

5^{ème} Ecole d'automne du GDR MBS

Eco-conception des matériaux biosourcés et géosourcés : de la ressource à la fin de vie

12 au 16 octobre 2025, Douai



Matériaux à changement de phase (MCP) dans les matériaux biosourcés

Laurent ZALEWSKI

Professeur des universités

Université d'Artois

Directeur Faculté des Sciences Appliquées

Laboratoire de Génie Civil et géo-Environnement (LGCgE)

laurent.zalewski@univ-artois.fr



Laboratoire
de Génie Civil
et géo-Environnement



GdR MBS
MATÉRIAUX de CONSTRUCTION BIOSOURCÉS



Stockage de l'énergie thermique

- **Stockage énergie sensible --> élévation température du matériau**

Pour une masse m de matière, si sa température change de T_1 à T_2 à pression constante :

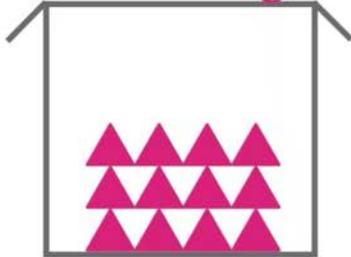
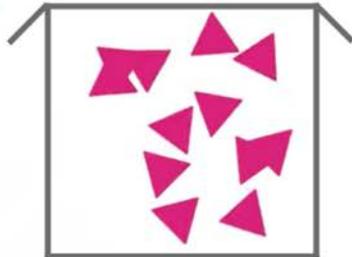
$$Q_{\text{sensible}} = m \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

- Q_{sensible} = énergie sensible (J)
- $C_p(T)$ = capacité calorifique massique ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), fonction de T
- T_1, T_2 = températures initiale et finale (K ou °C)

- Stockage énergie latente --> changement d'état du matériau

Modéliser les états physiques



Etat solide	Etat liquide	Etat gazeux
<p>en contact immobiles bien organisées</p> 	<p>en contact mobiles positions aléatoires</p> 	<p>éloignées mobiles positions aléatoires</p> 
<p>L'état solide est compact et ordonné.</p>	<p>L'état liquide est compact et désordonné.</p>	<p>L'état gazeux est dispersé et désordonné.</p>

Lorsque de l'énergie est apporté à température de fusion :

- Cette énergie sert à **rompre partiellement les liaisons** ou interactions qui maintiennent la structure solide.
- Les molécules gagnent la liberté de glisser les unes par rapport aux autres. Mais leur énergie cinétique moyenne (donc la température) **reste la même** tant que toute la matière n'est pas fondue.

- **Stockage énergie latente --> changement d'état du matériau**

Soit une masse d'eau $m = 1\text{kg}$ subit un changement d'état solide à -20°C vers un état liquide à 80°C

$$Q(T) = \underbrace{m \cdot C_{p\text{-glace}} \cdot (T - T_{\text{ref}})}_{\text{Sensible heat in solid}} + \underbrace{m \cdot L_f}_{\text{Latent heat}} + \underbrace{m \cdot C_{p\text{-eau}} \cdot (T_{\text{fin}} - T)}_{\text{Sensible heat in liquid}}$$



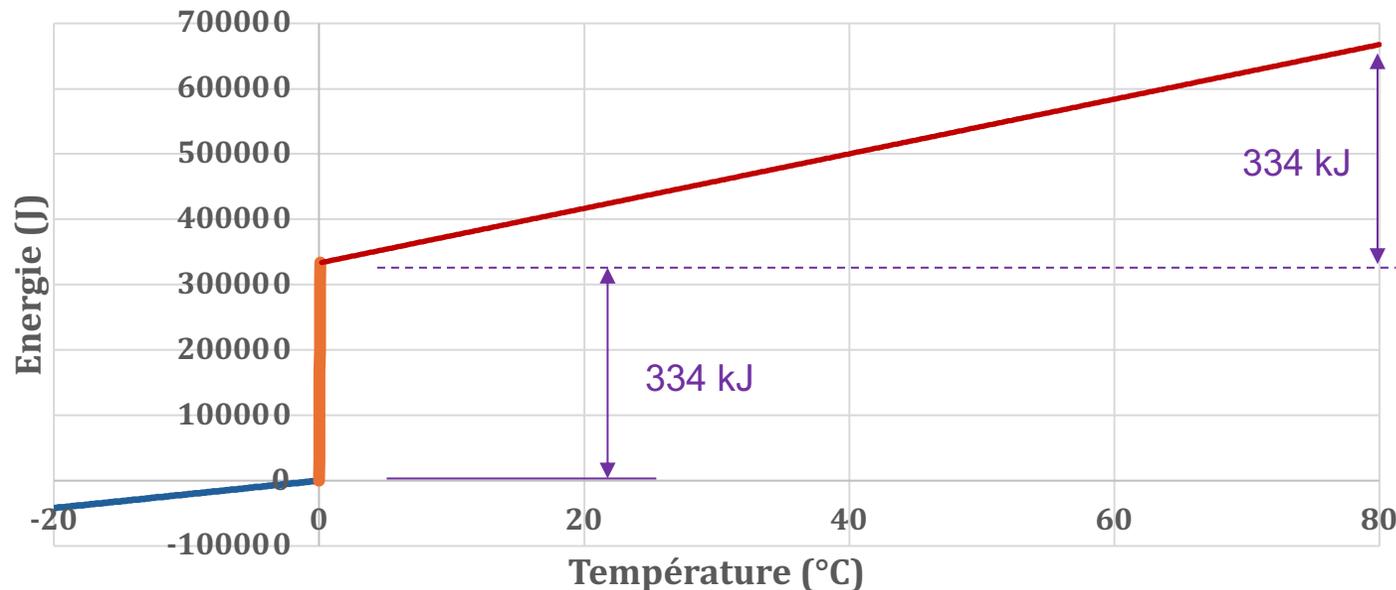
- $C_{p\text{-glace}} = 2.1 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ est la capacité thermique massique de la glace
 T_{ref} est la température de référence (ici -20°C)

$L_f = 334 \text{ kJ}/\text{kg}$
est la chaleur latente de fusion

$C_{p\text{-eau}} = 4.18 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ est la capacité thermique massique de l'eau à l'état liquide

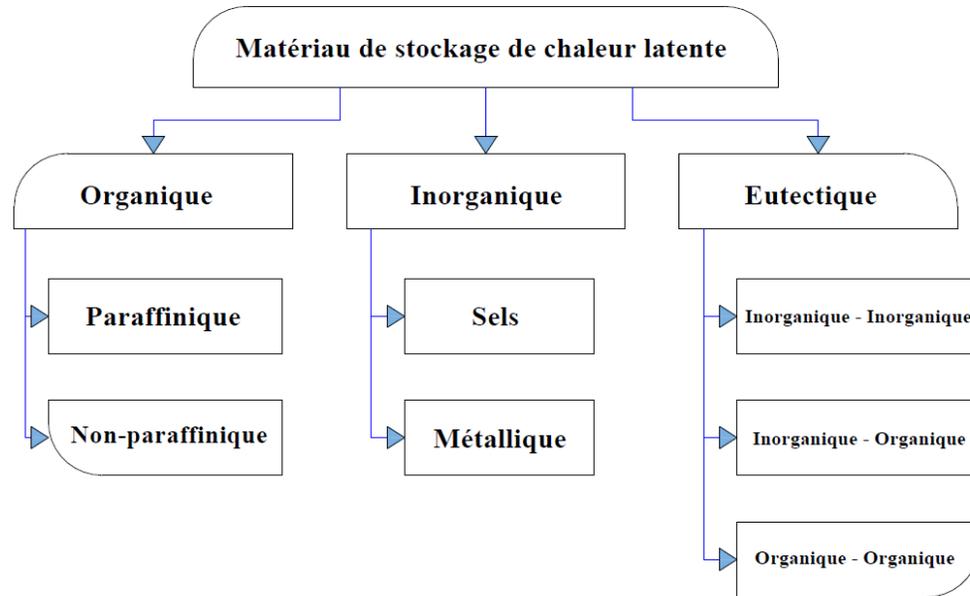
$$Q_{\text{solide}} = 2100 \cdot [0 - (-20)] = 42 \text{ kJ}$$

$$Q_{\text{liquide}} = 4180 \cdot [80 - 0] = 334 \text{ kJ}$$

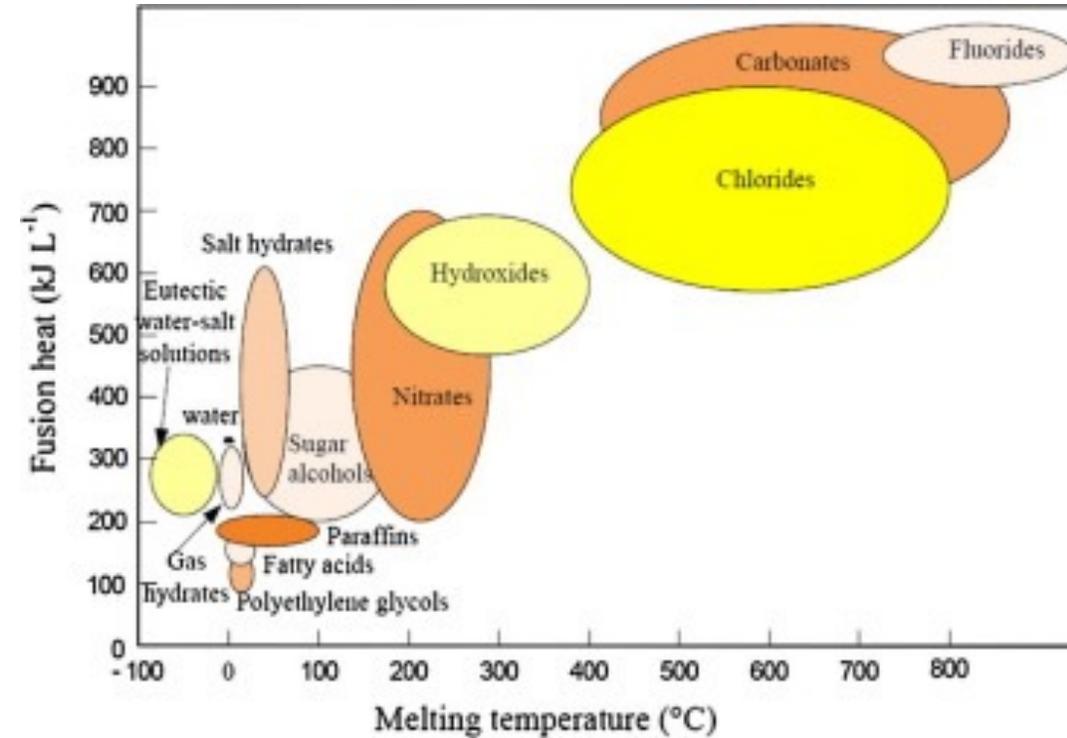


Stockage latent permet de stocker plus d'énergie qu'un matériau classique à volume égal

• **Plusieurs familles MCP :**



Heat and cold storage with PCM, H Mehling, LF Cabeza, Heat and mass transfer, 2008 Springer



⇒ **Choix du MCP :** capacité de stockage, prix, durabilité, température fusion, stabilité chimique, Dilatation/contraction --> Contraintes mécaniques, compatibilité avec contenant, problème de ségrégation, matériau bio-sourcé, recyclabilité, etc.

