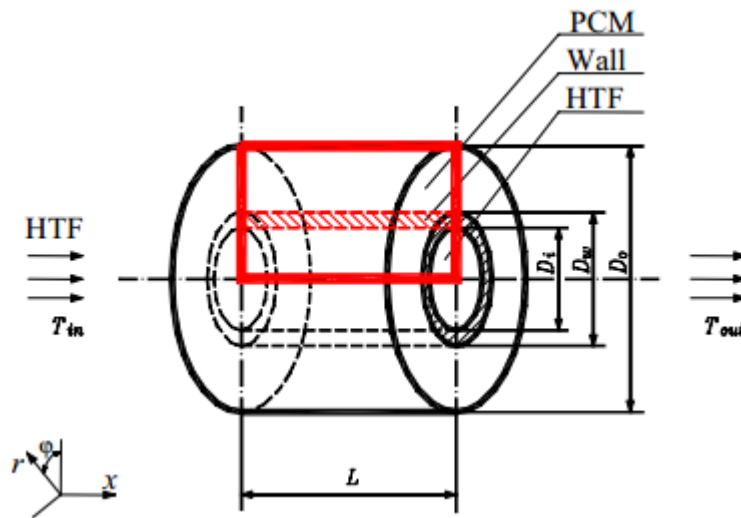
## 2.4. Utilisation de matériau à changement de phase dans les cylindres

En 2003, **Erek** [25] a utilisé des tubes ailettes pour étudier l'amélioration du transfert de chaleur dans un système de stockage d'énergie thermique. La résolution des équations du fluide de transfert (HTF), de la paroi et la nageoire, et le matériau à changement de phase en un seul domaine donne les résultats suivants :

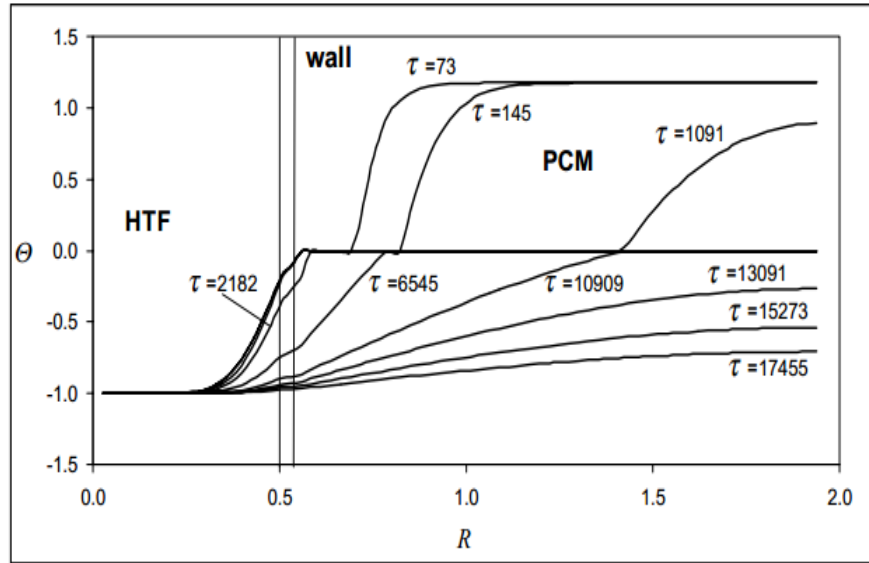
La solidification en front peut être considérablement augmentée si la hauteur d'ailette est augmentée.

Ces résultats donnent une certaine connaissance pour la conception du système de stockage d'énergie thermique.

Le système de stockage d'énergie thermique par chaleur latente qui a été présenté par **AnicaTrp** en 2005, est constitué de deux types de paraffines à fusion non-isotherme et à solidification isotherme. Afin de fournir des lignes directrices pour les performances du système et l'optimisation de la conception, les distributions transitoires des températures de la HTF, de la paroi du tube et du MCP ont été obtenues par une série de calculs numériques pour différentes conditions de travail, et divers paramètres géométriques.

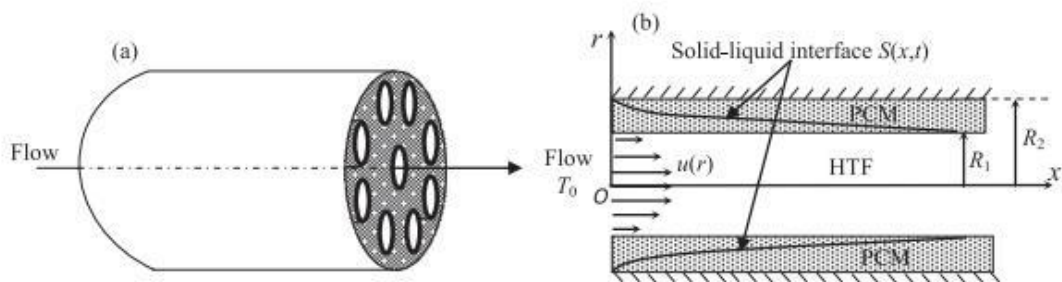


La figure 2.14: Représentation schématique d'une LHSU.

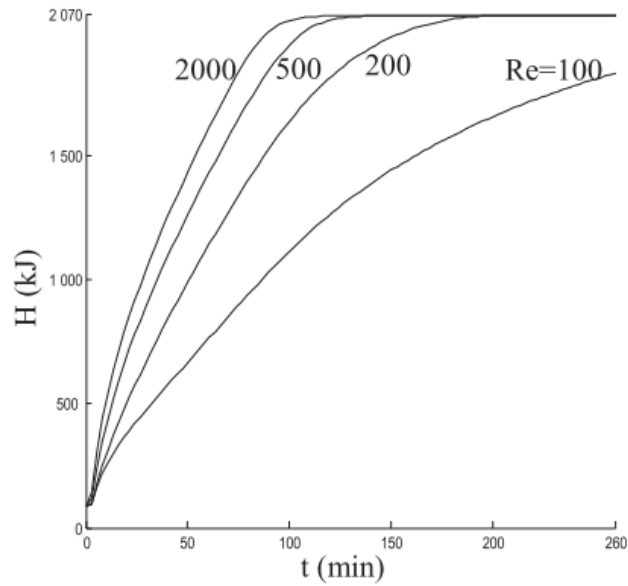


**Figure 2.15 :** Distribution de température radiale à  $X = 12.73$  en fonction du temps pendant la solidification [25].

Dans leur travail **Bechiri et Mansouri (2015)** [26] ont présenté une solution analytique d'une unité de stockage de chaleur latente (LHSU) constituée de deux tubes concentriques en utilisant la fonction exponentielle intégrale et la technique de séparation des variables pour la solution des équations de bilan énergétique. La comparaison entre les résultats analytiques et les données expérimentales montrent un bon accord. La distribution des températures dans le MCP au cours de la fusion /solidification, l'énergie stockée, la position de l'interface et l'efficacité thermique ont été obtenues par une série de calculs numériques et représentés graphiquement.



**Figure 2.16:** Schéma du système de stockage d'énergie thermique latente:  
 a) unité de stockage,                      b) module de stockage.



**Figure 2.17:** Energie stockée dans le MCP pour différent nombre de Reynolds ( $R1=1$  cm,  $R2=2$  cm et  $L=10$  cm) [26].

## 2.5. L'utilisation de matériau à changement de phase avec nanomatériaux

**Wu et al [27]** ont étudié le potentiel de nanofluides  $Al_2O_3$  - $H_2O$  comme un nouveau matériau à changement de phase pour le stockage de l'énergie thermique des systèmes de refroidissement. La réponse thermique montre que l'ajout de nanoparticules  $Al_2O_3$  diminue remarquablement le degré d'eau de surfusion, avance le temps de début de congélation et réduit le temps de congélation totale. Ils ont montré que l'ajout de seulement de 0,2 % en poids de nanoparticules d' $Al_2O_3$ , la durée totale de la congélation de nanofluides  $Al_2O_3$  - $H_2O$  peut être réduite de 20,5 %.

