

Composites graphite/sel pour le stockage d'énergie à haute température : étude des effets du graphite et de la microstructure des composites sur les propriétés de changement de phase des sels

Jérôme Lopez ^{a,*}, Jean-Pierre Dumas ^b, Elena Palomo del Barrio ^a

^a TREFLE UMR 8508, esplanade des Arts et Métiers, 33405 Talence cedex, France

^b LaTEP, Université de Pau et des Pays de l'Adour, BP 1155, 64013 Pau, France

Reçu le 23 novembre 2007 ; accepté après révision le 15 avril 2008

Disponible sur Internet le 3 juin 2008

Présenté par Michel Combarous

Résumé

Dans la poursuite d'une efficacité énergétique accrue, le stockage d'énergie thermique à haute température peut jouer un rôle significatif dans les secteurs industriel et de production d'électricité. Les matériaux à changement de phase, en particulier les sels, seraient de bons candidats pour se faire. Néanmoins, pour des applications exigeantes en termes de puissance, la faible conductivité thermique des sels est souvent rédhibitoire. Afin de remédier à cette difficulté, la capacité de stockage des sels est associée aux propriétés conductrices du graphite. Toutefois, il est nécessaire de vérifier que l'amélioration des propriétés de transfert des composites graphite/sel ne se fait pas au détriment des propriétés de stockage souhaitées. C'est l'objet de cette Note où l'analyse calorimétrique des composites permet d'observer les effets du graphite et de la microstructure des composites sur les propriétés de changement de phase des sels. *Pour citer cet article : J. Lopez et al., C. R. Mécanique 336 (2008).*

© 2008 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Graphite/salt composites for high temperature energy storage: a study of the effects of the graphite and of the microstructure of the composites on the phase change properties of the salts. Thermal energy storage at high temperature is an efficient way for energy saving in the industrial sector, as well as a key component for power generation based on renewable energy resources. Thermal energy storage technology based on phase change materials (mainly salts) has been identified to meet the requirements of investment costs and compactness. However, the low thermal conductivity of salts (~ 1 W/m/K) could be a limiting factor concerning power. To overcome such a drawback, new materials combining salts with graphite have been developed. Nevertheless, it is important to verify that no degradation of the salts storage properties is induced by their thermal conductivity enhancement. In this Note, the effects of the graphite and the composites graphite/salt microstructure on the phase change properties of salts are analysed. *To cite this article: J. Lopez et al., C. R. Mécanique 336 (2008).*

© 2008 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : Transferts thermiques ; Stockage d'énergie à haute température ; MCP ; Sel ; Graphite ; DSC

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : j.lopez@ecocampus.u-bordeaux1.fr (J. Lopez).

Keywords: Heat transfer; Thermal energy storage at high temperature; PCM; Salt; Graphite; DSC

Abridged English version

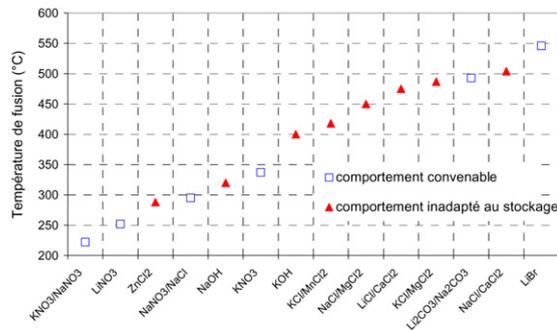
A study carried out in the UK [1] dealing with the use of thermal energy storage as a mean of recovering waste heat has indicated a potential energy saving of 3.9×10^7 GJ/an, 1% of the total energy use in the manufacturing sector. Thermal energy storage has been also identified as a key element for power generation based on renewable energy resources [2]. Nevertheless, no, or very few, examples of commercial high temperature thermal energy storage have been realised. The main reasons are still the too high investment cost of the existing technologies, as well as their low compactness and limited power. Technologies based on phase change materials (mainly salts) have been identified to meet cost and compactness requirements. However, the low thermal conductivity of salts (~ 1 W/m/K) could be a limiting factor concerning power. In the framework of DISTOR [18] and HTP-STOCK [19] projects, graphite has been used to enhance thermal conductivity of the salts. Three main integration methods have been studied: dispersion of synthetic graphite particles in the salt, uniaxial compression of a physical mixing of salt powders and exfoliated graphite and isostatic compression of a physical mixing of millimetric salt balls and crushed exfoliated graphite. The efficiency of graphite to intensify heat transfer has been proven (cf. [20]). This paper is dealing with analyses of the effect of graphite and composites microstructure on phase transition properties of chosen salts (14 salts covering 200–600 °C interval for melting temperature). From differential scanning calorimetric (DSC) tests, it has been observed that:

- (1) The thermo chemical stability of salts is not disturbed by graphite. Fig. 3 shows the reproducibility of materials performances when cycling.
- (2) Graphite does not modify the latent heat of salts. Fig. 3, including measurements for $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ within the composites obtained by dispersion, shows that the value of the latent heat of the salt is independent of the graphite content. In addition, no significant influence of the graphite on the melting temperature has been observed (except for LiNO_3).
- (3) Graphite usually promotes heterogeneous nucleation. As shown in Fig. 4, it reduces mean undercooling as well as randomness of such phenomenon. Composites based on LiNO_3 are the only exception encountered.
- (4) Graphite can reduce melting temperature (see Fig. 4). The main explanations for observed advanced melting are solute effects (impurities coming from graphite) and Gibbs–Thomson effects. When observed (only for composites based on LiNO_3), a reduction of melting temperature is as much as significant than graphite content is high. It must be noticed that melting advancement is another way for storage system apparent undercooling reduction.

As for composites microstructure, some problems (salt leakage) can appear during first melting of composites obtained by compression if empty porosity is less than porosity required for salt volume expansion. DSC analyses carried out show anomalous behaviour of such materials during the first melting/crystallisation cycle (see Fig. 5). Modelling and simulation of spherical pores melting allow the identification of the rigidity modulus of the graphite matrix as the main parameter to be controlled during materials elaboration.

1. Introduction

Dans la poursuite d'une efficacité énergétique accrue, le stockage d'énergie thermique à haute température (>120 °C) peut jouer un rôle significatif dans les secteurs industriel et de production d'électricité. L'étude effectuée au Royaume-Uni [1] sur la récupération des rejets thermiques dans l'industrie montre que le stockage à haute température offre un potentiel d'économie d'énergie de $3,9 \times 10^7$ GJ/an environ, ce qui représente 1 % de la demande totale des industries liées à la manufacture. Les températures au-dessus de 500/600 °C et la gamme de température 100–300 °C ont été identifiées comme centres d'intérêt principaux. Dans le secteur de production d'électricité, le stockage d'énergie thermique à haute température peut être un moyen de stabiliser l'opération des centrales classiques et d'améliorer, par conséquent, leur rentabilité. Concernant les nouvelles filières, notamment le solaire thermodynamique, il apparaît comme étant un élément clé pour rendre ces filières compétitives à l'horizon 2020 [2].



Sel (comportement convenable)	Chaleur latente (kJ/kg)
K/Na–NO ₃	105
LiNO ₃	360
NaCl/NaNO ₃	170
KNO ₃	115
Li ₂ /Na ₂ –CO ₃	255
LiBr	205

Fig. 1. Température de fusion et chaleur latente des sels testés (substances pures et mélanges eutectiques).

Fig. 1. Melting temperatures and latent heat of salts tested.

Malgré les enjeux, les coûts d'investissement des technologies de stockage existantes, ainsi que leur faible compacité et leurs limites en puissance, constituent des handicaps majeurs pour leur déploiement. Les besoins de recherche identifiés pour pallier ces inconvénients sont : la recherche de matériaux à bas prix et longue durée de vie, avec des propriétés thermophysiques améliorées, le développement d'échangeurs et d'architectures de stockage efficaces, et le développement de stratégies d'intégration et d'opération performantes par type d'application.