- Conditionnement des MCP :

Microencapsulation



Macroencapsulation

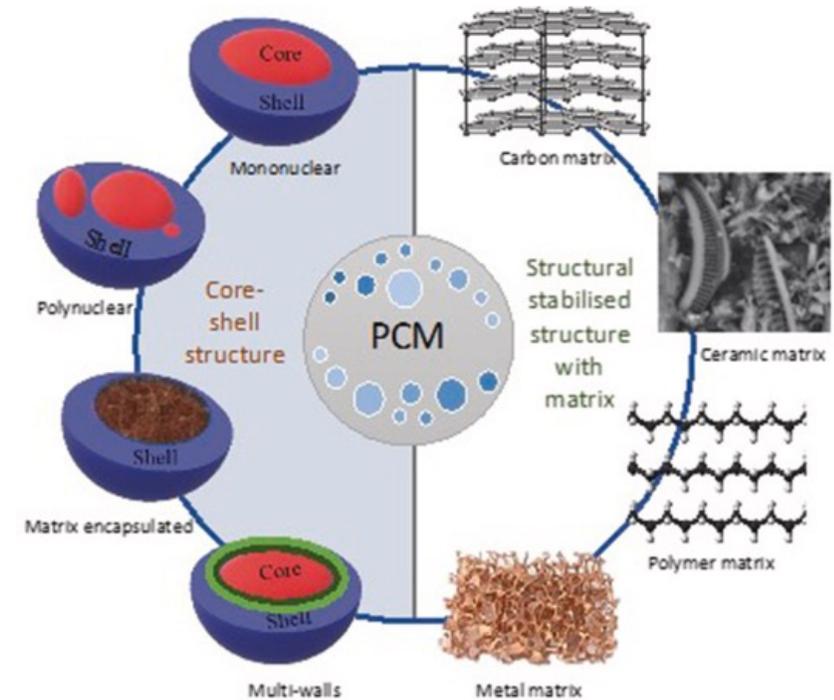


Accumulateur à changement de phase



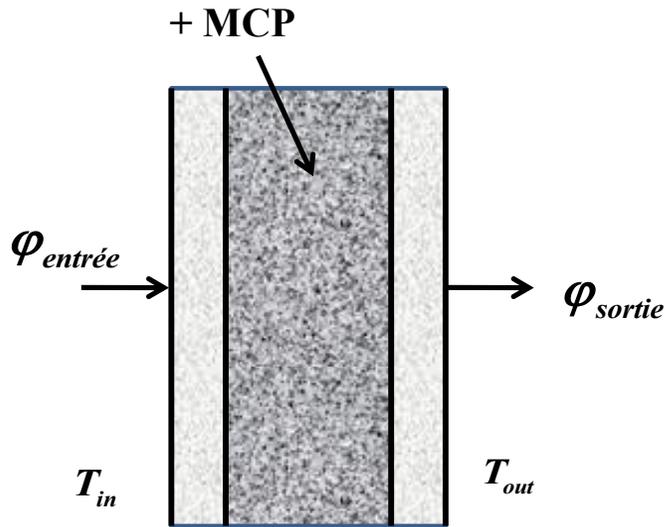
**Macroencapsulation - CSM
PCM in Aluminum Case**

Matériau composite



Zhu Jang, Anabel Palacios, Boyang Zou, Yanqi Zhao, and al.
A review on the fabrication methods for structurally stabilised composite phase change materials and their impacts on the properties of materials, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 159, 2022

- **Caractérisation** : nécessité de connaître les propriétés des matériaux pour modéliser leur comportement thermique et évaluer leurs performances énergétiques



$$\rho C_p(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \dot{q}$$

\dot{q} = terme source

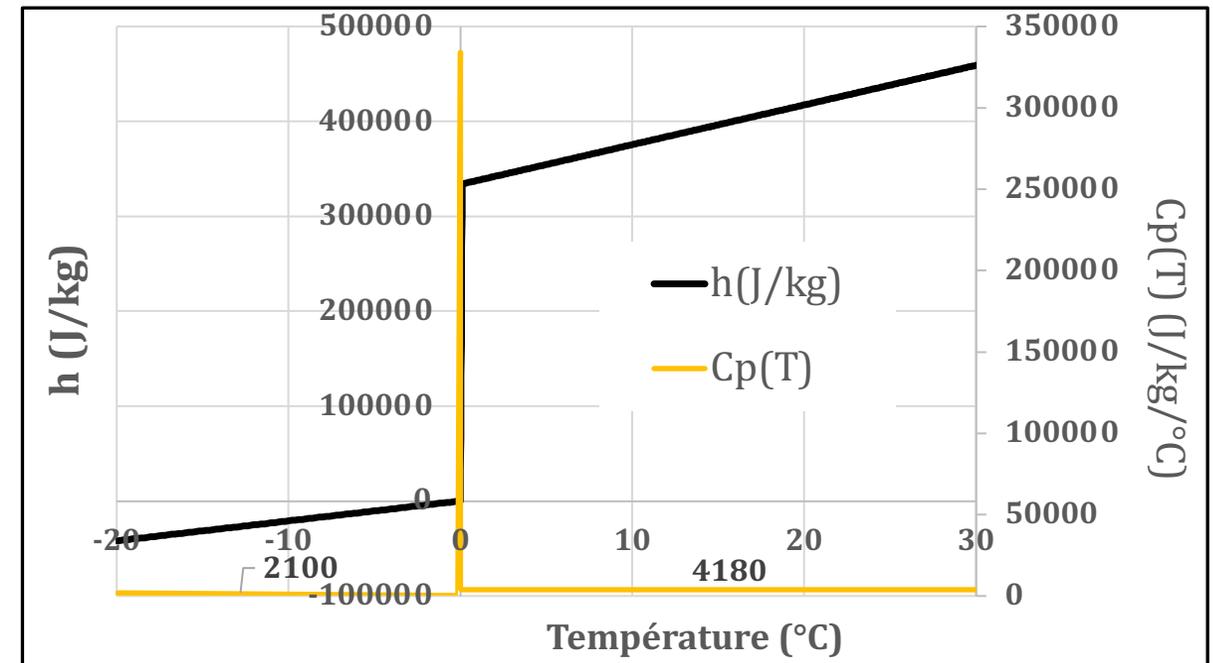
$$\dot{q} = \rho \cdot L \cdot \frac{\partial f(x,t)}{\partial t}$$

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T)$$

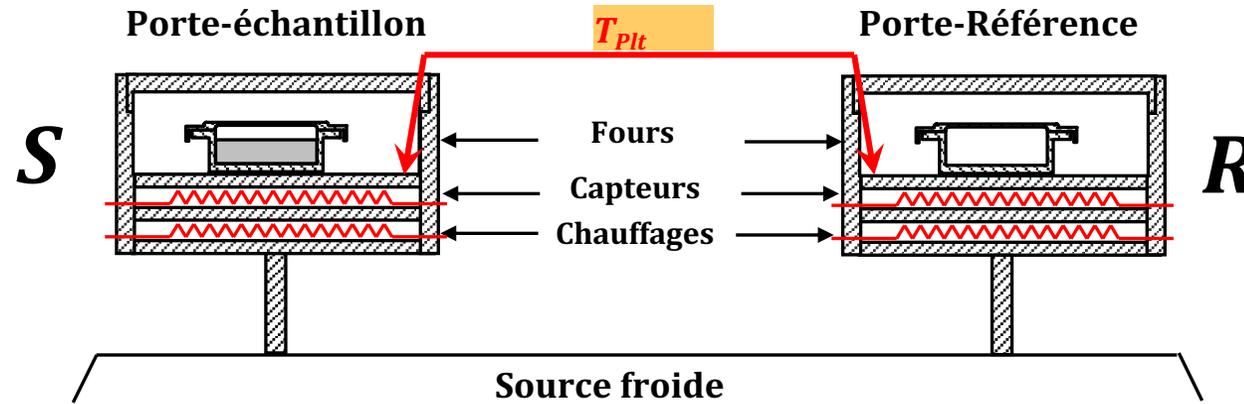
$$\frac{\partial h}{\partial t} = C_p(T) \frac{\partial T}{\partial t}$$

⇒ méthode du $C_p(T)$ apparent

⇒ déterminer $h(T)$



• Caractérisation : Calorimètre Différentiel à Balayage (DSC)

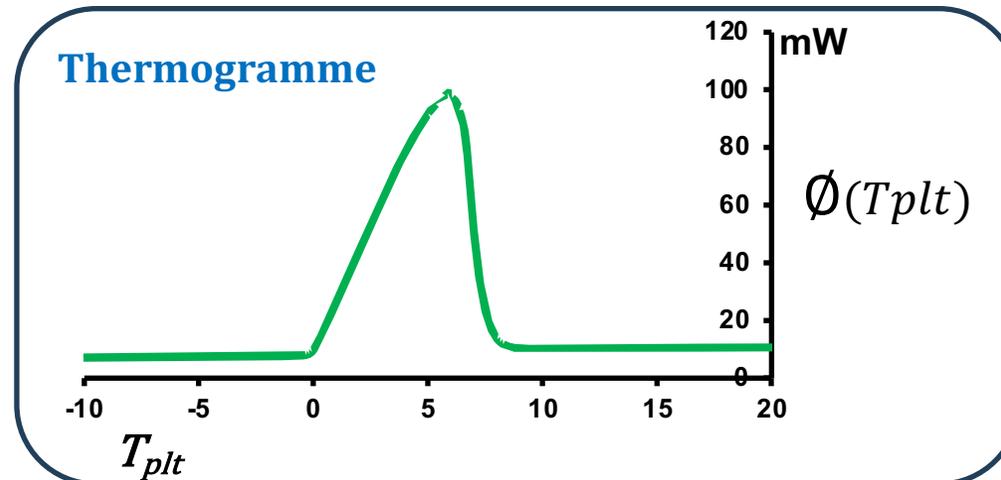


m : masse MCP : quelques mg

$$T_{plt} = T_0 + \beta t$$

β : vitesse réchauffement °C/min

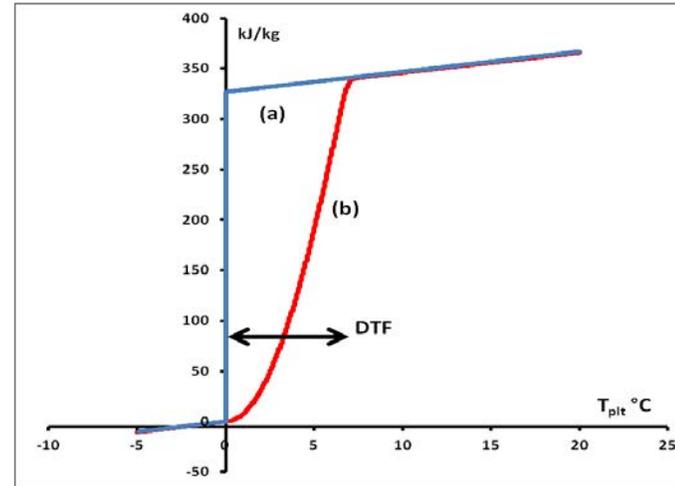
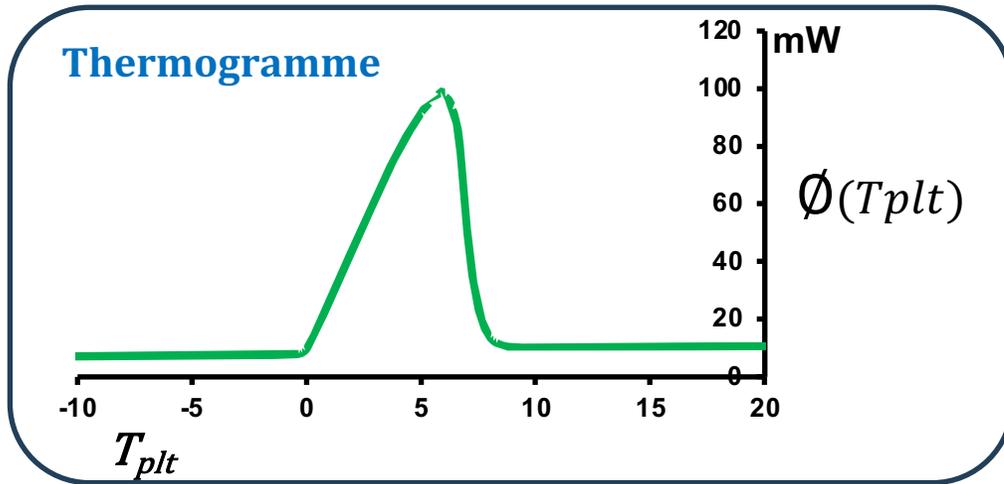
$$\Rightarrow \text{Flux} : \phi(t) \quad \Rightarrow \text{Flux} : \phi(T_{plt})$$



$$\Rightarrow C_p(T) = \frac{\phi(T_{plt})}{m \cdot \beta}$$

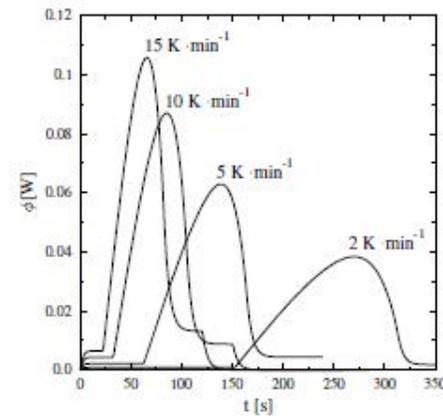
J.-P. Dumas, S. Gibout, L. Zalewski, K. Johannes, E. Franquet, S. Lassue, J.-P. Bédécarrats, P. Tittlein, F. Kuznik, Interpretation of calorimetry experiments to characterise phase change materials, International Journal of Thermal Sciences 78 (2014) 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2013.11.014>