Dans l'étude de **Ho et Gao [28]** un matériau à changement de phase noyé par les nanoparticules (NEPCM) a été préparé par l'ajout des nanoparticules de l'alumine ( $Al_2O_3$ ) dans la paraffine (n-octadécane) au moyen d'un tensioactif non-ionique. Les mélanges paraffine/nanoparticules (NEPCM) contiennent des nanoparticules de 5% et 10%, respectivement. Leurs propriétés thermo physiques effectives, la chaleur latente de fusion, la densité, la viscosité dynamique, et la conductivité thermique, ont été étudiées expérimentalement. La densité du NEPCM mesurée convient parfaitement avec celle prédite sur la base de la théorie du mélange. La conductivité thermique et la viscosité dynamique mesurées du NEPCM montrent une variation non linéaire en fonction de la température.



**Qinbo et al. [29]** ont développé un matériau à changement de phase amélioré (NEPCM), par la suspension d'une petite quantité des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dans une solution aqueuse saturée de  $\text{BaCl}_2$ . La conductivité thermique, le degré de sous-refroidissement, la chaleur latente, la chaleur spécifique, et les comportements rhéologiques de NEPCM ont été étudiés. Les résultats expérimentaux montrent qu'avec une fraction volumique de 1.13%, la conductivité thermique de NEPCM est augmentée par 12,76% à 5 °C, le degré de température est réduit de 84,92%. La chaleur latente est diminuée. La conductivité thermique augmente avec l'augmentation de la fraction volumique, ce qui n'a aucun effet sur le système de stockage.

## 2.6. Conclusion

Le stockage de l'énergie thermique et le refroidissement des panneaux solaires par chaleur latente est un domaine très important, si on observe le nombre important de publications présentées dans la littérature. Pour optimiser les performances de système de stockage d'énergie et de refroidissement solaire par chaleur latente l'addition des nanoparticules à haute conductivité dans les MCPs est présentée. La plupart de ces travaux montre une comparaison entre les prédictions numériques et les données expérimentales. De nombreux résultats expérimentaux ont rapporté que l'introduction de nanoparticules pourrait aussi améliorer le transfert de chaleur dans les MCPs, donc améliorer le rendement de stockage et le rendement électrique pour les panneaux photovoltaïque.

## *Chapitre 03*

### *Mise en œuvre expérimentale*

### 3.1. Introduction

Un prototype de composite de matériau à changement de phase a été élaboré aux laboratoires de physico-chimie des semi-conducteurs (Université de Constantine) et au niveau de laboratoire de chimie (CRTSE Alger) avec plusieurs types de dopants. Le choix de ce matériau a été principalement guidé par la température de fusion qui est bien adaptée à la problématique conduite au cours du mémoire. Notre matériau à changement de phase réalisé a taux de dopages et deux natures de dopants pour avoir une idée des performances de stockage / déstockage du nouveau matériau à changement de phase innovant dans plusieurs configurations.

### 3.2. Mise en œuvre expérimentale

Dans ce travail, nous avons utilisé une paraffine commerciale de type  $C_{25}H_{52}$  qui a été dopée en  $In_2O_3$ ,  $AlCl_3$  dans le domaine de dopage 10 et 20% massique. La paraffine a été chauffée jusqu'à  $150^\circ C$  pour avoir sa phase liquide à l'aide d'une chauffeuse STUART CC62 équipée d'un régulateur STUART SCT1 permettant la mesure de la température en fonction du temps. Dans ce travail, nous avons utilisé une masse de 5g de paraffine. Les dopants utilisés sont  $AlCl_3$  hexahydrate pur de type RIEDEL DE HAEM et  $In_2O_3$  en poudre de marque PRESI. Le suivi de la température dans le temps a été mesuré au cours de la descente de  $150^\circ C$  jusqu'à l'ambiante. Pour une masse 'm' de la paraffine, nous avons calculé la masse 'm<sub>0</sub>' du dopant pour que le rapport donne le pourcentage massique du dopant.



Figure 3.1: Moyens expérimentaux

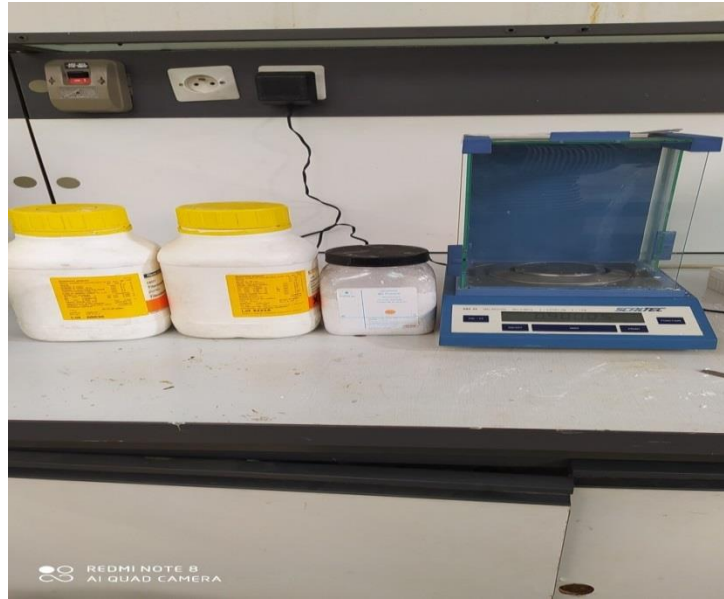


Figure 3.2 : Dopants utilisés

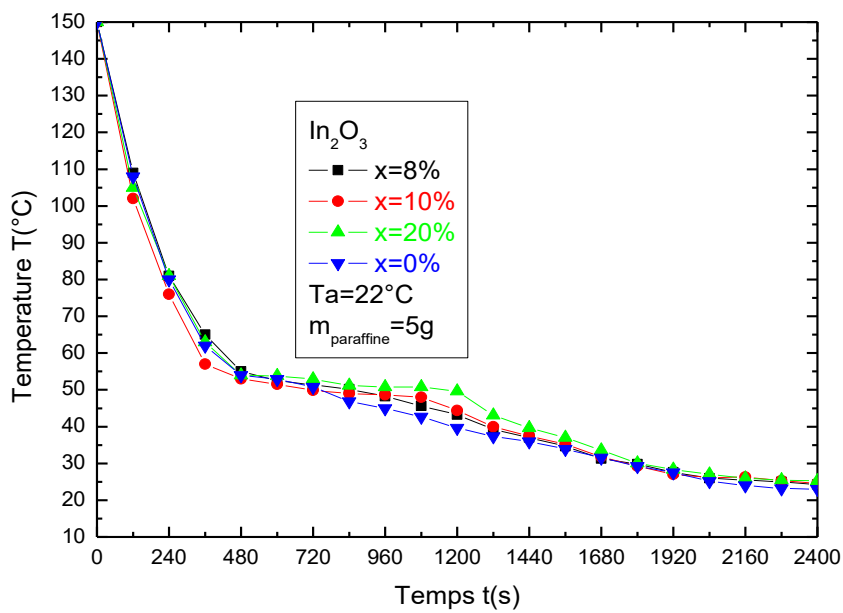
Tableau.3.1 : Caractéristiques des dopants et de la paraffine