Parmi les principes connus de stockage d'énergie thermique, le stockage par chaleur latente pourrait satisfaire à moyen terme les contraintes de compacité, de puissance et de coût imposées par les applications envisagées. On peut s'attendre à des densités énergétiques supérieures à 100 kJ/kg ($\sim 200 \text{ MJ/m}^3$) en profitant des propriétés de changement de phase solide-liquide des métaux ou des sels. Face aux sels, les métaux ont l'avantage de leur forte conductivité thermique ; par contre, ils sont beaucoup plus chers. Sachant que l'abaissement du coût d'investissement est la contrainte la plus importante, le développement de matériaux à base de sels pourrait prendre le devant de la scène à court et moyen termes. Toutefois, des recherches orientées vers l'augmentation de la conductivité thermique des sels ($\sim 1 \text{ W/m/K}$) seront nécessaires pour satisfaire à des besoins croissants en termes de puissance.

A basse température, plusieurs voies d'amélioration des propriétés thermiques des matériaux à changement de phase (MCP) ont été proposées par le passé. On peut citer l'utilisation d'ailettes métalliques [3–5], de structures poreuses saturées en MCP (catalyseurs siliceux [6], charbon actif [7], mousses de graphite [8–10]), de MCP dopés avec des particules conductrices [11,12] et l'ajout de fibres de carbone [13,14] et de nanofibres [15–17]. A haute température et avec des sels comme MCP, le choix des solutions à base de graphite présenterait des avantages vis-à-vis des coûts d'investissement et des performances (résistance du graphite à la corrosion et aux attaques chimiques, forte conductivité thermique, faible densité, ...).

Un des objectifs des projets DISTOR [18] et HTPSTOCK [19], dans lesquels s'inscrit ce travail, était de développer des matériaux composites graphite/sel alliant les propriétés de stockage des sels avec les propriétés de transfert du graphite. Différents types de graphite et des sels, ainsi que des voies d'élaboration distinctes, ont été investigués. Les travaux d'Acem [20] et de Pincemin [21] ont permis de constater l'efficacité de ces développements : par exemple, on peut multiplier par 20 la conductivité thermique du sel en lui ajoutant 20 % en masse de graphite. Néanmoins, il est important que l'augmentation de la conductivité thermique ne se fasse pas au détriment des propriétés de stockage souhaitées. Dans cette note sont présentées les influences du graphite et de la microstructure des matériaux graphite/sel sur les propriétés de transition de phase des sels.

2. Les matériaux et les voies d'élaboration

La variété de sels et des mélanges de sels potentiellement utilisables pour le stockage d'énergie thermique à haute température est immense : près d'une cinquantaine de sels avec des températures de transition de phase dans la gamme de 200 °C à 600 °C et des chaleurs latentes supérieures à 100 kJ/kg ont été identifiés. Dans le cadre du projet HTP-STOCK, quatorze sels ont été étudiés. Après une série de tests, six ont montré un comportement satisfaisant (Fig. 1, carrés) et huit ont été finalement écartés (Fig. 1, triangles) pour des problèmes de corrosion, d'hygroscopicité, d'affinité avec le graphite ou d'instabilité thermochimique.



Fig. 2. Matériaux composites graphite/sel élaborés dans le cadre des projets DISTOR et HTPSTOCK.

Fig. 2. Graphite/salt materials elaborated in the framework of DISTOR et HTPSTOCK projects.