• Caractérisation : Calorimètre Différentiel à Balayage (DSC)

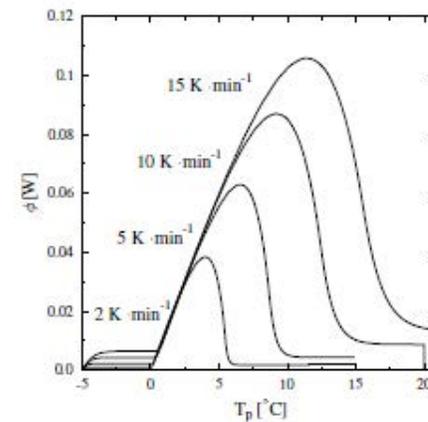


Corps pur

Influence de la vitesse



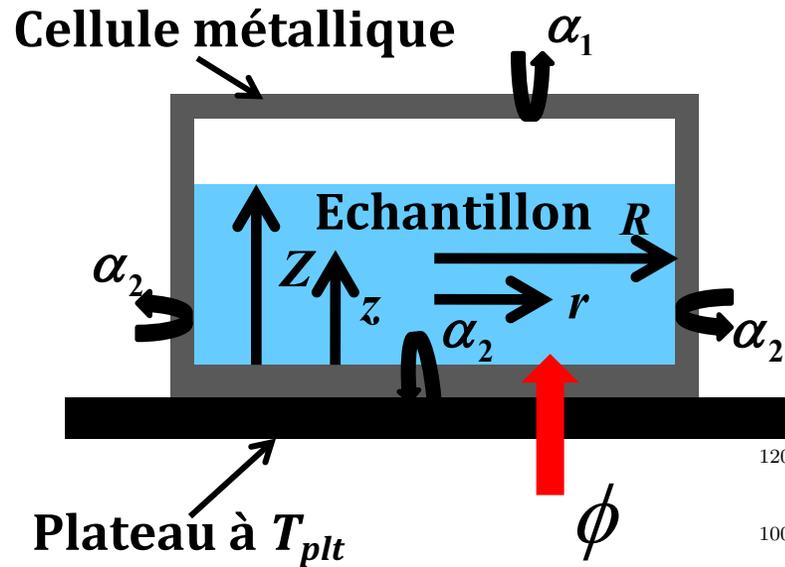
(a) abscisse en temps



(b) abscisse en température

• Caractérisation : Calorimètre Différentiel à Balayage (DSC)

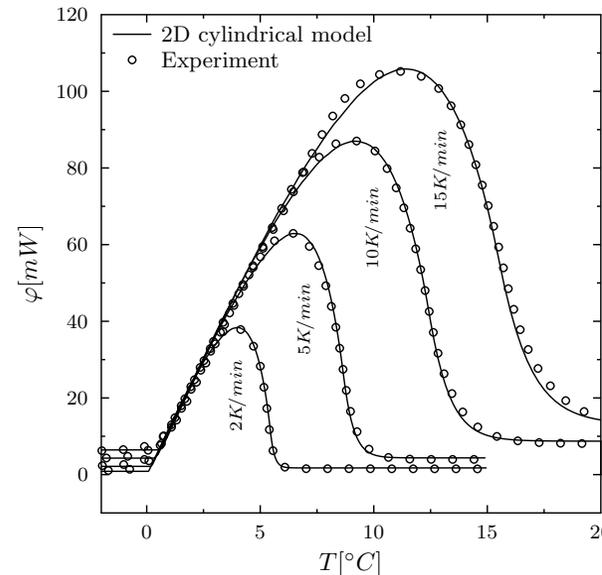
Corps pur



Modèle de la cellule

$$-k \nabla T \cdot \vec{n} = \alpha_i (T_i - T_{plt}) \quad \forall S_i$$

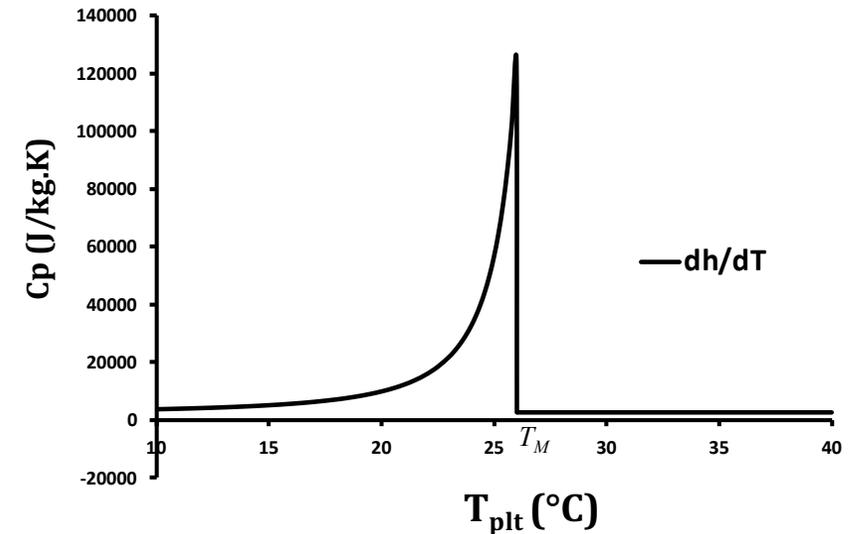
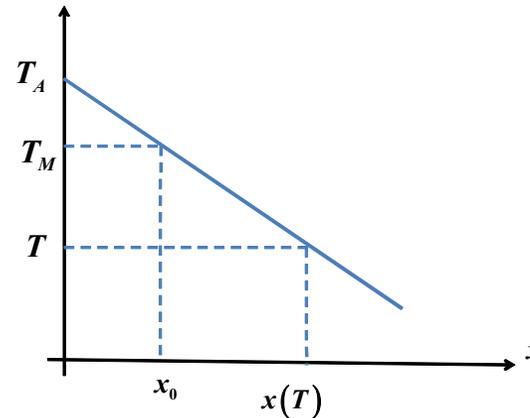
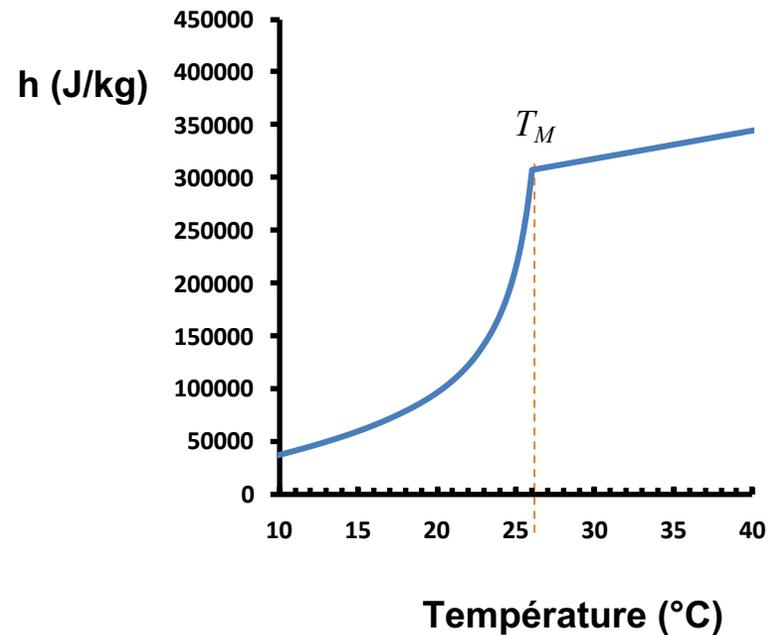
$$\phi(t) = \sum_i \alpha_i S_i (T_{plt}(t) - T_i)$$



$$\Rightarrow \text{Flux} : \phi(T_{ech})$$

- **Caractérisation des MCP :**

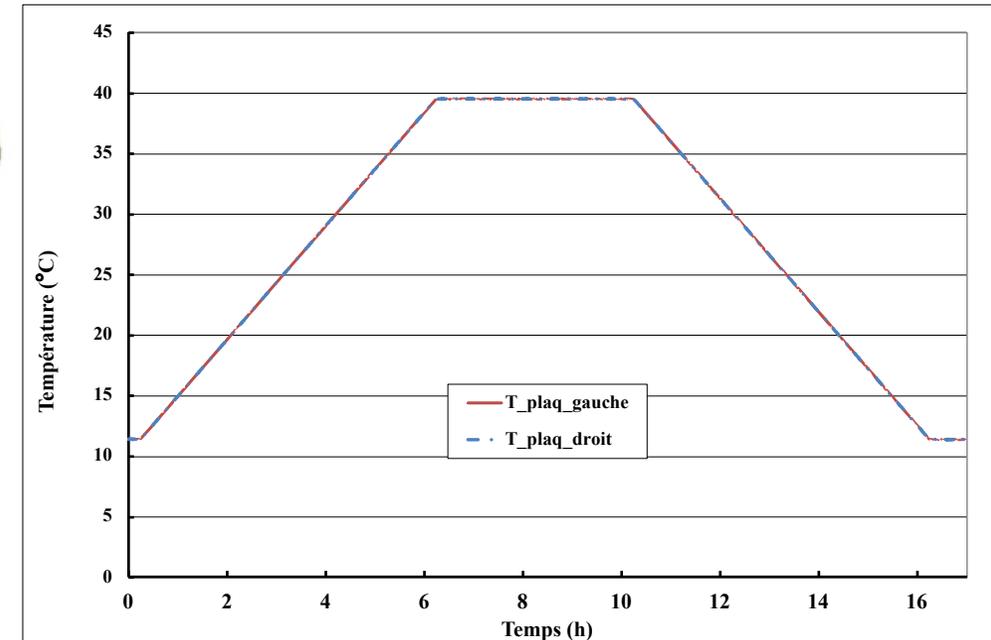
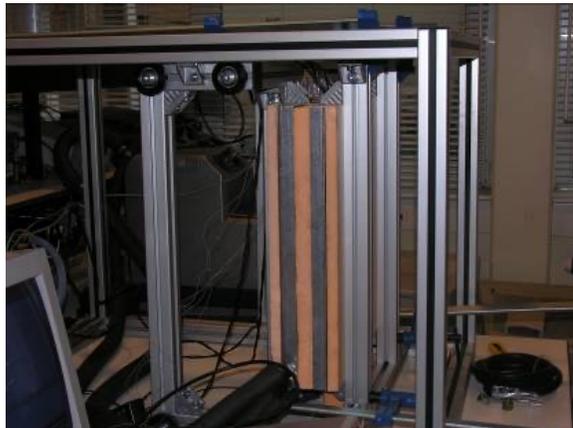
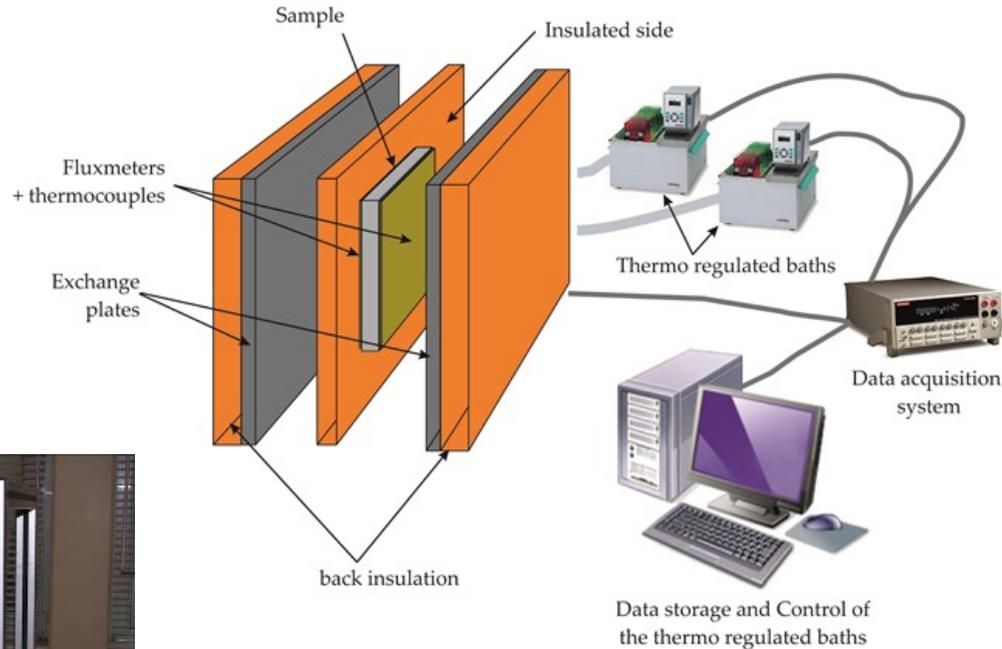
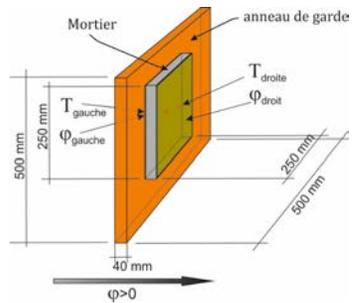
- **DSC : pas une méthode directe pour déterminer les propriétés du MCP**
- **Echantillons de quelques mg --> quid des matériaux composites ?**
- **La plupart des MCP ne sont pas purs**