	<i>Densité g.cm<sup>-3</sup></i>	<i>Température de fusion °C</i>	<i>Masse molaire g.mol<sup>-1</sup></i>	<i>Température d'ébullition °C</i>
<i>AlCl<sub>3</sub></i>	<i>2.44-2.48 g.cm-3</i>	<i>190°C à 2.5 atm</i>	<i>133.34 g.mol<sup>-1</sup></i>	<i>180°C</i>
<i>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>7,18 g.cm-3</i>	<i>1910 °C</i>	<i>277,64 g.mol<sup>-1</sup></i>	<i>2080 °C</i>
<i>Paraffine C<sub>25</sub>H<sub>52</sub></i>	<i>0.9 g.cm-3</i>	<i>50-59°C</i>	<i>404 g.mol<sup>-1</sup></i>	<i>190°C</i>

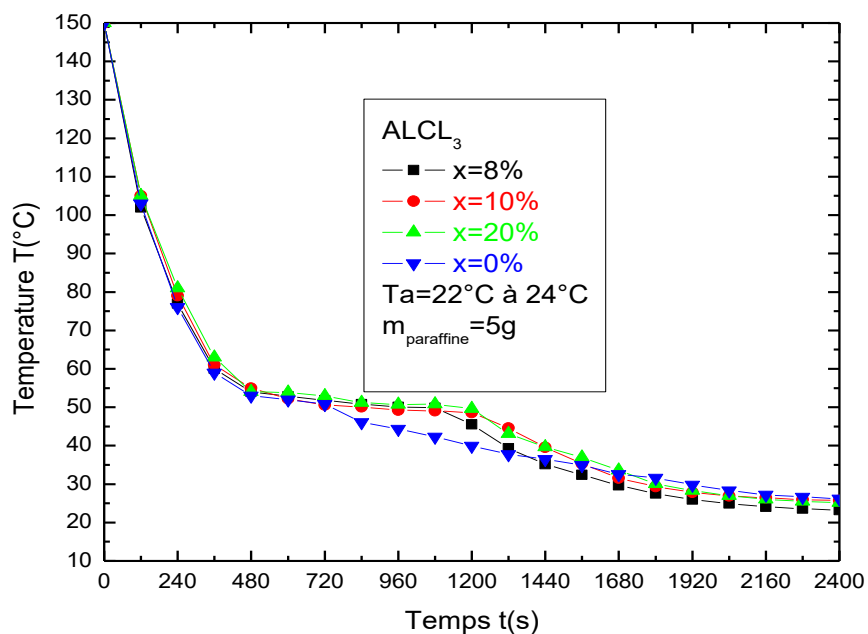
### 3.3. Résultats et discussions

#### 3.3.1. Evolution de température de fusion en fonction du temps

Dans les figures 3.3 et 3.4 on montre pour l'exemple l'évolution de la température du matériau à changement de phase en fonction du temps lors du passage de la phase liquide à la phase solide pour les deux types de dopants et pour différents taux de dopages. Il apparaît clairement que la température est constante pendant le temps de changement de phase que l'on a mesurée.



**Figure 3.3 :** La variation de la température en fonction du temps d' $\text{In}_2\text{O}_3$  pour différents taux de dopage d'une masse de 5 g.



**Figure 3.4 :** La variation de la température en fonction du temps d' $\text{AlCl}_3$  pour différents taux de dopage d'une masse de 5 g.

Pour les deux dopants l'évolution du temps de changement de phase en fonction du taux de dopage 'x' est dans le même sens. On y voit que ce temps de changement de phase augmente

avec le taux de dopage quel que soit le type de dopant. Cependant comme le montre le tableau 3.2 le temps de changement de phase est meilleur pour le dopage par  $AlCl_3$  et ceci quel que soit le dopage.

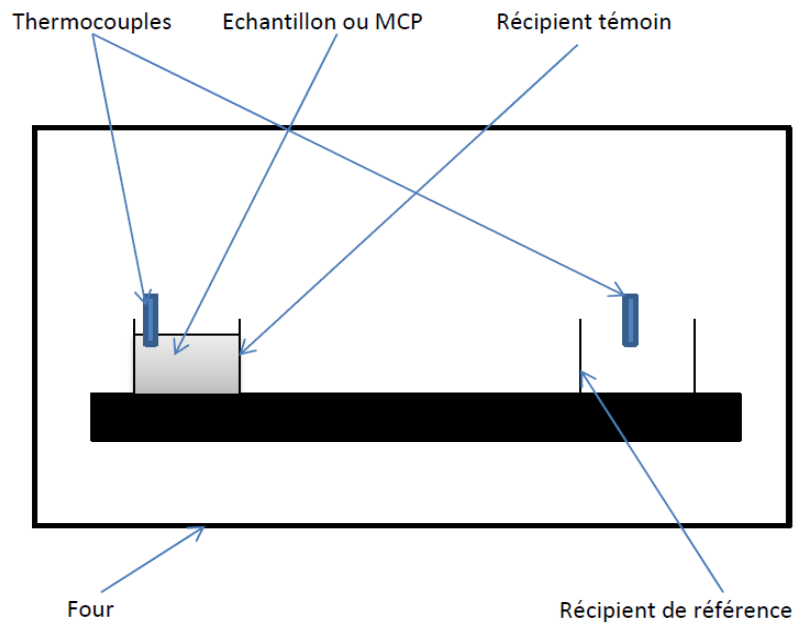
**Tableau3.2.** Temps de changement de phase pour deux dopants et différents taux de dopage pour une masse de 5g.

<i>Dopant</i>	<i>AlCl<sub>3</sub></i>	<i>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>
Temps de changement de phase (s) 0%	380.96	301.22
Temps de changement de phase (s) 10%	644.259	600.21
Temps de changement de phase (s) 20%	746.667	661.45

### 3.3.2. Principe de fonctionnement de la calorimétrie thermique différentielle

La calorimétrie thermique différentielle est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Cette technique sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un polymère quand on le chauffe.

La première étape consiste à chauffer le matériau à changement de phase, évidemment ce matériau est chauffé dans un dispositif qui ressemble à cela:



**Figure 3.5 :** Principe de fonctionnement DSC

Il y a deux récipients. Dans le récipient témoin, nous mettons notre échantillon, et nous laissons le récipient de référence vide. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement de 5 à 10°C/minute vitesse de chauffage. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur ou un afficheur de température. La différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, est convertie en flux de chaleur.

La présence de ce matériau supplémentaire et son « inertie thermique », plus il y'a de matériau, plus il faut de temps pour que tout soit chaud, font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence. Mesurer la quantité de chaleur supplémentaire à fournir au récipient témoin est ce que nous mesurons lors d'une manipulation en calorimétrie thermique différentielle. Sur l'axe des abscisses nous traçons la température (du four) et sur l'axe des ordonnées nous traçons la différence de flux de chaleur entre les deux récipients, témoin et référence ou la conductivité thermique.

Quand nous commencerons à chauffer nos deux récipients, on tracera la différence entre les chaleurs des deux récipients en fonction de la température. C'est-à-dire, nous tracerons la chaleur absorbée par le polymère en fonction de la température.

Le flux de chaleur à une température donnée est plein de renseignements. Il va être donné en unités de chaleur  $Q$  par unité de temps  $t$  (flux de chaleur) par unité de masse. La vitesse de chauffage est l'augmentation  $T$  de la température par unité de temps  $t$ .

$$Q=q.t$$

Avec : Q est la chaleur par unité de masse, q est le flux de chaleur par unité de masse et t le temps

$$V_c = \Delta T/t$$

Avec :  $V_c$  est la vitesse de chauffage,  $\Delta T$  augmentation de la température

Nous obtenons donc la capacité calorifique fournie, divisée par l'augmentation de la température.

$$C_p = q/\Delta T = (q/t) / (\Delta T/t)$$

Quand nous donnons une certaine quantité de chaleur à un élément, sa température monte d'une certaine quantité, et cette quantité de chaleur qu'utilise l'élément pour obtenir une telle augmentation de température s'appelle la capacité calorifique notée  $C_p$ .

Donc nous avons trouvé la capacité calorifique en fonction de la température.

