

Composites à changement de phase et à grandes conductivités thermiques pour le management thermique

High thermal conductivity phase-change composites for thermal management

Daniela Pricop ^{1,2}, Laurent Divay ¹, Gabriel Foyer ¹, Christophe Galindo ¹, Afshin Ziaei ¹, Delong He ², Jinbo Bai ²

¹ : Thales Research & Technology, Laboratoire ERM²ES

1 avenue Augustin Fresnel, 91120 Palaiseau

e-mail : daniela.pricop@thalesgroup.com, laurent.divay@thalesgroup.com, gabriel.foyer@thalesgroup.com, christophe.galindo@fr.thalesgroup.com, afshin.ziaei@thalesgroup.com

² : Equipe MILA, Laboratoire LMPS,

Université CentraleSupélec

3 Rue Joliot Curie, 91190 Gif-sur-Yvette

e-mail : delong.he@centralesupelec.fr, jinbo.bai@centralesupelec.fr

Résumé

Parmi les matériaux émergents pour la gestion thermique, les matériaux à changement de phase (MCP) ont un intérêt particulier. Cependant, plusieurs phénomènes limitent actuellement leur utilisation et en particulier leur conductivité thermique intrinsèquement faible (autour de 0,2 W/(m.K) en général pour les MCP organiques). L'augmentation de la conductivité thermique des matériaux organiques passe généralement par l'ajout de charges hautement conductrices thermiquement. Dans le cadre de cette étude, on s'intéresse aux MCP organiques chargés par des particules de graphite expansé à taux de charge variable. Les échantillons sont obtenus sous forme de pastilles denses par compression uniaxiale à haute pression et à température ambiante. Des caractérisations de capacités calorifiques et de diffusivités thermiques dans le plan sont effectuées afin de déterminer leurs conductivités thermiques. Les composites à base de graphite expansé et MCP peuvent atteindre des conductivités thermiques dans le plan élevées (allant de 6 à 106 W/(m.K)) pour des taux de charges compris entre 10 et 90 wt%. Les propriétés thermiques sont 3 à 27 fois plus importantes dans le plan que selon l'axe des disques, suggérant un alignement des plans de graphite perpendiculairement à la direction de compression. L'utilisation de plusieurs acides gras différents montre que ces propriétés peuvent être préservées tout en permettant la variation de la température de stockage de chaleur. Ce type de composite est donc prometteur d'un point de vue industriel, environnemental et économique.

Abstract

Among the emerging materials for thermal management, phase change materials (PCMs) are particularly interesting. However, several phenomena currently limit their use, especially their intrinsically low thermal conductivity (around 0.2 W/(m.K) for organic PCMs). Increasing the thermal conductivity of organic materials typically involves the addition of highly thermally conductive fillers. In this study, we focus on organic PCMs filled with expandable graphite particles at varying fill fraction. The samples are obtained in the form of dense pellets through high-pressure uniaxial compression at room temperature. Characterizations of heat capacities and thermal diffusivities are performed to determine their thermal conductivities. Composites based on expandable graphite and PCMs can achieve high in-plane thermal conductivities (ranging from 6 to 106 W/(m.K)) for fill fractions between 10 and 90 wt%. The thermal conductivities are 3 to 27 times higher in-plane than along the axis of the discs, suggesting an alignment of the graphite planes perpendicular to the compression direction. The use of various fatty acids shows that these properties can be maintained while allowing for variations in heat storage temperature. This type of composite is therefore promising from an industrial, environmental, and economic perspective.