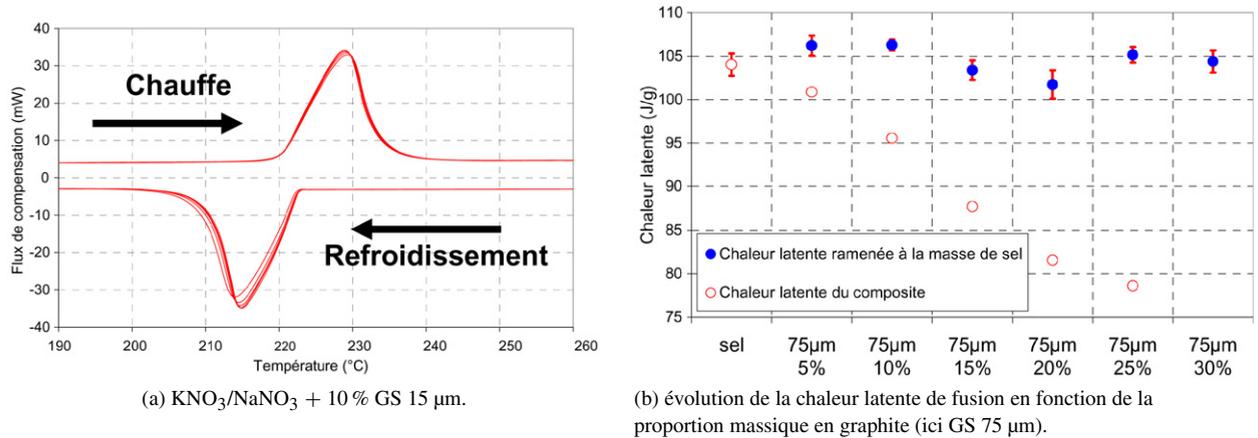
Les graphites utilisés sont le graphite synthétique (GS) et le graphite naturel expansé (GNE). Le GS se présente sous forme de lamelles micrométriques (6 à 150 μm), tandis que les particules de GNE ressemblent à des « vers » avec des longueurs de l'ordre du millimètre et des diamètres 15 à 20 fois plus petits. Ces vermicules se caractérisent par de faibles masses volumiques (celles-ci varient entre 1 à 15 kg/m^3 pour un lit non tassé de vermicules) et des porosités importantes ($> 95\%$). Chacun de ces graphites correspond à une mise en oeuvre spécifique des mélanges graphite/sel :

- La première consiste à disperser des particules de GS dans du sel fondu et à couler ensuite le tout dans un moule que l'on laisse refroidir jusqu'à la température ambiante. On aboutit à des matériaux isotropes qui peuvent être décrits, au niveau macroscopique, comme étant une phase continue à faible conductivité thermique (sel) avec de particules de GS aléatoirement distribuées et orientées (Fig. 2(a)).
- La seconde consiste à compresser uniaxialement et à froid un mélange de particules de GNE et de sel. Les vermicules de GNE forment alors une matrice consolidée dont la porosité est partiellement remplie par le sel. Les matériaux ainsi obtenus présentent une structure de couches parallèles à l'échelle macroscopique, avec une alternance des couches à fort et à faible contenus en GNE (Fig. 2(b)) qui confère au matériau des propriétés orthotropes.
- La dernière méthode d'élaboration, nommée compression isostatique, ressemble à la précédente dans le sens où le composite est obtenu par compression à froid d'un mélange de particules de graphite et de sel. Le graphite est, cette fois-ci, du GNE broyé et le sel se présente sous la forme d'amas sphériques de cristaux de taille millimétrique. La compression isostatique du mélange se fait dans un bain d'huile sous pression. Cette méthode d'élaboration a été proposée et développée par la société SGL dans le cadre du projet DISTOR [18]. Le composite ainsi obtenu apparaît comme étant une matrice isotrope continue et dense de graphite qui loge en son sein des billes de sel de taille millimétrique (Fig. 2(c)).

Pour une description détaillée des protocoles d'élaboration et des propriétés structurales et thermiques (conductivité et diffusivité), on peut se reporter à [20].