Ainsi, nous pouvons mesurer la chaleur latente de fusion en mesurant l'aire de cette crête des pics. La température la plus basse du creux est appelée température de fonte du polymère,  $T_f$ . Puisque nous devons fournir de la chaleur au polymère pour le faire fondre, la fusion est une transition endothermique.

### **Le pourcentage de cristallisation :**

La première chose que nous devons faire est de mesurer l'aire du creux de fusion du MCP.

Le flux de chaleur est quantité de chaleur par seconde, ainsi, l'aire du creux est donnée par :

$$A_{IRE} = (Q \cdot \Delta T) / (t \cdot m)$$

Avec m est la masse de l'échantillon.

$$\text{Donc : } A_{IRE} / V_c = Q/m$$



Mais comme nous connaissons la masse de l'échantillon, nous avons donc calculé la chaleur dégagée  $H_d$  lors de la fusion du MCP.

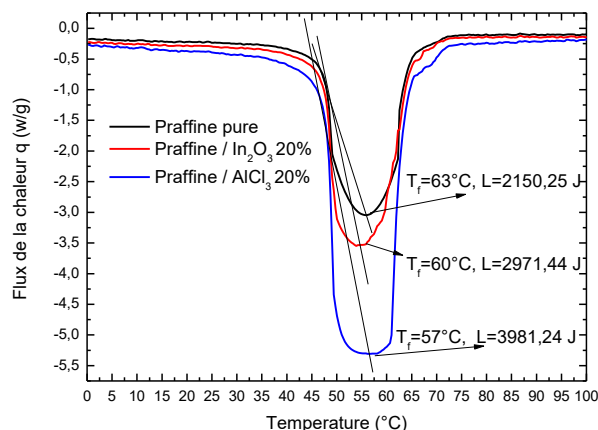
Donc :  $H_d/H_t = m_c$  (g)

Et on a :  $x\% = \frac{m_c}{m_t}$  (fraction cristallin).

### 3.3.3. Résultats de la mesure DSC

On présente habituellement le résultat d'une DSC sous la forme d'un graphique montrant le flux de chaleur en fonction de la température (ou du temps). Comme l'échantillon subit des changements de phase à mesure qu'on le chauffe, la quantité de chaleur nécessaire pour maintenir la température de l'échantillon égale à celle de la référence variera en fonction de la température. On distingue deux types de changements de phase, soit les processus exothermiques (où l'échantillon libère de la chaleur) et les processus endothermiques (où l'échantillon absorbe de la chaleur). Dans notre étude, l'échantillon subissant une transition endothermique (passage de la phase solide à la phase liquide) aura besoin de plus de chaleur pour maintenir la même température que la référence, car il absorbe de l'énergie dans le cas de fusion.

Les mesures est effectuée avec un couvercle de creuset percé et sous balayage d'azote, la mesure de montée en température est effectuée à partir de la température zéro 0°C jusqu'à la température envisagée dans notre étude égal à 100°C, Et une vitesse de 5 °C/min.



**Figure 3.6:** Courbes DSC  $q=f(T)$  de paraffine dopé par  $AlCl_3$  et  $In_2O_3$  (20%).

Les courbes représentent les changements de flux de chaleur en fonction de la température du four du matériau à changement de phase, paraffine commerciale pur et dopé. On note qu'il n'y a pas de changement de flux de chaleur entre échantillon et le vide jusqu'à la température du début du changement de phase (57°C, 60°C et 63°C), où le matériau commence à absorber la chaleur jusqu'il atteint la valeur maximale de la chaleur absorbée, puis revient au point zéro quand il se transforme complètement en liquide.

A partir des courbes, on peut déduire:

La chaleur absorbée par les matériaux augmente avec l'augmentation de taux de dopage pour tous les types de dopants.

La chaleur absorbée par les matériaux est très important pour  $\text{AlCl}_3$

**Tableau 3.3.** La chaleur absorbée par les matériaux

Paraffine pur	Paraffine dope par $\text{In}_2\text{O}_3$ (20%)	Paraffine dope par $\text{In}_2\text{O}_3$ (20%)
2150,25J	2971,44J	3981,24J

Il y a une relation entre la conductivité thermique et la chaleur spécifique et la chaleur latente augmente la conductivité thermique avec l'injection des nanoparticules, la chaleur latente augmente et augmente le temps de changement de phase, cette étude confirme les résultats obtenus sur le calcul de temps de changement de phase. Il peut être vu à partir du Tableau 3.3 et de la Figure 3.6 que la température de changement de phase solide-liquide (température de fusion) de mes matériaux à changements de phases est proche de celles de la paraffine commerciale et une amélioration est apportée avec l'ajout des oxydes. Cela veut dire qu'il n'y a pas de réaction chimique entre les poudres et la paraffine. Ce qui est confirmé d'ailleurs par les résultats de l'analyse FT-IR de travail de référence [30].

**Tableau 3.4.** DSC de la paraffine [31]

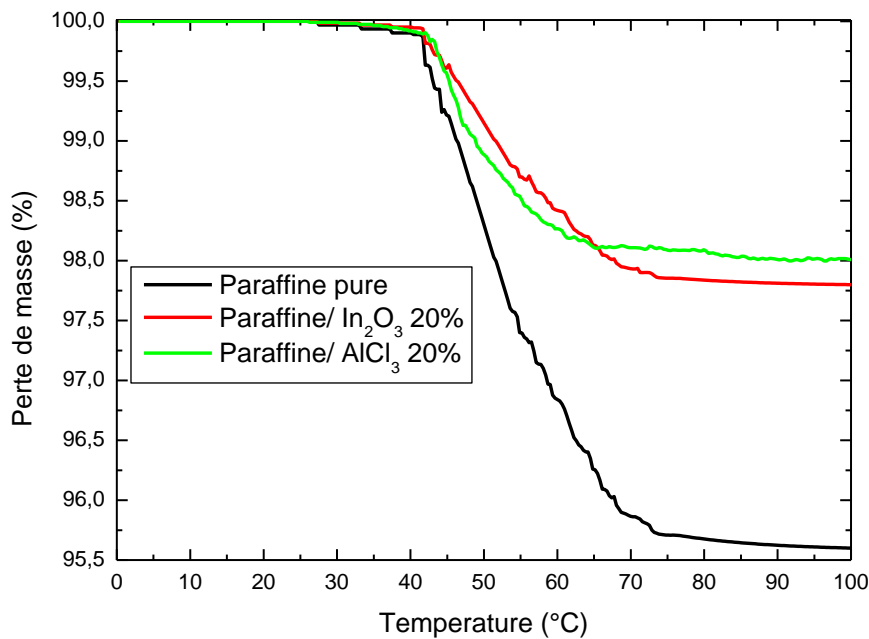
Fusion solide-liquide transition endothermique				
Température	Température de fusion °C	Température de phase °C	Température d'ébullition °C	Chaleur latente J/g
Paraffine	52.68	57.03	59.69	2154.87

### 3.3.4. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'ATG est une technique d'analyse dans laquelle la masse d'une substance est contrôlée en fonction de la température lorsque l'échantillon est soumis à un programme de température ou de temps dans une atmosphère contrôlée. L'analyse Thermogravimétrique (ATG) étudie les matériaux sur une plage de température donnée. Le chauffage d'une matière argileuse entraîne l'élimination des matières organiques, le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales comme la kaolinite, la décomposition des carbonates, etc... Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée. Ceci constitue le principe de l'Analyse Thermogravimétrique (ATG). L'ATG consiste donc à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière.