Mots Clés : Graphite, matériaux à changement de phase, matériaux composites, conductivité thermique, MCP

Keywords : Graphite, phase change materials, composite materials, thermal conductivity, PCM

1. Introduction

Les composants électroniques sont de plus en plus puissants, complexes et compacts et nécessitent donc des solutions de contrôle thermique de plus en plus sophistiquées. Parmi les matériaux spécifiques au management thermique, les matériaux à changement de phase (MCP) sont particulièrement intéressants : par transition de phase solide - liquide, ils permettent de maintenir la

température du composant constante en absorbant la chaleur nécessaire à la transition de phase. Les acides gras sont souvent utilisés comme MCP, en raison de leur chaleur latente de transition élevée, de leur faible changement de volume lors de la transition et de leur non toxicité [1]. Ils peuvent en outre être biosourcés. Cependant, un certain nombre de phénomènes limitent l'utilisation des MCP à l'heure actuelle. En particulier, les problèmes de fuite lors du passage à l'état liquide et leur intrinsèquement faibles conductivités thermiques sont des limitations persistantes. Le développement de matériaux MCP à haute conductivité thermique représente un enjeu majeur pour contourner ces problèmes.

L'augmentation de la conductivité thermique des matériaux organiques passe en général par l'adjonction de charges hautement conductrices thermiques comme les dérivés de carbone [2]. Dans la littérature, des composites contenant des réseaux intrinsèquement percolants comme les aérogels de carbone [3] offrent certains des avantages attendus, comme une stabilité de forme et une limitation de l'écoulement sous forme liquide, mais leurs conductivités thermiques restent en dessous de 5 W/(m.K). Des éponges de nanotubes de carbone contenant des MCP ont également été rapportées mais présentent des conductivités thermiques inférieures à 2 W/(m.K) [4]. Les meilleurs résultats rapportés ont été obtenus en utilisant des microparticules de graphite naturel expansé avec une conductivité thermique de 35 W/(m.K) à 40 wt% en graphite expansé [5].

Le graphite expansé est un matériau particulaire issu du graphite naturel. Les particules expansées sont obtenues par intercalation d'un composé, en général de l'acide sulfurique, puis par expansion à haute température ce qui provoque l'exfoliation partielle des feuillets de graphite [6]. Ce procédé permet d'obtenir une charge ayant une forme vermiculaire dont les porosités permettent la réalisation de composites denses et relativement homogènes à des taux de charge élevés [7, 8].

Dans le cadre de cette étude, des composites à base d'acide palmitique (température de fusion de 64°C et enthalpie de fusion de l'ordre de 210 J/g [9]) chargés avec des particules de graphite expansé à taux de charge variable sont étudiés. Des échantillons de composite sont réalisés par mise en forme sous pression, et les pastilles obtenues sont utilisées pour caractériser l'enthalpie de fusion et la diffusivité thermique anisotrope des composites en fonction de leur taux de charge.

2. Partie expérimentale

2.1 Matériaux

Le graphite expansé (99% de carbone) est obtenu auprès de la société BLACKLEAF et est utilisé sans purifications ou nettoyage. L'acide palmitique (degré de pureté : $\geq 99\%$; point de fusion : 61-62.5°C), l'acide stéarique (degré de pureté : $\geq 97\%$; point de fusion : 68-70°C) et l'acide lignocérique (degré de pureté : $\geq 99\%$; point de fusion : 82-86°C) sont obtenues auprès de la société Merck et n'ont pas subi de nettoyages ou de purifications.

2.2 Synthèse des composites

Les composites sont préparés par mélange des particules de graphite expansé (Fig. 1 (a)) dans une solution d'acide gras dans l'acétone en proportion variable selon de taux de charge final visé.