- Caractérisation des MCP : **Banc fluxmétrique**

- Matériau composite : Mortier "classique" & Mortier + MCP (microencapsulé)

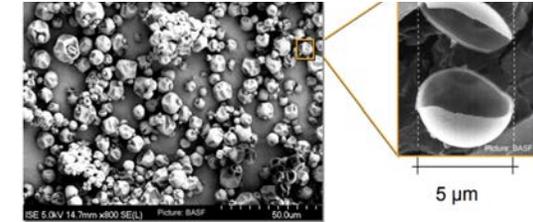
INSTRUMENTATION



- Caractérisation des MCP : **Banc fluxmétrique**

- Matériau composite : Mortier "classique" & Mortier + MCP (microencapsulé)

Estimation : masse de MCP : 19% de la masse totale de matériau sec (MCP + ciment + sable)



Microbilles de paraffine - image microscopique
ref: CSTB, Laurence Le Stum BASF France



Mortier + Micronal DS 5001 X
25 x 25 x 4 cm

- M_1 : Masse de mortier "classique" = 5 kg ; $\rho_1 = 2000 \text{ kg/m}^3$

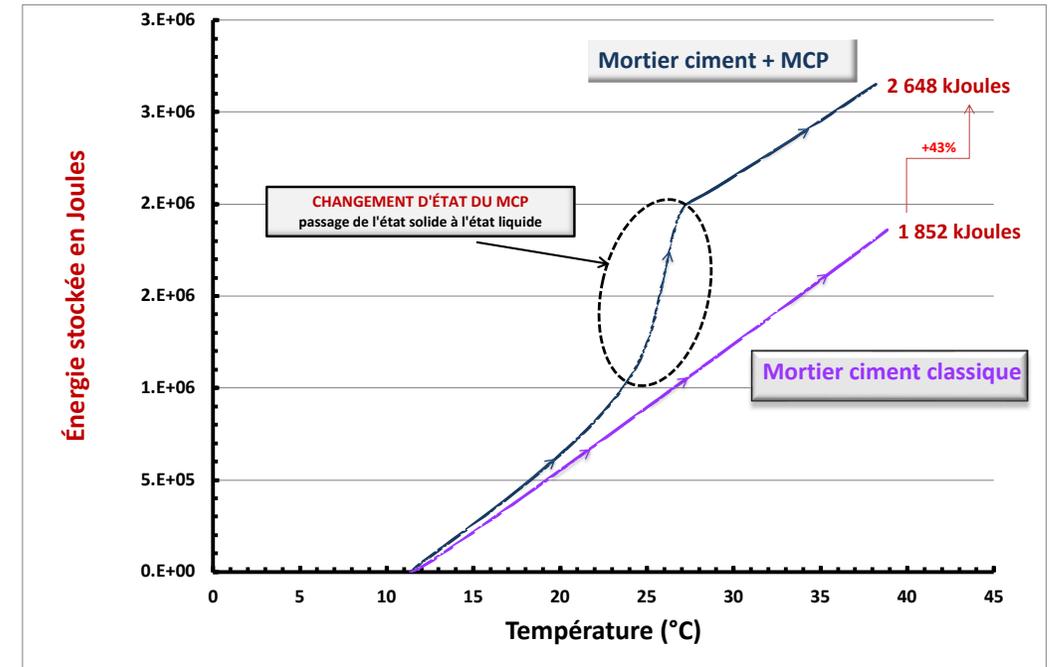
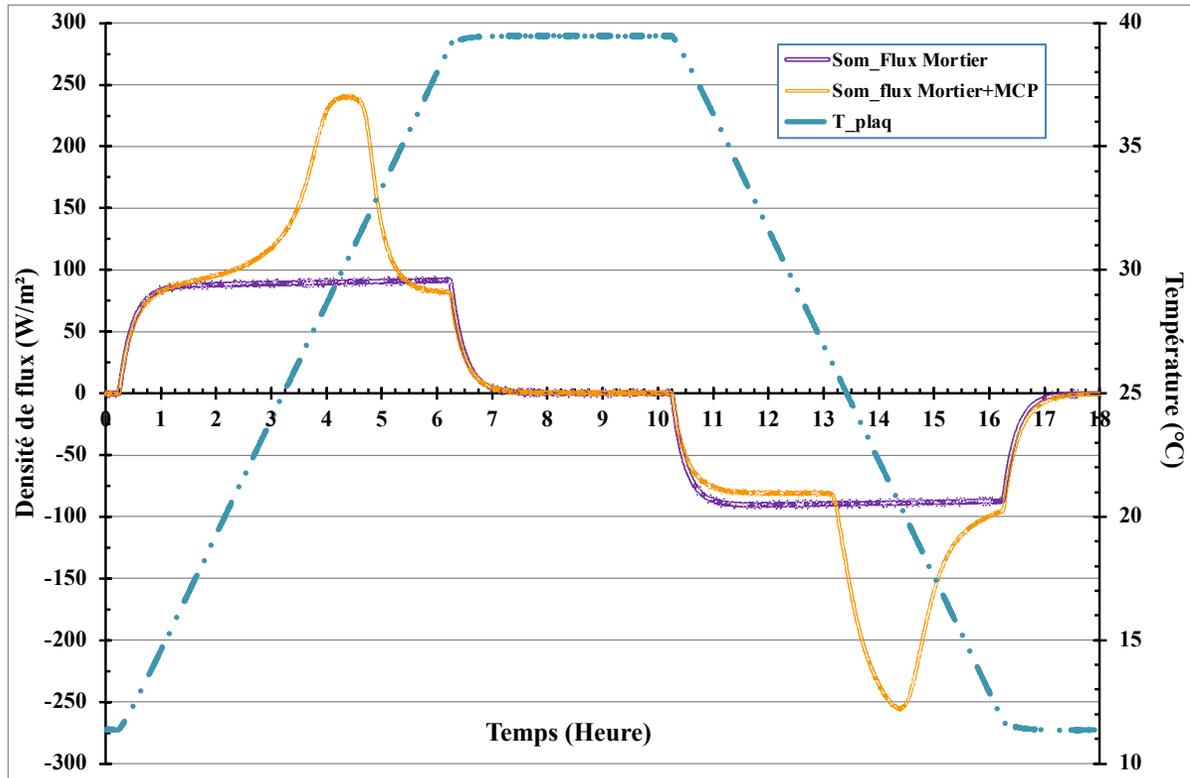


- M_2 : Masse du mortier avec MCP = 3,12 kg ; et $\rho_2 = 1256 \text{ kg/m}^3$



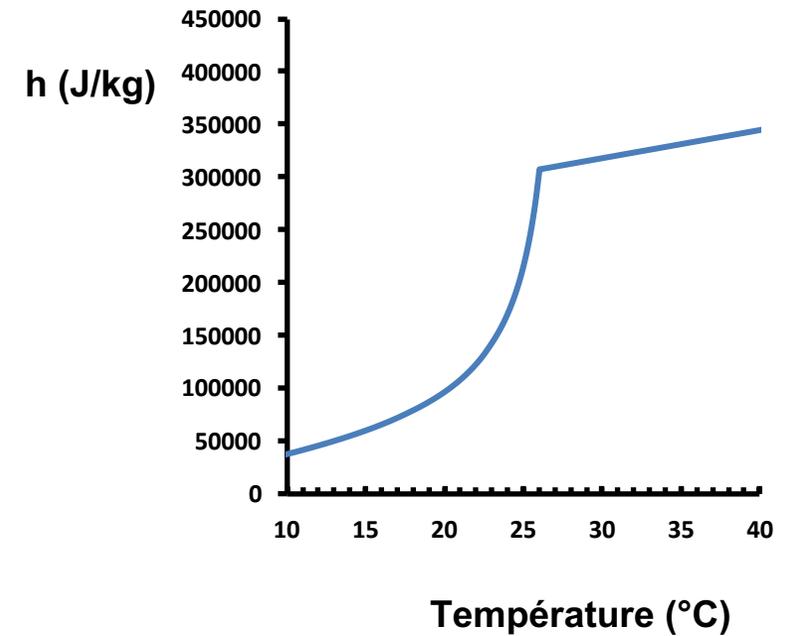
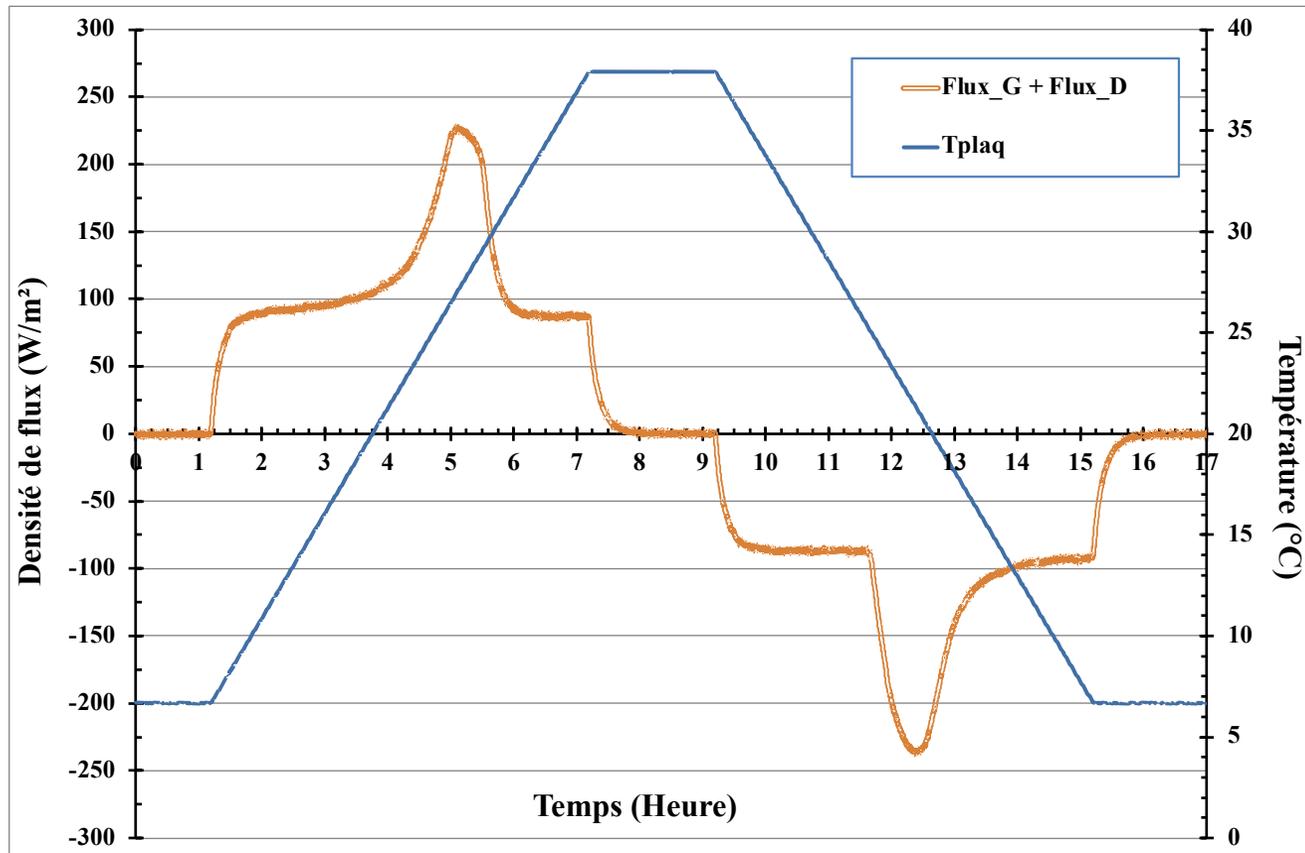
- Caractérisation des MCP : **Banc fluxmétrique**