### 3.3.5. Résultats mesure ATG

Les résultats donnés par les mesures de perte de la masse pour une paraffine pure dopée par  $\text{In}_2\text{O}_3$  et  $\text{AlCl}_3$  sont présentés dans la figure suivante :



**Figure 3.7** : La perte de la masse dm en fonction de la température pour paraffine pure, dopé In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et AlCl<sub>3</sub> (20%)

La fusion ou le changement de structure sont indictable par ATG (pas de perte ou de gain de masse). Dans notre cas on observe bien une perte de masse que l'on peut à des bulles d'air dans la paraffine qui vaporise au chauffage. La courbe montre que quel que soit le dopant, le taux de dopage améliore la conservation de la paraffine. Il est important de noter (la figure que l'amélioration est meilleure pour la paraffine dopée avec AlCl<sub>3</sub> ou la perte de masse est de 2% alors qu'elle est de, de 2,2% et de 4.4% pour la paraffine dopé par In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et paraffine pure respectivement. Ce qu'il fait relier que le dopage avec AlCl<sub>3</sub> améliore la conductivité thermique, la chaleur latente ainsi le temps de changement de phase de la substance.

### 3.3.6. Analyse par spectrométrie infrarouge de fourrier (FTIR)

L'infrarouge IR est une spectroscopie d'absorption reste une technique des plus utilisées pour la caractérisation des composés organiques et inorganiques dans les laboratoires. C'est une méthode de caractérisation rapide et sensible à la plupart des molécules existantes.

Les principaux pics observés sur le spectre infra rouge de notre couche de paraffine pure et dopé sur les figures 3.8 et 3.9.

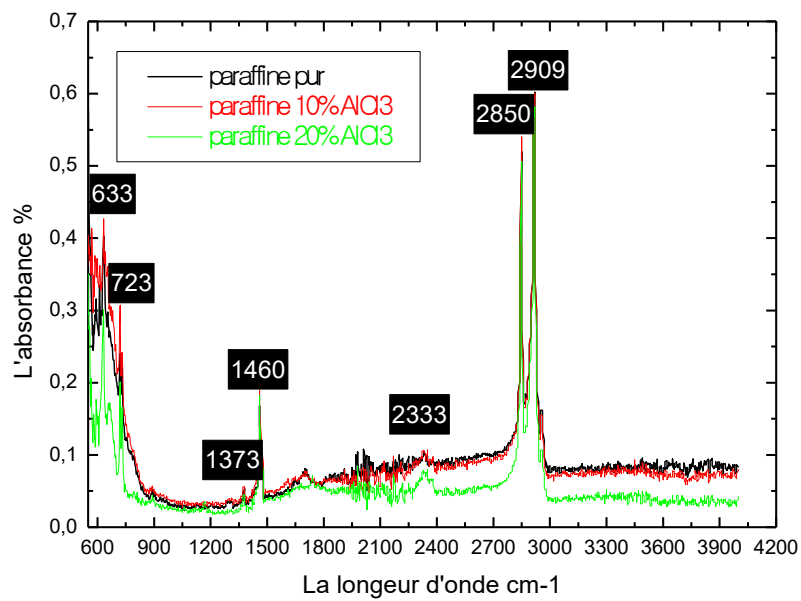


Figure 3.8 : FTIR paraffine pure, paraffine dopé par AlCl<sub>3</sub> 10% et 20%

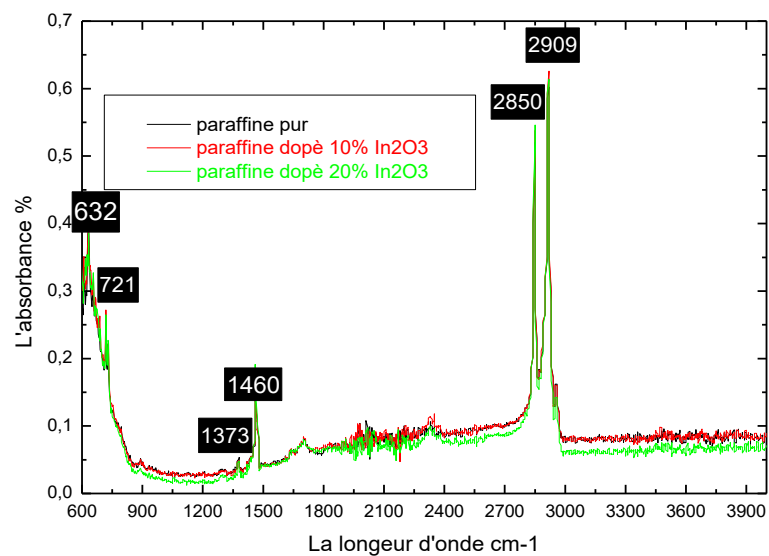


Figure 3.9 : FTIR paraffine pure, paraffine dopé par In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10% et 20%

Les pics d'absorption IR des couches de paraffine poudre situés dans la gamme 600 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  sont ceux typiquement rencontrés pour la paraffine dans la littérature [30-32], et qui sont comme suit :

- Le pic à 2909  $\text{cm}^{-1}$  et 2850  $\text{cm}^{-1}$  sont dus aux vibrations de de la liaison C-H dans les groupes CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>.
- Les pic 1460  $\text{cm}^{-1}$  est le pic de déformation de -CH<sub>2</sub>.
- Le pic 1373  $\text{cm}^{-1}$  représente les déformations dans le plan de C-H et C-C.
- Le pic à 2333  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de la liaison O-H
- Le pic situé à 721  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de la liaison In-O [33], et correspond aussi à la vibration de basculement et de déformation en dehors du plan des composés de la paraffine [13].
- La bande centrée à 400-700  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations en mode d'étirement (Stretching).

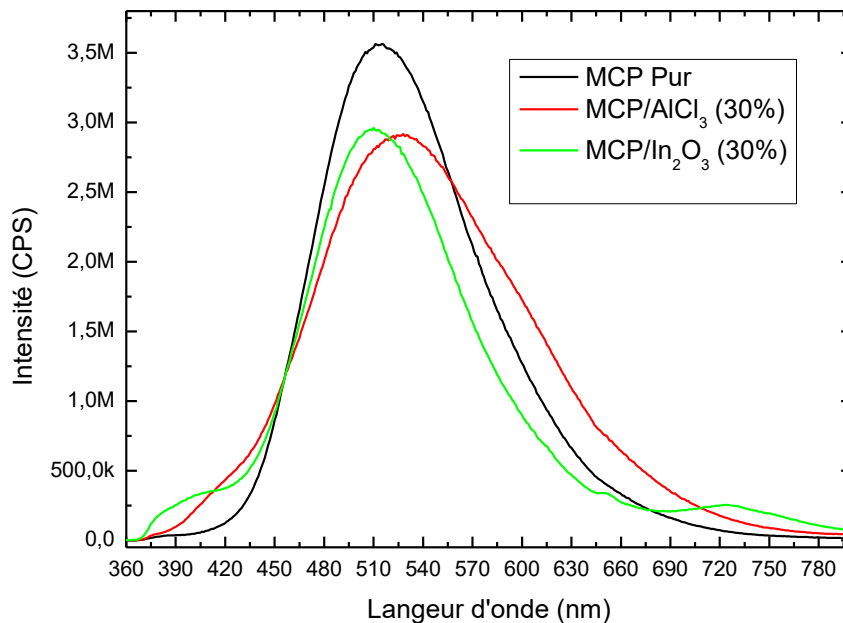
Comparant les deux spectres des Figures 3.8 et 3.9, il est clair que le spectre FT IR de la paraffine pure, paraffine dopée par AlCl<sub>3</sub> et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10% et 20% est constitué par l'ensemble des pics de la paraffine et d'AlCl<sub>3</sub> et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il n'y a pas d'apparition de nouveaux pics, ce qui confirme ainsi l'absence de réaction chimique entre la paraffine, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et AlCl<sub>3</sub> [30-32].