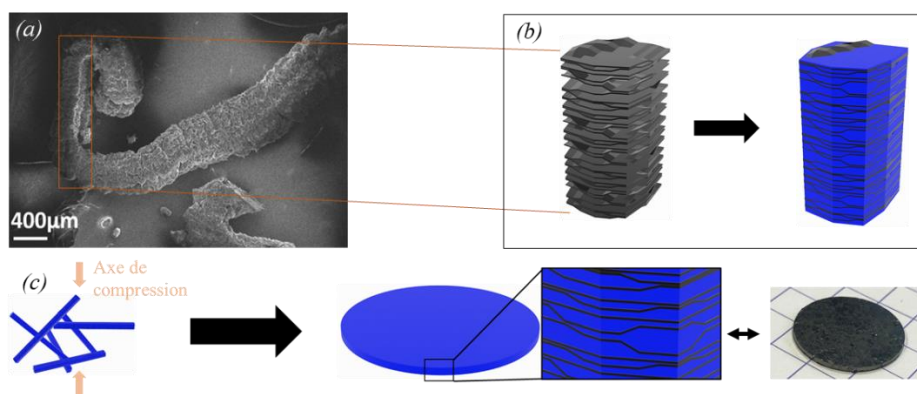


Fig. 1 : (a) Image par microscopie électronique à balayage d'une particule de graphite expansé; (b) Schéma de principe de l'étape de préparation des particules composites ; (c) Procédé de formation des pastilles composites par compression uniaxiale et image d'une pastille obtenue (à droite)

Après agitation magnétique à température ambiante, l'acétone est évaporée à l'évaporateur rotatif. On obtient une poudre avec des particules de graphite expansé dont les porosités sont remplies d'acide palmitique (Fig. 1 (b)). Environ 100 mg de poudre sont ensuite placés dans un moule en acier inoxydable cylindrique de diamètre 13 mm et compressés à une pression de 370 MPa (correspondant à une charge de 5 tonnes) à température ambiante. Cette opération est répétée pour tous les taux de charges de 0 à 100% par pas de 10%, et permet l'obtention de pastilles de 13 mm de diamètre avec des taux de charge massique de graphite variable. Leur épaisseur varie de 500 à 800 μm , selon la composition, et donc la densité, des matériaux (Fig. 1 (c)). Ces pastilles, ou des fragments de ces pastilles, sont ensuite utilisées pour les caractérisations des matériaux.

2.3 Caractérisations

Le taux de charge des composites après mise en forme est déterminé par analyse thermogravimétrique (TGA Q500, TA Instruments) sous azote avec une rampe de température de 10°C/min de l'ambiante à 1000°C en mesurant la perte de masse associée à la dégradation de l'acide palmitique, observée à 255°C. Les mesures montrent que le taux de charge visé est obtenu avec une précision de l'ordre de 5%. La température et l'enthalpie de fusion sont obtenues par calorimétrie différentielle à balayage (DSC Q20, TA Instruments) avec une rampe de température de 10°C/min entre 25 et 150°C sur 4 cycles. Les capacités calorifiques spécifiques (C_p) sont obtenues par DSC isotherme modulée [10, 11]. La densité des matériaux est déterminée par pesée des échantillon et mesure de leur volume par pycnométrie à l'hélium (Micromeritics Accupyc 1330). Les diffusivités thermiques des échantillons sont mesurées à température ambiante à l'aide d'un appareil Netzsch (LFA 447 TM Nanoflash) muni de deux supports permettant une mesure dans les directions axiale et radiale des pastilles.

3. Résultats et discussions

3.2 Analyse de la transition de phase liquide-solide des composites

La figure 2 montre les résultats de mesure par DSC des enthalpies de fusion des composites.