- Matériau composite : Mortier "classique" & Mortier + MCP (microencapsulé)



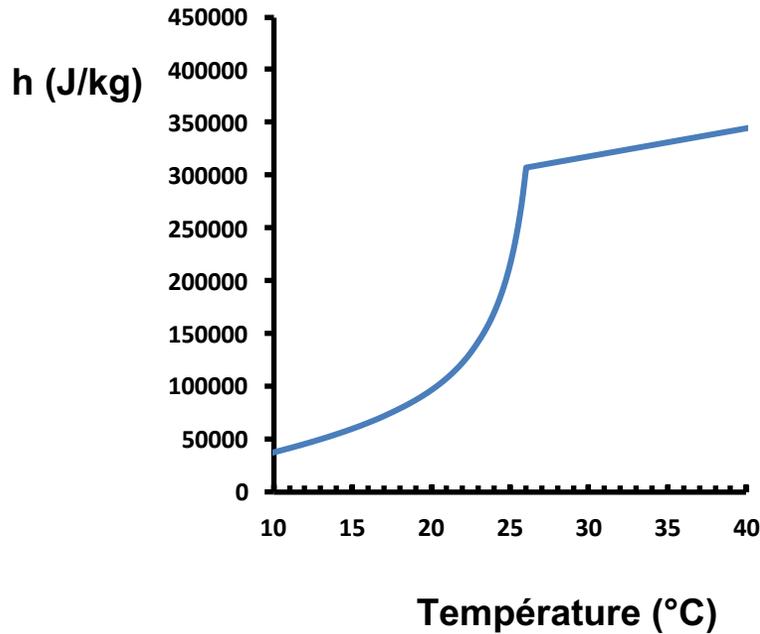
- Caractérisation des MCP : **Banc fluxmétrique**

- Matériau composite : Mortier "classique" & Mortier + MCP (microencapsulé)



- Caractérisation des MCP : **Banc fluxmétrique**

- Matériau composite : Mortier "classique" & Mortier + MCP (microencapsulé)



- **Comment déterminer $h(T)$?**

MCP est encapsulé dans de très petites particules

- ⇒ Le mortier composite est considéré comme un milieu homogène
- ⇒ L'échantillon est décrit par des propriétés moyennes, supposées isotropes
- ⇒ Tout effet de convection est négligé

Transfert thermique unidimensionnel

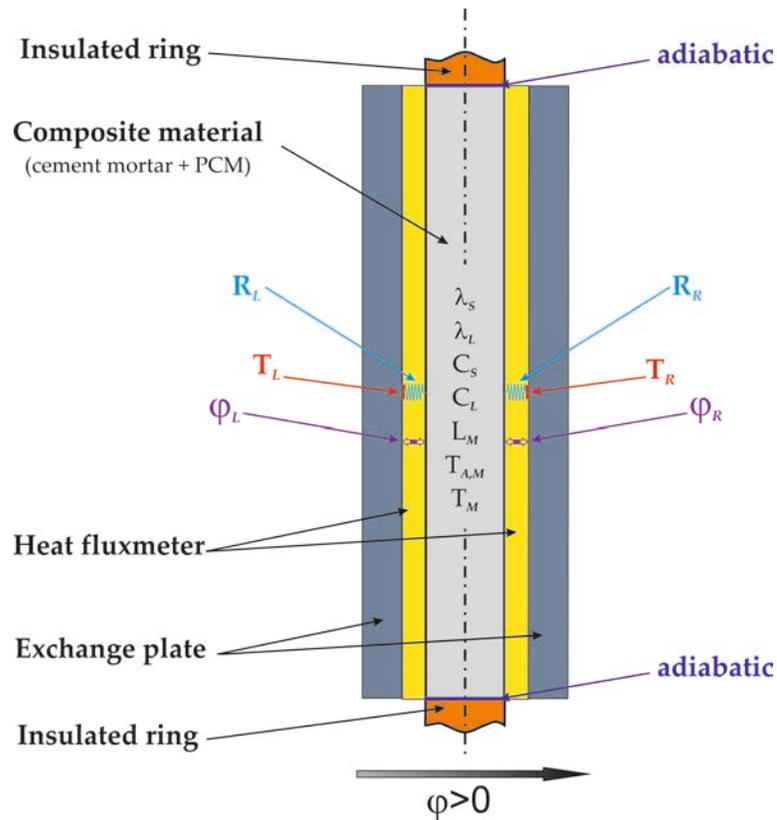
Le bilan énergétique est écrit dans un repère cartésien

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

• **Caractérisation des MCP : Banc fluxmétrique**

- **Matériau composite : Mortier "classique" & Mortier + MCP (microencapsulé)**

○ **Comment déterminer $h(T)$?**



Conditions limites :

$$-\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{1}{R_G} (T_{x=0} - T_{p_G}(t)) \quad -\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=X} = \frac{1}{R_D} (T_{x=X} - T_{p_D}(t))$$

Hypothèses :

- L'enthalpie massique est celle du matériau composite (mortier ciment + MCP)
- L'enthalpie du MCP est considérée comme celle d'une solution binaire

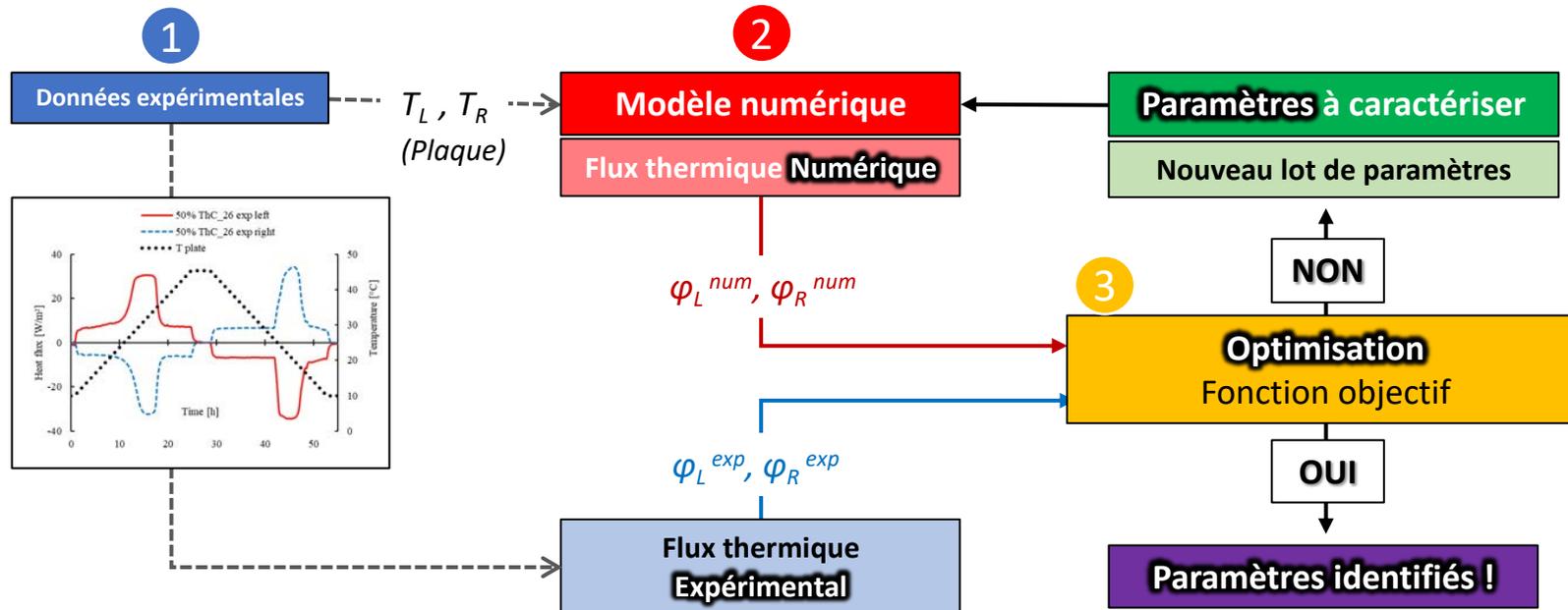
$$\frac{dh_{pcm}}{dT} = \begin{cases} c_{S,pcm} + (c_{L,pcm} - c_{S,pcm}) \left(\frac{T_A - T_M}{T_A - T} \right) - L_A \frac{T_A - T_M}{(T_A - T)^2} & \text{if } T < T_M \\ c_{L,pcm} & \text{if } T \geq T_M \end{cases}$$

- **Caractérisation des MCP : Banc fluxmétrique**

- Matériau composite : Mortier "classique" & Mortier + MCP (microencapsulé)

- **Comment déterminer $h(T)$?**

Méthode inverse



Minimisation d'une fonction objectif :

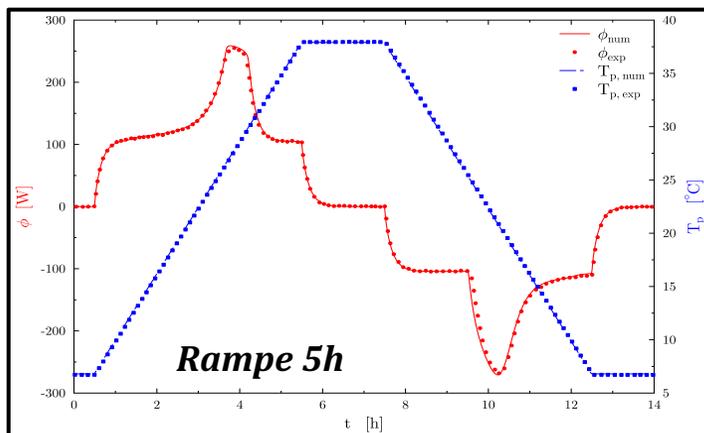
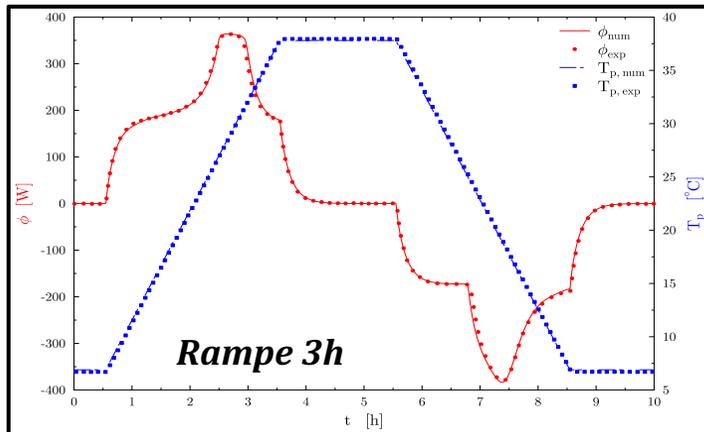
$$S = \sum_i (\phi_{exp} - \phi_{num})^2$$

- Méthode de Nelder–Mead (simplexe)
- Newton / Quasi-Newton (BFGS, L-BFGS)
- Algorithmes Génétiques

- Caractérisation des MCP : **Banc fluxmétrique**

- Matériau composite : Mortier "classique" & Mortier + MCP (microencapsulé)

- Comment déterminer $h(T)$?