On remarque dans les courbes ci-dessus qu'il y a deux régions, la première entre de 750 à 4000, qui représente la forme de la paraffine pure et est la même dans tous les graphes. Quant à la deuxième région, qui nous intéresse, elle varie d'un échantillon à un autre et d'un taux de dopage à un autre. On remarque que l'absorbance augmente de manière significative lorsque l'on augmente le taux de dopage des poudres dans le matériau pur et qu'elle atteint 42% pour paraffine dopé par AlCl<sub>3</sub> (10%).

Nous notons également que l'absorbance est plus grande pour le taux de dopage d'AlCl<sub>3</sub> par rapport In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les résultats montrent que nos échantillons contiennent des groupes C-H, caractéristiques à la paraffine, à partir des nombres d'ondes de 2 909  $\text{cm}^{-1}$ , 2 850  $\text{cm}^{-1}$ , 1 460  $\text{cm}^{-1}$  et 721  $\text{cm}^{-1}$ [30-32].

### 3.3.7. Analyse par photoluminescence (PL)



**Figure 3.10** absorption paraffine pure, paraffine dopé In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et AlCl<sub>3</sub> (20%)

Cette courbe représente l'influence du taux de dopage sur l'intensité en fonction de la longueur d'onde. On montre que l'intensité diminue avec l'augmentation du taux de dopage, ce qui signifie que les deux dopants diminuent l'intensité du matériau.

On observe dans notre figure de MCP/AlCl<sub>3</sub> et In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente une large bande d'absorbance, et cette bande est très importante augmentée pour le dopage par AlCl<sub>3</sub>, donc notre matériau dopé par AlCl<sub>3</sub> se présente comme un matériau approprié avec de nombreuses propriétés favorables pour les applications solaire, et nucléaires. Notre spectre de MCP/ In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, présente deux bandes de luminescence, une bande de courte longueur d'onde, située près du bord d'absorption du cristal, c'est-à-dire la luminescence de bord, et une autre large bande de grande longueur d'onde, dont le maximum se situe généralement dans la gamme spectrale 430-800nm..

On observe une forte absorbance à 510 nm associée à la présence de défauts de surface sur les nanoparticules pour les deux types de dopants. En même temps, un pic d'absorbance à

410 nm lors de l'augmentation du taux de dopage de 20 % pour les nanoparticules de MCP/  
In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qu'il donne un gap de 3.1 ev.

Comment calculer le GAP à partir des données PL.

On a :

$$E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Avec :  $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$

Et :  $c = 3 \cdot 10^8$  m/s

On a  $E_g$  en joule et  $1 \text{ ev} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ j}$

Donc pour calculer le gap de  $\lambda = 380 \text{ nm} = 380 \cdot 10^{-9} \text{ m}$

$$E_g = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{380 \cdot 10^{-9}} = 0.0523 \cdot 10^{-17} \text{ joule}$$

$E_g = 3 \text{ ev}$  (Gap de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Pour calculer  $\lambda$  à partir de la courbe il faut extraire l'équation de la fonction ABSORBANCE ( $\lambda$ ) du premier pic.  $\lambda$  du gap et la tangente de cette fonction donc c'est le point qui annule la dérivée seconde. Nous avons utilisé un programme de calcul appliqué pour calculer Cette fonction et ce point



### 3.3.8. Détermination de la morphologie des couches par microscope électronique à balayage

#### *a-Préparation de matériau à changement de phase pour SPIN COATING.*

- Nous mettons 0.5g de PMMA et 60ml de solvant éthanol dans un bécher avec agitateur magnétique sur une plaque chauffante à une température de 50°C pendant 2 heures.
- Nous mettons 25.01 g de paraffine poudre et 60ml de solvant éther diéthylique (**éther éthylique**) dans un bécher avec agitateur magnétique sur une plaque chauffante à une température de 80°C pendant 2 heures.
- Nous mettons les deux solutions dans un autre bécher avec agitateur magnétique sur la plaque chauffante à une température de 80°C pendant 2 heures.
- Donc on a une solution homogène de MCP et PMMA
- Nous filtrons la solution dans un bécher pour obtenir un gel visqueux.
- Nous mettons le gel visqueux dans une étuve programmée à 80°C pendant 24 heures pour l'évaporation totale des solvants.
- Nous prenons une quantité de ce gel visqueux pour le dépôt spin coating sur verre. Il y a deux méthodes de dépôt de MCP : soit l'injection directe avec la poudre de paraffine et le solvant avec le dopage donné ou, l'injection sur le gel avant le dépôt. Pour nos échantillons l'injection est avec la poudre.

**Le PMMA c'est un polymère thermoplastique transparent « verre organique »**

#### *b-La méthode de calcul les masse atomique*

La masse de paraffine  $mg=5g$

La masse atomique de paraffine  $C_{25}H_{52}$   $M_{mol}=25 \times 12 + 52 \times 1 = 352$  g/mol

La masse atomique de  $In_2O_3$   $M_{mol}=114,818 \times 2 + 3 \times 16 = 277,636$  g/mol

La masse atomique de  $AlCl_3$   $M_{mol}=27 + 3 \times 35,45 = 133,35$  g/mol

Donc la masse en mol de paraffine égale  $M = mg / M_{mol} = 5 / 352 = 0,0142$  mol

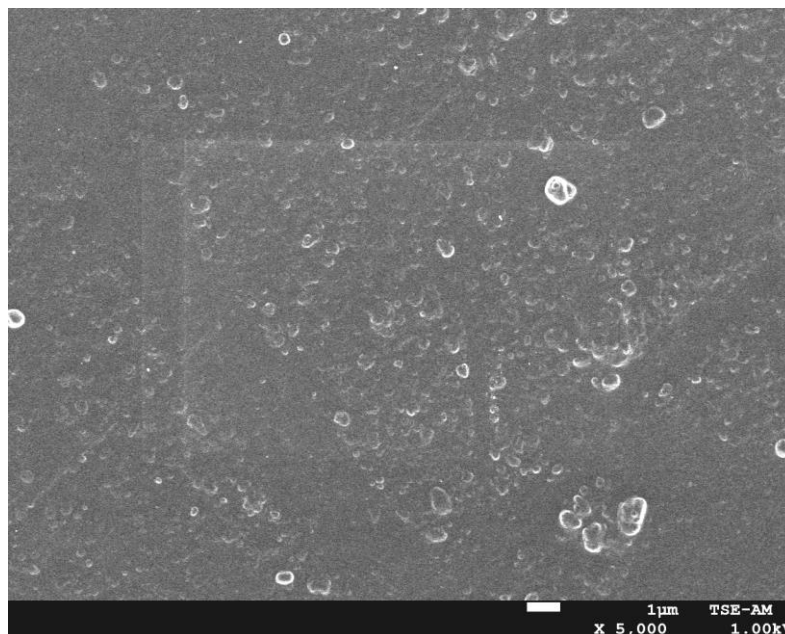
Donc pour 20% de dopage la masse en mol pour les dopants est égale à 0,00284 mol

Donc la masse en gramme de 20% de  $In_2O_3$   $mg(20\% In_2O_3) = 0,00284 \times 277,636 = 0,7884$  g