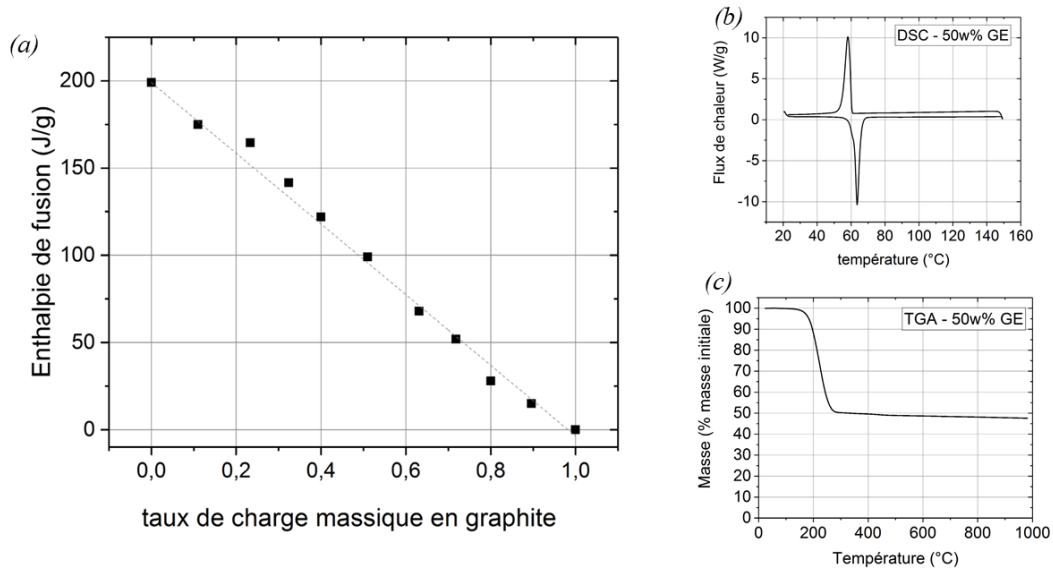


Fig.2 : (a) Variation de l'enthalpie de fusion des composites avec le taux de charge massique en graphite ; (b) Profil DSC d'un composite à 50 wt% en graphite expansé ; (c) Profil TGA d'un composite à 50 wt% en graphite expansé

On observe que l'enthalpie de fusion en fonction du taux de charge est linéaire et proportionnelle à la quantité d'acide palmitique présente, ce qui montre que la transition de phase solide-liquide de l'acide palmitique se produit de manière similaire à l'acide gras pur. Il n'y a pas d'interaction avec le graphite qui pourrait perturber les propriétés de l'acide palmitique.

3.3 Propriétés de transport thermique des matériaux

En figure 3, les résultats des diffusivités thermiques selon l'axe et le diamètre des pastilles sont présentés.

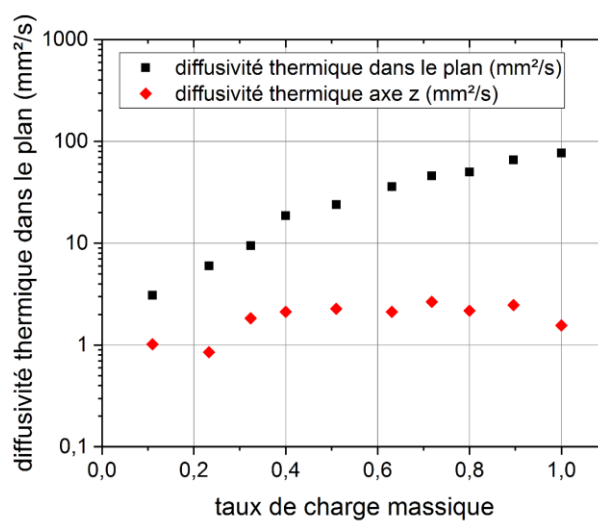


Fig.3 : Diffusivités thermiques à l'ambiante des composites en fonction du taux de charge massique en graphite expansé

On observe une augmentation importante de la diffusivité thermique dans le plan des disques avec le taux de charge, depuis une valeur de 3 mm²/s pour un taux de charge de 10% en masse, jusqu'à une valeur de 66 mm²/s pour un taux de charge de 90% en masse. Dans le sens de l'axe des disques en revanche, on constate que les diffusivités sont beaucoup plus faibles, avec une valeur de 1 mm²/s pour le composite à taux de charge de 10% en masse, et de 2.5 mm²/s pour le composite à 90% de taux de charge. Ces matériaux sont donc très anisotropes, avec un facteur d'anisotropie qui augmente avec le taux de charge de 3 (à 10% en masse) à 27 (à 90% en masse). Ces résultats montrent que c'est principalement la charge qui apporte l'anisotropie du matériau, et que les feuillets partiellement exfoliés du graphite expansé sont suffisamment mobiles lors de l'étape de mise en forme pour que leur alignement dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage soit provoqué par l'application de la pression.