Mortier_MCP : 19% de MCP

$$R_G = 1.39 \cdot 10^{-2} \text{ W}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{m}^2$$

$$R_D = 3.2 \cdot 10^{-2} \text{ W}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{m}^2$$

$$\lambda_S = 0.43 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\lambda_L = 0.44 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

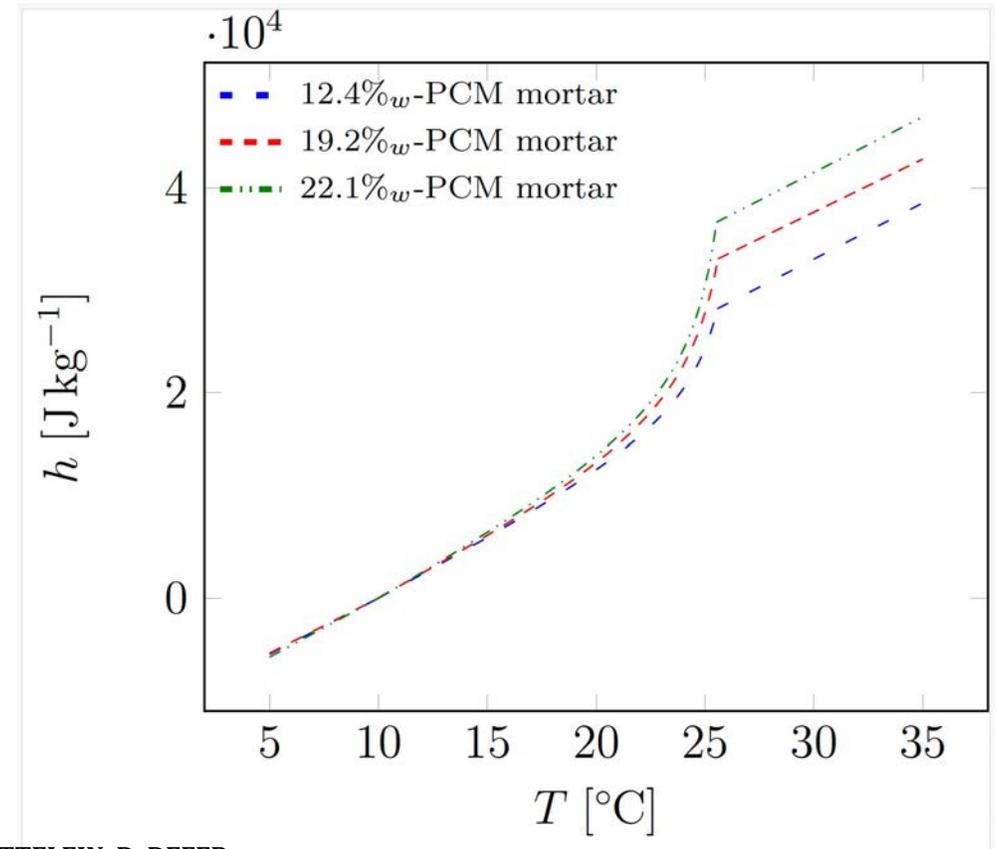
$$c_S = 1068 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$c_L = 1033 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$L_A = 18\,227 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$T_A = 27.5 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_M = 25.7 \text{ }^\circ\text{C}$$



L. ZALEWSKI, E. FRANQUET, S. GIBOUT, P. TITTELEIN, D. DEFER

Efficient Characterization of Macroscopic Composite Cement Mortars with Various Contents of Phase Change Material
 Applied Sciences. 9 (2019) 1104. <https://doi.org/10.3390/app9061104>

- **Objectif** : Développer un matériau à base de fibres végétales et d'un MCP biosourcé.

Pourquoi associer les deux ?

- **Fibres végétales** : Excellentes performances thermiques, hygroscopiques et acoustiques



Faible inertie thermique

- **MCP** : Stockage de chaleur, meilleure inertie thermique et maintien d'un environnement thermique confortable à l'intérieur.
- **Utilisations possibles** : Revêtement intérieur de bâtiment, isolation, plafond suspendu

Intégration du MCP : Quel impact sur résistance mécanique, transferts hydriques et sur capacité de stockage ?

- **Objectif :** Développer un matériau à base de fibres végétales et d'un MCP biosourcé.

Mélange chènevotte et un Enduit Thermoconfort 26



Chanvre



Enduit Thermoconfort 26

Enduit THERMOCONFORT est un enduit intérieur à base de plâtre intégrant 75% de MCP biosourcés et microencapsulés ; Température changement état = 26°C

Problèmes initiaux : Malléabilité à l'état frais, apparition moisissures

Méthodologie :

Fabrication selon formulation ; Démoulage (3 j) ; Vérification de la moisissure (5 j) ; Evaluation de la résistance mécanique (8j); Caractérisation thermique et MBV après 28 jours

Mélange chènevotte et un Enduit Thermoconfort 26

Correction des problèmes :

- Malléabilité ➔ ajout de superplastifiant végétal (Sika ViscoCrete)
- Moisissure ➔ ajout de chaux et ajustement de la quantité d'eau
- Résistance ➔ ajout de chaux



Thermoconfort 26, chanvre et chaux

Composant (% masse sèche)	0% ThC26	33% ThC26	50% ThC26	60% ThC26	66% ThC26
ThC 26	-	18,3	30,8	40	43
Chanvre	22,3	18,3	15,5	13,4	14,3
Chaux NHL5	22,3	18,3	15,5	13,4	7,1
Eau	55,4	45,1	38,2	33,2	35,6

Mélange chènevotte et un Enduit Thermoconfort 26

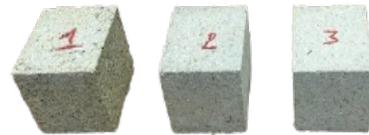
Types d'échantillons fabriqués :