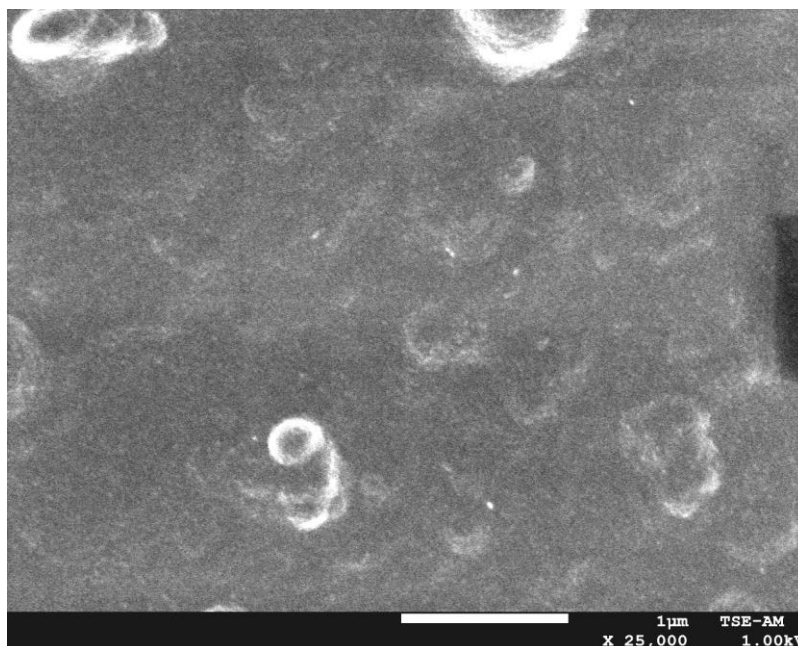
Donc la masse en gramme de 20% de  $AlCl_3$   $mg(20\% AlCl_3) = 0,00284 \times 133,35 = 0,3787$  g

### 3.3.9. L'observation par microscopie électronique à balayage MEB.

La morphologie de la couche de paraffine déposée a été observée par microscopie électronique à balayage de notre couche de paraffine, non dopée et dopée déposée sur du verre par technique sol-gel sont représentés sur les figures 3.11 et 3.12.



**Figure 3.11** : Image de MEB Paraffine dopé 20%  $\text{AlCl}_3$  \*5000

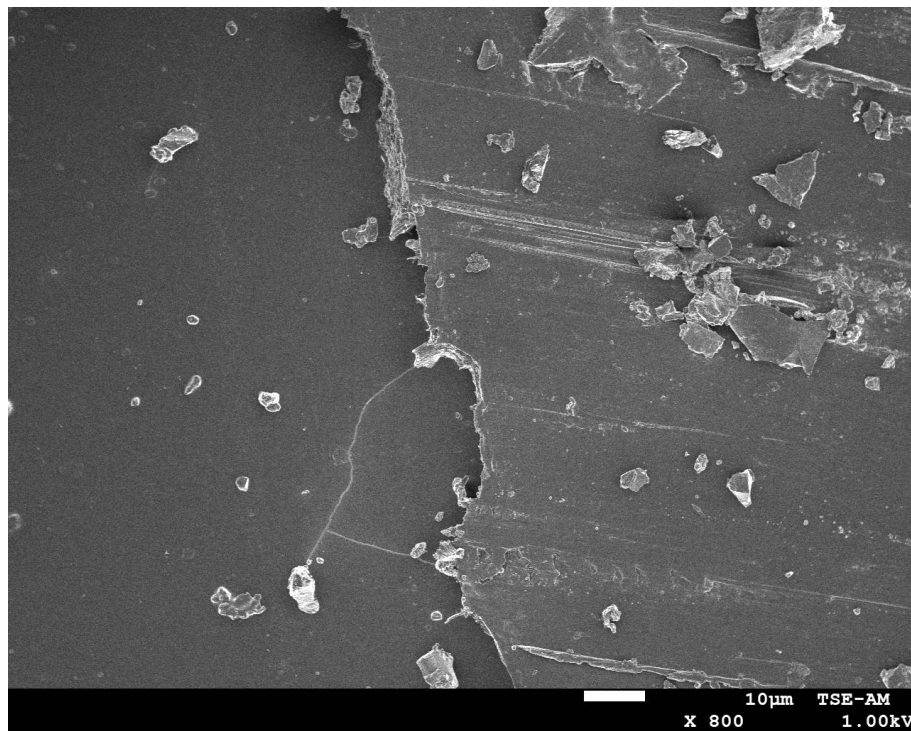


**Figure 3.12** : Image de MEB Paraffine dopé 20%  $\text{AlCl}_3$  \*25000

Dans la figure 3.11 et 3.12 une photo MEB d'une paraffine dopée par 20% d' $\text{AlCl}_3$  avec un grandissement de 5000 et 25000 respectivement on s'aperçoit que la poudre présente une granulométrie homogène. Les grains ont une taille de 0.01 nm et moins. A plus fort grossissement que 25000 il apparait en plus de la paraffine des grains de chlorure d'aluminium de taille 0.01nm [34-35].

D'après les figures 3.11 et 3.12 la morphologie de notre couche est uniforme, homogène et compacte avec présence de quelques irrégularités. Néanmoins, on a décelé très peu d'irrégularité (non homogénéité) sur nos dépôts dû probablement à quelques critères physico-chimiques (réactivité du précurseur, mécanisme réactionnel, condensation, vitesse du dépôt, viscosité du gel...) qui gouverne la structure finale du dépôt figure 3.12 [34-35].

La microstructure des films est contrôlée par les paramètres physico-chimiques qui sont liés à la solution sol-gel (concentration, addition de tensioactif, nature des solvants), les paramètres qui dépendent du procédé de mise en forme (vitesse de retrait), et enfin aux traitements thermiques.



**Figure 3.13** : Image de MEB Paraffine \*800

### 3.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu que l'utilisation des matériaux à changement de phase est une solution intéressante pour emmagasiner de l'énergie et refroidir les modules photovoltaïques. On peut améliorer les performances de ces matériaux par l'injection de nanoparticules de haute conductivité thermique. Comme type de dopants, nous nous intéressons à l'effet du dopage par  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  de la paraffine, sur le temps de changement de phase. Pour tous les dopants le temps de changements de phase augmente avec le taux de dopage. Les résultats expérimentaux montrent que les temps de changement de phase sont plus importants dans le cas du dopage par  $\text{AlCl}_3$  relativement à l'autre dopant. Les résultats montrent que nos échantillons contiennent bien des groupes C-H, caractéristiques à la paraffine, à partir des nombres d'ondes de  $2\,909\text{ cm}^{-1}$ ,

$2\,850\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\,470\text{ cm}^{-1}$  et  $721\text{ cm}^{-1}$ . Il n'y a pas d'apparition de nouveaux pics, ce qui confirme ainsi l'absence de réaction chimique entre la paraffine,  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'étude bibliographique sur l'utilisation des MCPs dans le stockage thermique et le refroidissement des panneaux photovoltaïques a permis de mettre en évidence les avantages et les inconvénients de chacun des matériaux qui doivent pour jouer le rôle de matériau à changement de phase MCP. Par leurs qualités en matière de stabilité, de disponibilités, de chaleur latente et de plage de température de fusion, les paraffines ont été choisies pour être utilisées comme MCP dans le travail de ce mémoire.

Le stockage thermique et le refroidissement photovoltaïque par chaleur latente dans les liquides ou les solides peuvent être un moyen très intéressant en utilisant des matériaux à changement de phase, ce sont des matériaux capables de changer d'état physique dans une plage de température restreinte. Dans cet intervalle de température, le changement de phase le plus courant est la fusion /solidification. Ces matériaux présentent l'avantage de refroidir les panneaux photovoltaïques et de stocker une grande quantité d'énergie thermique avec un bon rapport masse/volume.

Malheureusement, les matériaux à changement de phase (MCP) ont une conductivité thermique assez faible de l'ordre de  $0,2 \text{ W/m}\cdot\text{°K}$  en moyenne, ce qui ne permet pas d'avoir un bon transfert thermique pendant les processus de refroidissement/échauffement. Pour résoudre ce problème pendant chaque processus, l'injection des particules solides très fines dans le MCP, pour augmenter la surface d'échange est proposé.

Dans ce travail, on s'intéresse à l'étude expérimentale de nouveaux matériaux à changement de phase innovants dopés avec des nanomatériaux.