Les conductivités thermiques (K) des échantillons peuvent être calculées en utilisant la relation suivante (Eq.1).

$$K = \alpha * \rho * C_p \quad (\text{Eq.1})$$

Avec α la diffusivité thermique, ρ la masse volumique et C_p la capacité calorifique des composites. Afin d'estimer ces propriétés, deux échantillons d'acide palmitique pur, et de graphite expansé pur ont été étudiés par DSC isotherme modulée [10, 11] à l'ambiante (25°C) et ont permis de déterminer des valeurs respectives de 1975 J/(kg.K) et 752 J/(kg.K). L'utilisation de ces valeurs et des diffusivités thermiques des échantillons permettent de déterminer des conductivités thermiques de 0.2 et de 129 W/(m.K) respectivement pour l'acide palmitique et le graphite pur. Notons que ces valeurs sont également en accord avec la littérature [5, 6]. Les capacités calorifiques de toutes les compositions doivent encore être déterminées expérimentalement, mais l'utilisation d'une simple loi de mélange conduit à une estimation de conductivité thermique dans le plan, pour le composite à 50% en masse par exemple, de plus de 40 W/(m.K). Notons que dans ce cas, l'enthalpie de fusion du composite est alors de 100 J/g (Fig.2).

3.4 Contrôle de la température de fusion

Dans un cadre applicatif où la température de stockage de la chaleur doit être ajustée au système dans lequel ces matériaux sont mis en œuvre, il est intéressant de pouvoir varier la température de fusion de l'acide gras tout en conservant les conductivités thermiques élevées des composites. A priori, la conductivité thermique étant apportée principalement par la charge, des propriétés similaires devraient être obtenues avec d'autres acides gras.

Dans le but de confirmer cela, la formulation des composites est modifiée en variant la nature de l'acide gras. En modifiant la longueur de la chaîne carbonée des acides gras, on modifie également leur température de fusion. Des composites similaires sont réalisés en utilisant le même procédé avec l'acide stéarique (chaîne alkyle de 17 atomes de carbone, température de fusion de 75°C) et l'acide lignocérique (chaîne alkyle de 23 atomes de carbone, température de fusion de 86°C) à 30, 50 et 90% en masse de graphite. Les résultats de mesure de diffusivité thermique sont présentés en Figure 4.

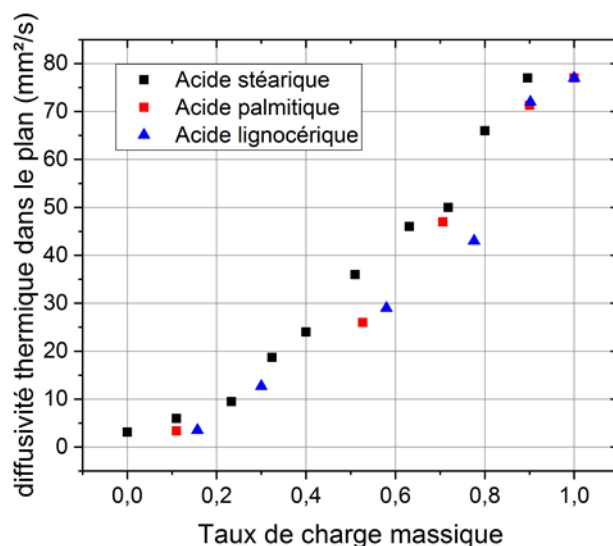


Fig.4 : Diffusivité thermique dans le plan des échantillons en fonction du taux de charge massique en graphite pour différents acides gras (Acide palmitique ; acide stéarique ; acide lignocérique)

On obtient comme attendu des diffusivités thermiques très similaires aux diffusivités obtenues pour l'acide palmitique, ce qui confirme la possibilité d'utiliser différents composés de la famille des acides gras pour varier la température de fusion des composites tout en préservant leurs très bonnes conductivités thermiques. Comme pour l'acide palmitique, les mesures de DSC montrent que la température de fusion n'est pas modifiée pour les deux acides gras lors de la variation du taux de charge : 86°C pour l'acide lignocérique et 75°C pour l'acide stéarique. Leur enthalpie de fusion est en outre plus élevée que celle de l'acide palmitique 234 J/g et 217 J/g respectivement.