3. Effets du graphite sur les propriétés de changement de phase des sels

Les chaleurs latentes et les températures de fusion/cristallisation des différents sels et composites graphite/sel ont été mesurées par une méthode standard de calorimétrie différentielle (DSC). Le protocole de mesure consiste à introduire une masse (~ 30 mg) de matériaux dans un creuset. Ce dernier est placé dans le four du DSC et chauffé jusqu'à une température inférieure de 50 °C environ à la température de fusion du sel seul. L'échantillon est maintenu à cette température pendant 5 minutes, puis est à nouveau chauffé jusqu'à une température supérieure de 50 °C à la température de fusion du sel seul à une vitesse de balayage constante (dans la plupart des cas 5 °C/min). Une nouvelle isotherme de 5 minutes suit la phase de chauffe. Ensuite l'échantillon est refroidi à une vitesse de balayage constante (5 °C/min) jusqu'à la température de la première isotherme. Ceci constitue un cycle de fusion/cristallisation. L'énergie liée au changement de phase de l'échantillon est estimée à partir du flux mesuré par le DSC (flux de compensation) après soustraction de la ligne dite de base. La température de transition (fusion ou cristallisation) est assimilée à la température nommée « onset » sur la représentation graphique « flux de compensation/température » (thermogramme). On appelle degré de surfusion la différence entre la température de fusion et celle de cristallisation.

Fig. 3. Résultats relatifs aux composites $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ -GS.Fig. 3. Results for $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ -GS composites.

Les résultats présentés ci-dessous correspondent aux sels suivants : K/Na-NO_3 , LiNO_3 et NaCl/MgCl_2 . Les effets du graphite sur leurs propriétés de changement de phase se sont avérés indépendants de la méthode d'élaboration des mélanges. On a pu constater que :

1) *Le graphite n'induit pas de problèmes de stabilité thermochimique.* Comme montré dans la Fig. 3(a), la répétitivité des thermogrammes lors de cycles successifs de fusion/cristallisation des échantillons est excellente.

2) *Le graphite ne modifie pas la chaleur latente du sel lui-même.* La Fig. 3(b) montre les résultats correspondant aux composites $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ -GS obtenus par dispersion. On constate que la chaleur latente du sel reste inchangée quelle que soit la quantité de graphite ajoutée (il en est de même pour la taille des particules utilisées). On a pu également constater l'absence d'influence du graphite sur la température de fusion du sel (sauf pour le LiNO_3).

3) *L'ajout de graphite peut favoriser la nucléation hétérogène du sel.* Ceci se traduit par une réduction significative du degré moyen de surfusion du sel, ainsi que de la plage de température où la cristallisation a lieu (voir Fig. 4(a)). Sauf pour les composites LiNO_3 -GS, le graphite agit en tant que germe de nucléation dans tous les composites dont le sel présente des problèmes de surfusion (ZnCl_2 , NaCl/MgCl_2 , $\text{Li}_2/\text{Na}_2\text{-CO}_3$). La Fig. 4(b) montre que pour les composites LiNO_3 -GS le degré moyen de surfusion reste inchangé, bien que la gamme de température sur laquelle la cristallisation se produit est significativement plus faible.

4) *L'ajout de graphite peut entraîner un abaissement de la température de fusion.* La diminution de la température de fusion du sel, accompagné d'un élargissement significatif de la base du pic de fusion, a été observée dans les composites LiNO_3 -GS (Fig. 4(c)). Ce phénomène est d'autant plus important que la quantité de graphite dans le composite est élevée, la taille des particules ne jouant qu'un rôle secondaire. Une étude thermodynamique de l'ensemble des phénomènes pouvant aboutir à un avancement de la fusion (effets de surfaces et de taille, désordre cristallin et impuretés) est présentée dans [22]. Elle montre que l'avancement de la fusion observé dans les composites LiNO_3 -GS est essentiellement dû à la présence d'impuretés dissoutes dans le sel liquide, ces impuretés étant amenées par le graphite. Dans une moindre mesure, les effets Gibbs-Thomson contribuent également à expliquer une partie de la diminution de la température de fusion.

Il est intéressant de noter que pour les composites LiNO_3 -GS, des conséquences pratiques intéressantes pour le stockage d'énergie découlent du fait que la température de cristallisation du sel reste en moyenne inchangée alors que celle de fusion est avancée. En effet, le degré de surfusion impliqué dans un système de stockage comportant du graphite serait fortement réduit par rapport à un système de stockage à base de sel (cf. Fig. 4(d)).