Plaques 25x25x5 cm



Thermique

Cubes 10x10x10 cm



MBV

Prismes 4x4x16 cm



Mécanique : Flexion et compression

Plaques 40x40x4 cm



Plaque grande dimension

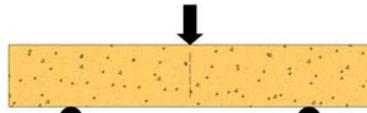
Cylindres 11x22 cm



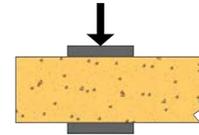
Mécanique : compression

Mélange chènevotte et un Enduit Thermoconfort 26

Mécanique

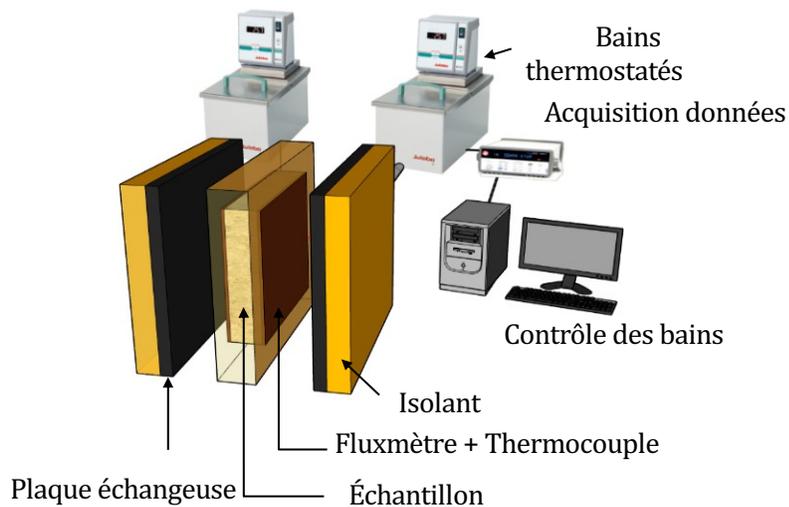


Flexion



Compression

Thermique

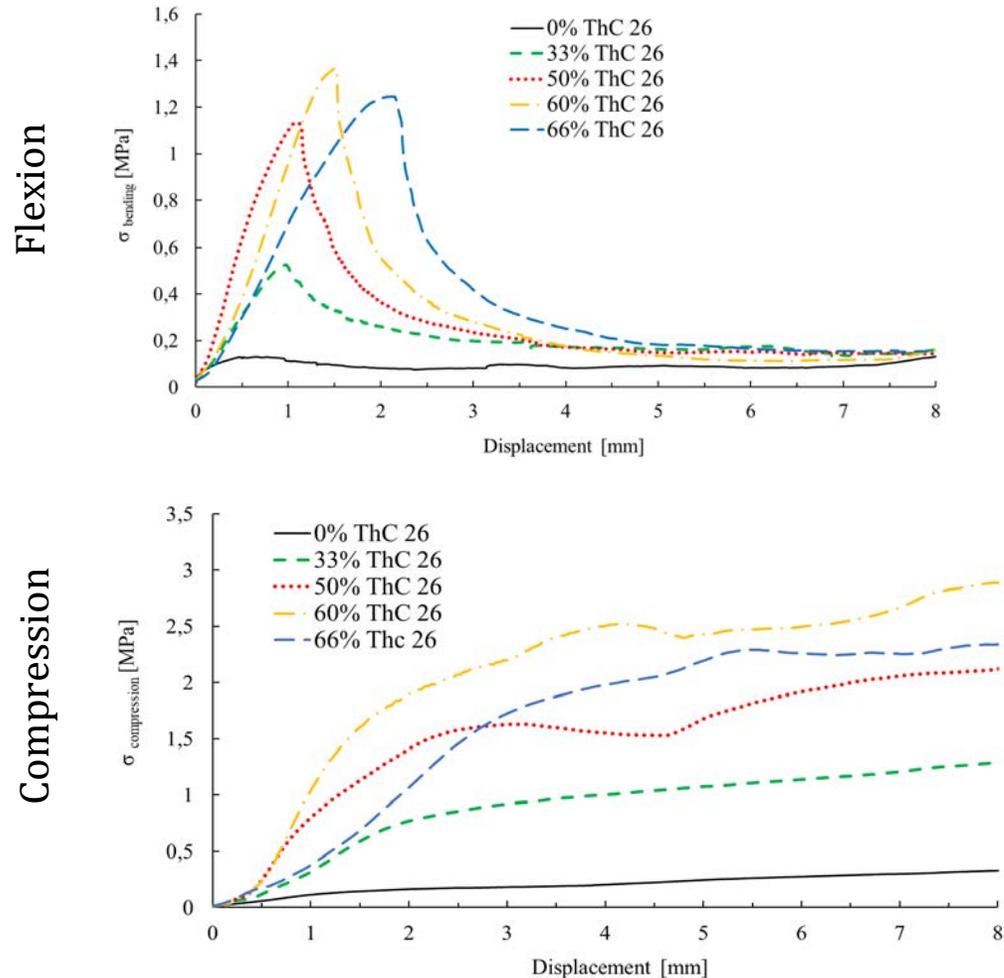


Hydrique MBV



Mélange chènevotte et un Enduit Thermoconfort 26

Mécanique

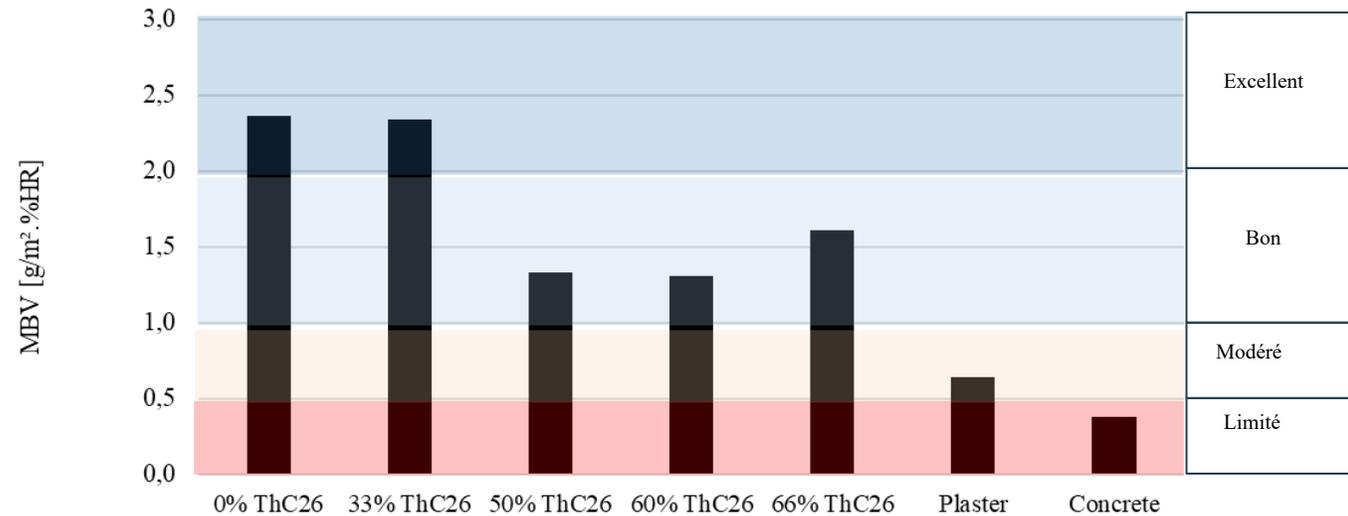


Formulation	ρ [kg/m ³]	$\sigma_{bending}$ (MPa)	$\sigma_{compression}$ (MPa)
0% ThC_26	296	0,13	0,32
[Cerezo et al.]	460	-	0,76
[Elfordy et al.]	294 - 601	0,75 - 1,2	0,18 - 0,85
[CEBTP]	495	-	1,46
33% ThC_26	373	0,56	1,25
50% ThC_26	434	1,21	2,14
60% ThC_26	459	1,34	2,83
66% ThC_26	421	1,24	2,39

L'ajout de MCP augmente la masse volumique du matériau composite et sa résistance mécanique

Mélange chènevotte et un Enduit Thermoconfort 26

Hydrique / Moisture Buffer Value (MBV)

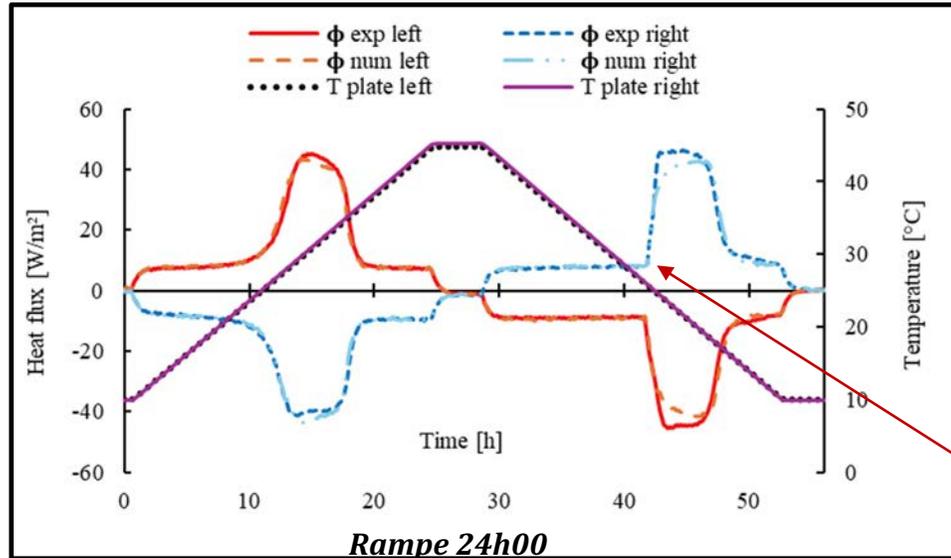


Formulation	Densité [kg/m ³]	épaisseur [m]	Surface exposée [m ²]	MBV [g/m ² .%HR]
0% ThC_26	296	0.10	0.01	2.36
33% ThC_26	373	0.10	0.01	2.34
50% ThC_26	434	0.10	0.01	1.33
60% ThC_26	459	0.10	0.01	1.30
66% ThC_26	421	0.10	0.01	1.61

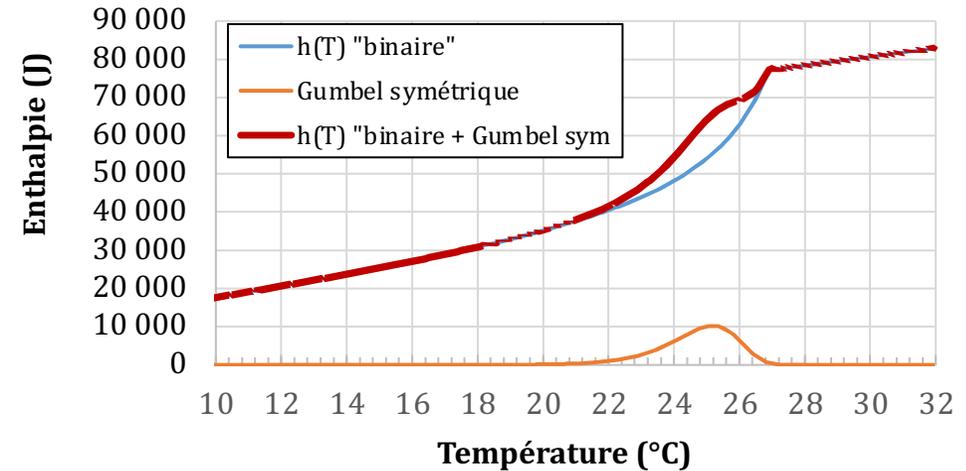
L'ajout de MCP réduit la capacité d'un matériau à échanger de l'humidité avec son environnement mais le MBV reste "excellent" pour 33% et "bon" pour les % supérieurs

Mélange chènevotte et un Enduit Thermoconfort 26

Thermique



1. Modèle d'une solution binaire pour expression de l'enthalpie n'est adapté \Rightarrow **Ajout d'une fonction : fonction de Gumbel inverse**



$$\frac{dh_{mcp}}{dT} = \begin{cases} C_{solid} \cdot \left(1 - \frac{T_{Am} - T_{Mm}}{T_{Am} - T}\right) + C_{liquid} \cdot \left(\frac{T_{Am} - T_{Mm}}{T_{Am} - T}\right) + \left(\frac{T_{Am} - T_{Mm}}{T_{Am} - T}\right) \cdot \left(\frac{\Psi_{fusion} \cdot L_A}{T_{Am} - T}\right) + f_{Gumbel_fusion}(T) & T \leq T_M \\ C_{liquid} & T \geq T_M \end{cases}$$

$$f_{Gumbel_fusion}(T) = \left(\frac{1}{b_m} \exp\left(-\exp\left(\frac{T - a_m}{b_m}\right)\right) \cdot \exp\left(\frac{T - a_m}{b_m}\right)\right) \cdot (1 - \Psi_{fusion}) \cdot L_A$$

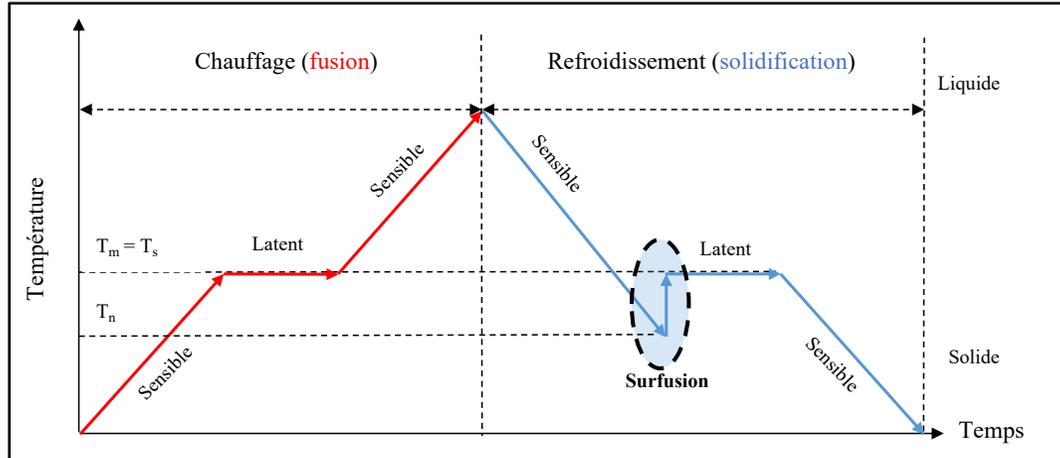
\Rightarrow **14 paramètres à estimer**

\Rightarrow **surfusion**

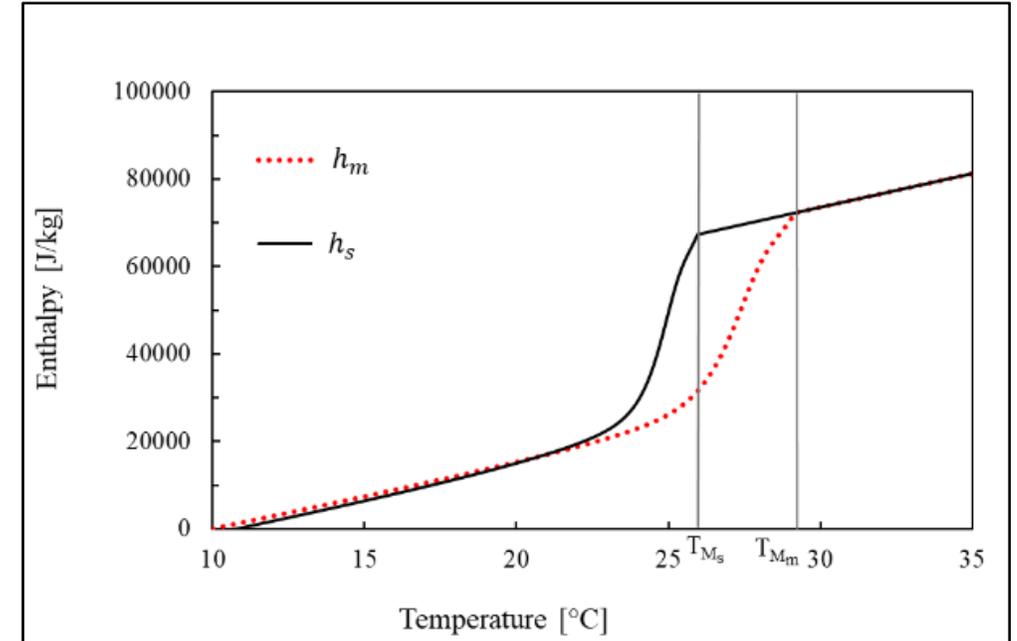
Mélange chènevotte et un Enduit Thermoconfort 26