Les résultats obtenus peuvent être résumés par les points suivants :

- 1- Le temps de fusion augmente quand le taux de dopage augmente.
- 2- L'énergie du gap d' $\text{In}_2\text{O}_3$  égale à  $3\text{eV}$ .
- 3- Le meilleur dopant est  $\text{AlCl}_3$ .

La conductivité thermique augmente avec l'augmentation de taux de dopage et elle est très importante pour  $\text{AlCl}_3$ .

**Perspective** : présenter l'étude numérique des caractéristique thermique à base température de LHSU paraffine dans on joue sur les conditions interne de la cellule (température de la rentrer et la vitesse de HTF).

- [1] M. Lacroix, numerical simulation of a shell-and-tube latent heat thermal energy storage unit. *Solar Energy*, Vol. 50(4). 357-36, 1993.
- [2] Serge Blaise EKOMY ANGO « Contribution au stockage d'énergie thermique en bâtiment : développement d'un système actif à matériaux à changement de phase » l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2011.
- [3] A. Gontard, K. Gryska, L. Lallemand « Amélioration de la conductivité thermique de matériau à changement de phase », Université de Pau des pays de l'Adour 2012.
- [4] Zalba B, Mari'n JM, cabeza LF, and Mehling H « Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications » *ApplthermEng.*2003; 23 :251-83.
- [5] Bruno BINET « Etude de la fusion dans des enceintes munies de sources de chaleur discrètes ».Sherbrooke (Québec),CANADA Novembre 1998.
- [6] Sharma, A, V.V, Tyagi, C.R, Chen, & D., Buddhi. 2009a. Review on thermal energystorage with phase change materials and applications. *Renewable and sustainable energy reviews*, Vol.13, pages 318–345.
- [7]Ketelaar J.A.A.: Die Kristallstruktur der Aluminiumhalogenide II. Die Kristallstrukturvon  $\text{AlCl}_3$ . *ZeitschriftfürKristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie***90** (1935) 237-255 (in German).
- [8]Morozova L.V., Tikhonov P.A., Glushkova V.B.: Physicochemical investigation of the  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$  system in the indium oxide-rich region. *Inorganic Materials* (translated from *NeorganicheskieMaterialy*) **27** (1991) 217-220.
- [9]Shannon R.D.: New high pressure phases having the corundum structure. *Solid State Communications* **4** (1966) 629-630.
- [10]Wit (de) J. H. W., *J. Cryst. Growth*, **12** (1972) 183-184.
- [11]R.L. Weiber, *J. Appl. Phys.*, **33** (9) (1962) 2834-2839.
- [12] H. Manz, P. Egolf, P. Suter, and A. Goetzberger, “TIM-PCM external wall system for solar space heating and day lighting,” *Solar Energy*,Vol.61.369–379, 1997.
- [13] Khudair, A.M. et M.M Farid « A review on phase change energy storage : materials and applications. *Energy Conversion and Management*, Vol.45.1597-1675, 2004.

- [14] V. V. Tyagi and D. Buddhi, "PCM thermal storage in buildings: A state of the art," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.11. 1146–1166, 2007.
- [15] Zouhir Younsi, Annabelle Joulin, Laurent Zalewski, Stéphane Lassue, et Daniel Rouse, «Etude expérimentale d'un mur trombe-composite à échelle réduite intégrant des matériaux à changement de phase», *Faculté des Sciences Appliquées de l'Université d'Artois, Canada*, 2009.
- [16] Zhu, Na, Zhenjun Ma et Shengwei Wang « Dynamic characteristics and energy performance of buildings using phase change materials: A review ». *Energy conversion and Management*, Vol.50(10).316-318, 2009.
- [17] J. P. Bédécarrats, *Etude des transformations des matériaux à changement de phases encapsulés destinés au stockage du froid. Thèse, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau*, 1993.
- [18] A. Benmansour et M.A. Hamdan « Simulation du Stockage de l'Energie Thermique dans un Lit Fixe de Sphères Contenant un Matériau à Changement de Phase », *Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran*, 2001.
- [19] C. Arkar, S. Medved « Influence of accuracy of thermal property data of a phase change material on the result of a numerical model of a packed bed latent heat storage with spheres », *University of Ljubljana, Faculty of Mechanical Engineering*, 2005.
- [20] E. Assis, G. Ziskind, R. Letan, *Numerical and Experimental Study of Solidification in a Spherical Shell, Journal of Heat Transfer*, Vol. 131, 2009.
- [21] F.L. Tan, *Constrained and unconstrained melting inside a sphere, Int. Commun. Heat Mass Transfer* Vol.35 466–475,2008.
- [22] F.L. Tan, S.F. Hosseinizadeh, J.M. Khodadadi, L. Fan, *Experimental and computational study of constrained melting of phase change materials (PCM) inside a spherical capsule, Int. J. Heat Mass Transfer* ,Vol.52 3464–3472,2009.
- [23] Nallusamy N, Velraj R. *Numerical and experimental investigation on a combined sensible and latent heat storage unit integrated with solar water heating system. J Sol Energy Eng* ,Vol.131 1–8,2009.

- [24] A. B. Shobo, A. Mawire, Numerical investigation of a packed bed thermal energy storage system for solar cooking using encapsulated phase change material, Third Southern African Solar Energy Conference, 2015.
- [25] A. Erek, phase change around a finned tube, *Mühendislik Bilimleri Dergisi, Journal of Engineering Sciences*, Vol. 9 (1). 15-21, 2003.
- [26] M. Bechiri, K. Mansouri, Analytical solution of heat transfer in shell-and-tube latent thermal storage system. *Renewable Energy*, Vol. 74. 825–838, 2015.
- [27] S. Wu, D. Zhu, X. Li, H. Li, J. Lei, Thermal energy storage behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -H<sub>2</sub>O nanofluids. *Thermochim Acta* 483:73\_77.
- [28] C. J. Ho et J. Y. Gao, Preparation and thermophysical properties of nanoparticle-in-paraffin emulsion as phase change material, *Int. Comm. in Heat and Mass Transfer*, Vol.36, pp. 467–470, (2009)
- [29] Qinbo He, Shuangfeng Wang, Mingwei Tong et Yudong Liu, Experimental study on thermophysical properties of nanofluids as phase-change material (PCM) in low.
- [30] M.A. Martín-Lara, F. Pagnanelli, S. Mainelli, M. Calero, L. Toro, Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity. *Journal of Hazardous Materials* 156 (2008) 448–457.
- [31] Yi Wang, Huan Shi, Tian Dong Xia, Ting Zhang, Hui Xia Feng. Fabrication and performances of micro encapsulated paraffin composites with polymethyl methacrylate shell based on ultraviolet irradiation-initiated. *Materials Chemistry and Physics* 135 (2012) 181-187
- [32] F. D. PONTE and S. KLARSFELD, Conductivité thermique des isolants, *Techniques de l'Ingenieur*, vol. R 2 930, pp. 1-21.
- [33] M. A. Majeed Khan, Wasi Khan, Maqsood Ahamed, M.S. Alsalihi and Tansir Ahmed, Crystallite Structural, Electrical and Luminescent Characteristics of Thin Films of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocubes Synthesized by Spray Pyrolysis, *Electronic Materials Letters*, Vol. 9, No. 1 (2013), pp. 53-57
- [34] G. Varshney, S.R. Kanel, D. Kempisty, V. Varshney, A. Agrawal, E. Sahle-Demessie, R.S. Varma, M.N. Nadagouda, Nanoscale TiO<sub>2</sub> films and their application in remediation of organic pollutants, *Coordination Chemistry Reviews* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.06.011>



[35] Ecaterina Magdalena MODAN, Adriana Gabriela ,plaiasu , advantages and disadvantages of chemical methods in the elaboration of nanomaterials, the annals of “Dunarea De Jos” , university of galati fascicle IX. Metallurgy and materials science. N° 1-2020, ISSN 2668-4748, E-ISSN 2668-4756.