Contrairement au graphite, la microstructure des composites obtenus par compression peut induire des comportements non souhaités. Ils se traduisent en pratique par une « fuite » significative du sel lors de la première fusion. Les études DSC réalisées sur les matériaux $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ -GNE mis en forme par compression isostatique montrent un premier cycle de fusion/cristallisation atypique :

(a) La première fusion n'a plus lieu à une température déterminée mais sur une large plage de température. Comme montré dans la Fig. 5(a), l'allure du thermogramme n'est plus celle d'un pic, mais plutôt d'un plateau. Par ailleurs

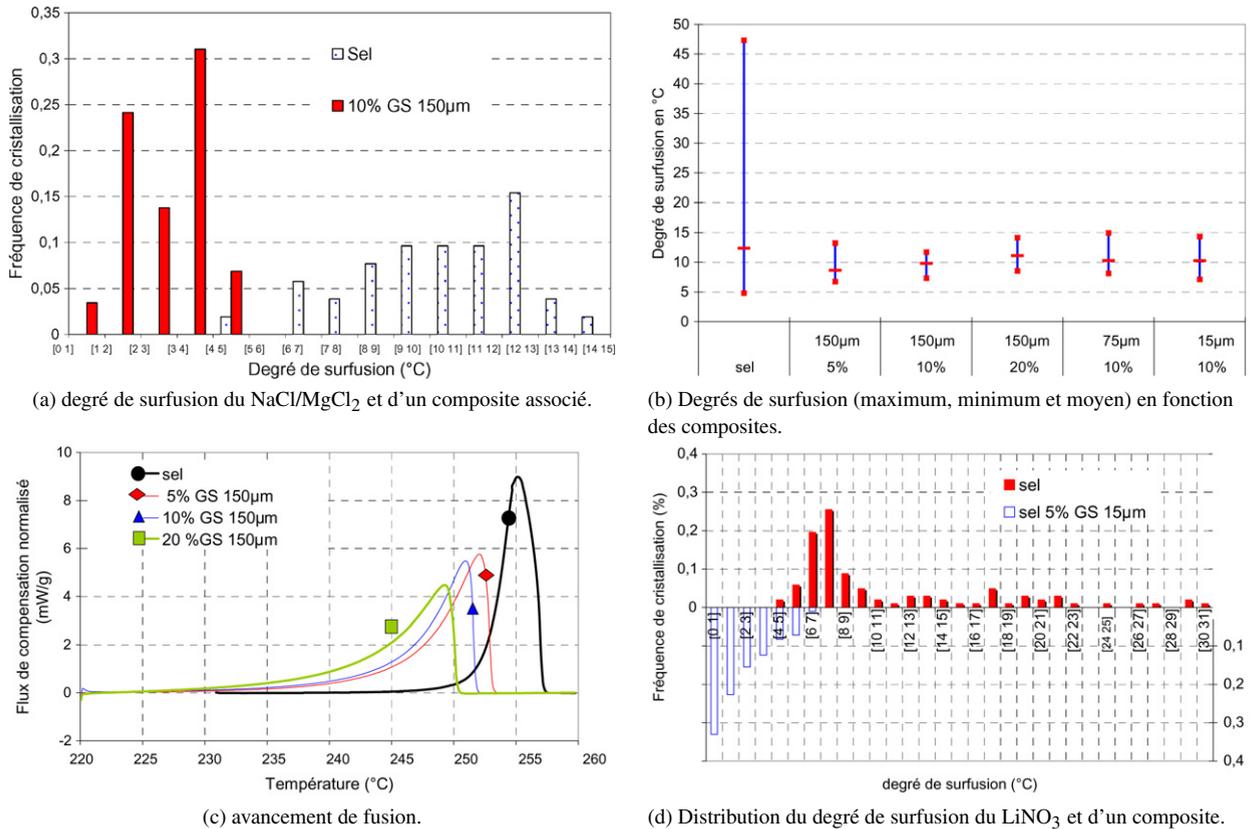


Fig. 4. Effet du graphite sur les cinétiques de cristallisation et sur l'avancement de fusion.