Thermique

Phénomène de surfusion



Surfusion pour un corps pur



$$\frac{dh_{mcp}}{dT} = \begin{cases} C_{solid} \cdot \left(1 - \frac{T_{As} - T_{Ms}}{T_{As} - T}\right) + C_{liquid} \cdot \left(\frac{T_{As} - T_{Ms}}{T_{As} - T}\right) + \left(\frac{T_{As} - T_{Ms}}{T_{As} - T}\right) \cdot \left(\frac{\Psi_{solid} \cdot L_A}{T_A - T}\right) + f_{Gumbel_solid}(T) & T \leq T_M \\ C_{liquid} & T \geq T_M \end{cases}$$

$$f_{Gumbel_solid}(T) = \left(\frac{1}{b_s} \exp\left(-\exp\left(\frac{T - a_s}{b_s}\right)\right) \cdot \exp\left(\frac{T - a_s}{b_s}\right) \right) \cdot (1 - \Psi_{solid}) \cdot L_A$$

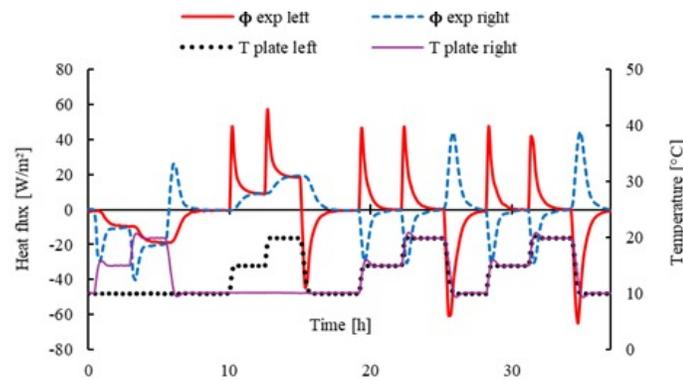
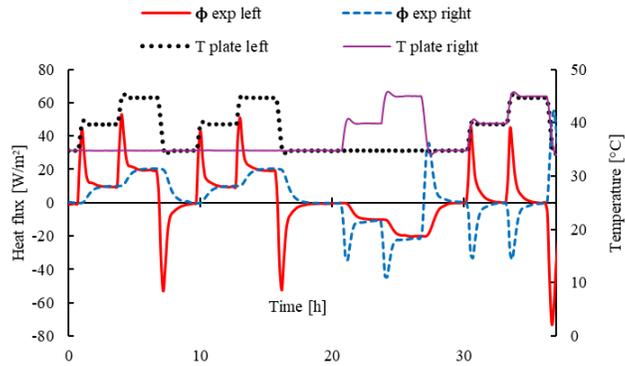
⇒ 5 paramètres de plus à estimer ($T_{As}, T_{Ms}, a_s, b_s, \Psi_s$)

Mélange chènevotte et un Enduit Thermoconfort 26

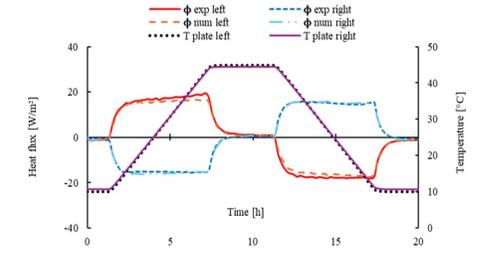
Thermique Identification "par partie"

λ_L, c_L, R_C^L Left, R_C^L Right

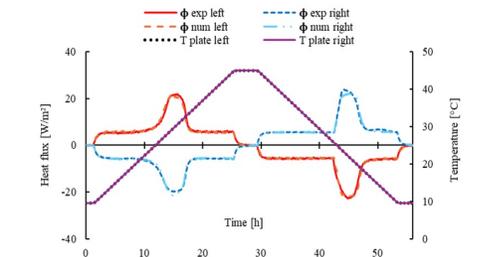
λ_S, c_S, R_C^S Left, R_C^S Right



0% ThC₂₆

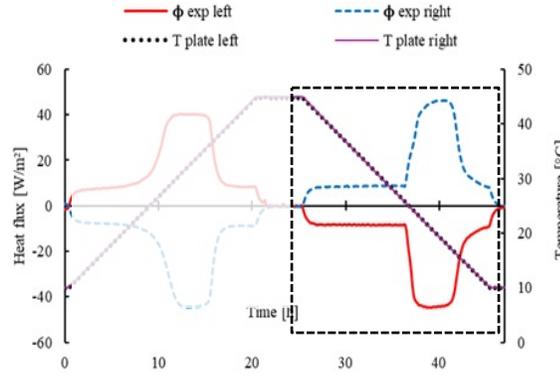
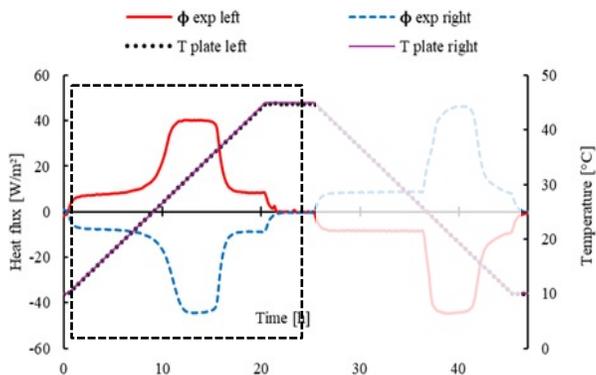


33% ThC₂₆

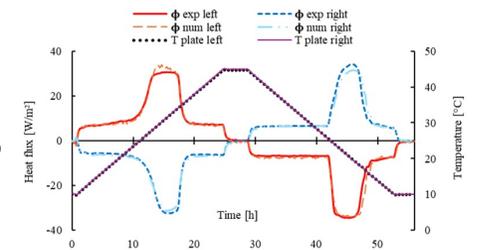


$T_{A_m}, T_{M_m}, a_m, b_m, \Psi_m, L_A$

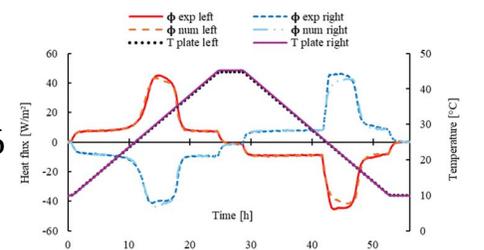
$T_{A_s}, T_{M_s}, a_s, b_s, \Psi_s$



50% ThC₂₆



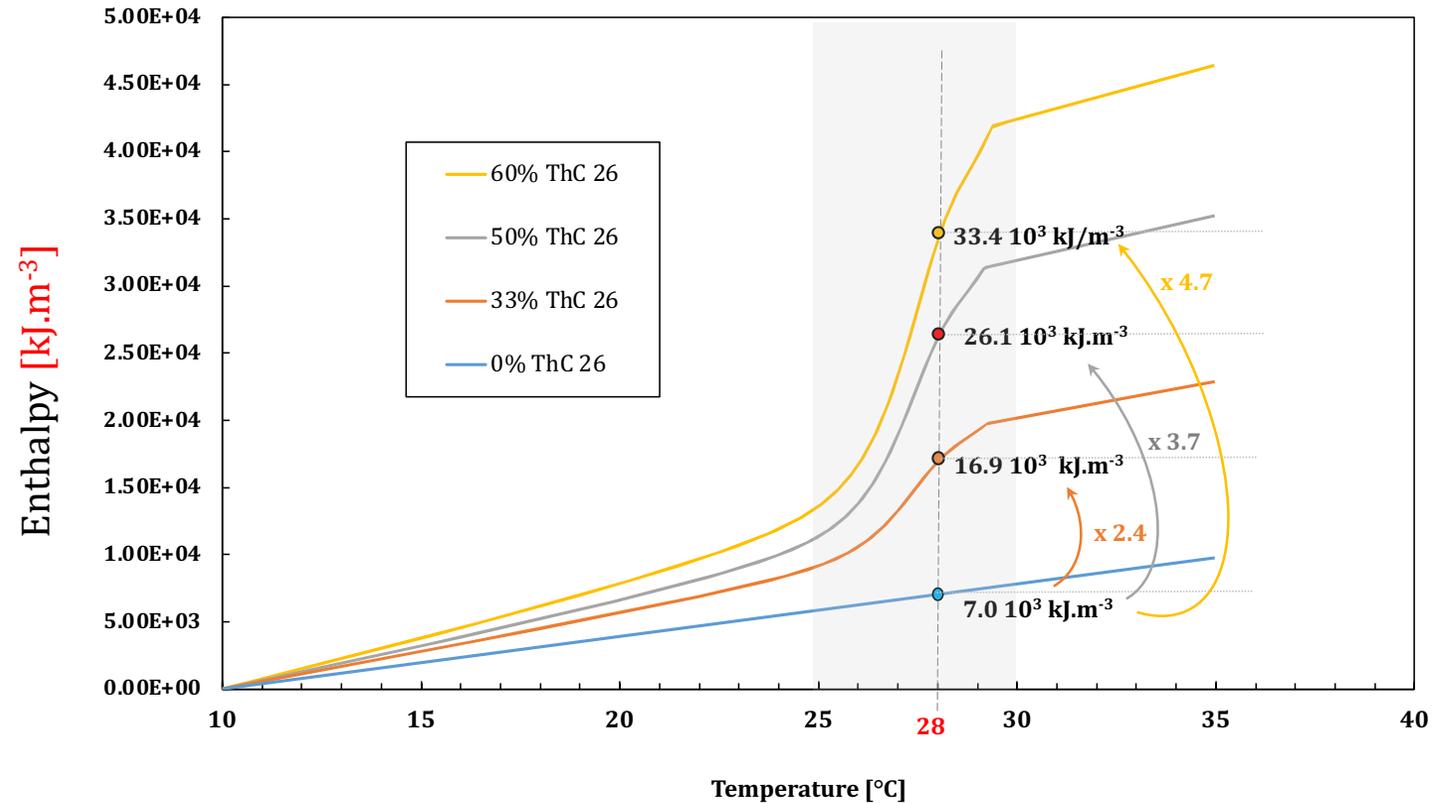
60% ThC₂₆



Mélange chènevotte et un Enduit Thermoconfort 26

Thermique

Résultats



L'ajout de MCP augmente très sensiblement la capacité de stockage d'énergie

Mélange chènevotte et un Enduit Thermoconfort 26

Synthèse

Mécanique

A conforter : mise en œuvre \Rightarrow compactage normalisé

Hydrique / Moisture Buffer Value (MBV)

Intégration de MCP ne semble pas impacter ce paramètre dans la limite des 30%

Thermique

L'ajout de MCP augmente très sensiblement la capacité de stockage d'énergie

Paramètres à explorer

- \Rightarrow Vieillessement MCP ; fuite dans matrice
- \Rightarrow Impact sur qualité de l'air
- \Rightarrow Recyclabilité des matériaux composites \Rightarrow ACV
- \Rightarrow "hystérésis" \Leftrightarrow surfusion : impact sur simulations numériques et de fait sur estimation des bilans énergétiques lors des fusions/solidifications partielles
- \Rightarrow Impact du changement de phase (thermique) sur transferts hydriques

Projets relatifs à ces travaux

- ANR Stock_E 12/2010-11/2014 : Utilisation de Méthodes d'Identification pour la Caractérisation de Matériaux à Changement de Phase ("MICMCP") / Partenaires : LaTEP, CETHIL et LGCgE
- Projet ANR de Recherche Collaborative – Entreprise (PRCE) – "EUROPA" (Échangeur stockeur ultra- compact à changement de phase) – 01/2019-06/2023
- Financement doctorat Hachmi TOIFANE : Université d'Artois et Entreprise WINCO ; Sujet Caractérisation et modélisation d'enduits thermorégulants intérieurs, contenant des matériaux à changement de phase biosourcés, pour l'amélioration de l'efficacité énergétique des bâtiments ;
- Financement post-doc dans cadre appel à projets CPER – MANIFEST (2023) en collaboration avec le LTI de l'UPJV