4. Conclusion

Nous montrons une méthode permettant d'obtenir des MCP composites par compression de particules de graphite expansé et d'acides gras de grandes diffusivités thermiques. Les matériaux sont fortement anisotropes avec une grande diffusivité dans le plan des disques suggérant que les plans de graphite sont orientés perpendiculairement au sens de compression. Une estimation de la conductivité thermique de ces composites conduit à une valeur de plus de 106 W/(m.K) pour des composites à 90 wt% en graphite expansé. Cependant, en augmentant le taux de charge, on diminue le taux de MCP et par conséquent l'enthalpie de fusion des composites. Ceci conduit à la nécessité de trouver un optimum conductivité – chaleur stockée. Enfin, de premiers résultats obtenus avec d'autres acides gras montrent que la température de fusion de ces matériaux peut également être adaptée sans perte de conductivité thermique. Leurs propriétés thermiques et leur possibilité d'être adaptées à l'application confèrent donc à ce type de matériaux des qualités intéressantes pour le management thermique.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier l'ANRT pour le soutien financier des études doctorales de D.P, ainsi que le Conseil Européen de l'Innovation (EIC) pour le cofinancement de ces travaux (Projet 101058284 - Metatherm).

Références

- [1] X. Gu, et al., « Mullite Stabilized Palmitic Acid as Phase Change Materials for Thermal Energy Storage », *Minerals*, Vol.8, p.440, 2018
- [2] A. Balandin, « Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials », *Nature Materials*, Vol. 10, pp. 569-581, 2011
- [3] J. Yang et al. « High-Quality Graphene Aerogels for Thermally Conductive Phase Change Composites with Excellent Shape Stability », *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 6, pp. 5880-5886, 2013
- [4] L. Chen, «Electro- and Photodriven Phase Change Composites Based on Wax-Infiltrated Carbon Nanotube Sponges», *ACS Nano*, Vol. 6, pp. 10884–10892, 2012
- [5] S. Wu et al. « High-Performance Thermally Conductive Phase Change Composites by Large-Size Oriented Graphite Sheets for Scalable Thermal Energy Harvesting », *Advanced Materials*, Vol. 31, p. 1905099, 2019
- [6] H. Yin et al. « Self-assembly of 3D-graphite block infiltrated phase change materials with increased thermal conductivity », *Journal of Cleaner Production*, Vol. 235, 2019
- [7] D.D.L. Chung, « A review of exfoliated graphite », *Journal of Materials Science*, Vol. 5, pp. 554–568, 2016
- [8] P. Murugan, et al., « Recent trends in the applications of thermally expanded graphite for energy storage and sensors - a review », *Nanoscale Advances*, Vol. 3, pp. 6294-6309, 2021
- [9] R. Saeed, et al., Uncertainty of Thermal Characterization of Phase Change Material by Differential Scanning Calorimetry Analysis », *International Journal of Engineering Research & Technology*, Vol. 5, pp. 405-412, 2016
- [10] R. Venkata Krishnan, et al. « Evaluation of heat capacity measurements by temperature-modulated differential scanning calorimetry », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 102, pp. 1135–1140, 2010
- [11] L.C. Thomas, « Measurement of Accurate Heat Capacity Values », TA Instruments, Modulated DSC, paper 9, 2005
- [12] N. A. Morad et al. « Liquid specific heat capacity estimation for fatty acids, triacylglycerols, and vegetable oils based on their fatty acid composition », *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 77, pp. 1001–1005, 2000
- [13] S. Picard, « Determination of the specific heat capacity of a graphite sample using absolute and differential methods », *Metrologia*, Vol. 44, p. 294, 2007
- [14] S.N. Kallaev, et al. « Thermophysical Properties of Thermally Expanded Graphite », *High Temperature*, Vol. 60, pp. 15–18, 2022