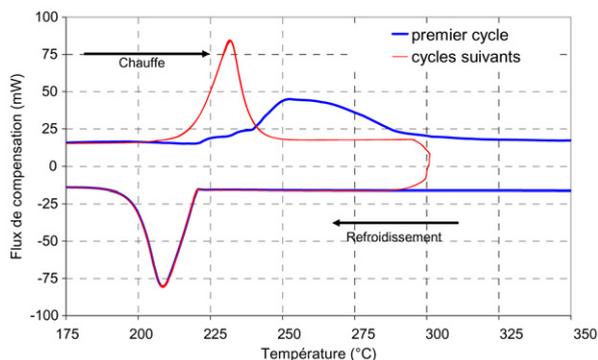
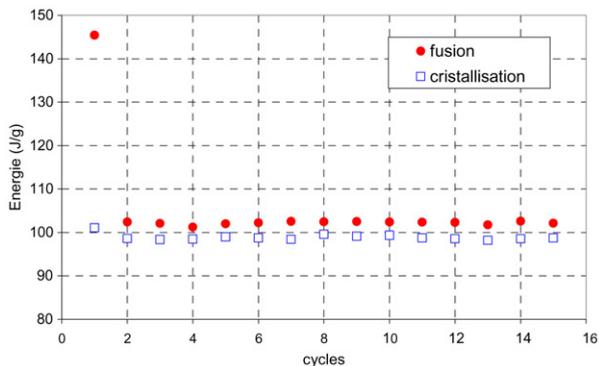
Fig. 4. Effect of graphite on crystallisation kinetics and melting point lowering.

(voir Fig. 5(b)), l'énergie fournie par le calorimètre à l'échantillon est anormalement élevée, supérieure à l'énergie requise pour fondre le sel (140 kJ/kg face à 105 kJ/kg).

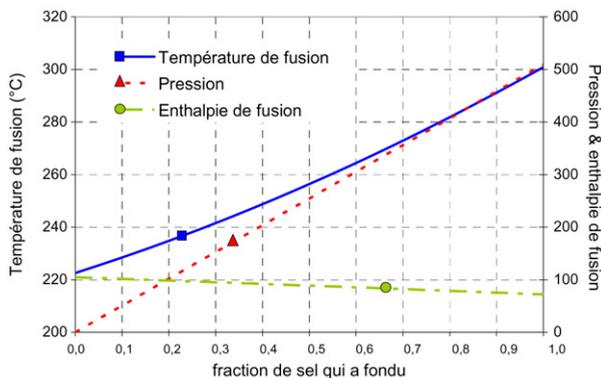
(b) L'énergie libérée lors de la première cristallisation est nettement inférieure à celle absorbée lors de la première fusion (voir Fig. 5(b)), avec des différences de plus de 40 kJ/kg. Il peut même arriver qu'elle soit inférieure au 105 kJ/kg qui caractérisent la chaleur latente du sel à pression atmosphérique.

Les études de modélisation/simulation effectuées dans [22], montrent que ces comportements sont directement liés à la morphologie des matériaux mis en forme par compression isostatique : une phase dense et continue (graphite) où sont incluses des sphères de sel. Pendant la fusion, l'expansion volumique du sel est contrainte par la matrice de graphite et la pression dans les pores augmente. Les conséquences majeures de cette pressurisation sont une augmentation progressive de la température de fusion et une diminution progressive de l'enthalpie de changement de phase (voir Fig. 5(c)). En pratique cela se traduit par une fusion qui s'étale sur un certain intervalle de température et par le besoin d'un apport supplémentaire d'énergie nécessaire à rattraper l'augmentation de la température de fusion induite par la pressurisation (voir Fig. 5(d)). Si le chauffage est insuffisant, la fusion du sel est incomplète et l'énergie que l'on récupère à la cristallisation est forcément inférieure à celle qui est nécessaire pour la solidification de la totalité du sel contenu dans l'échantillon. Les analyses de sensibilité paramétrique effectuées montrent l'intérêt de réduire le module de rigidité de la matrice de GNE en contrôlant la pression du bain d'huile lors de la mise en forme des composites.

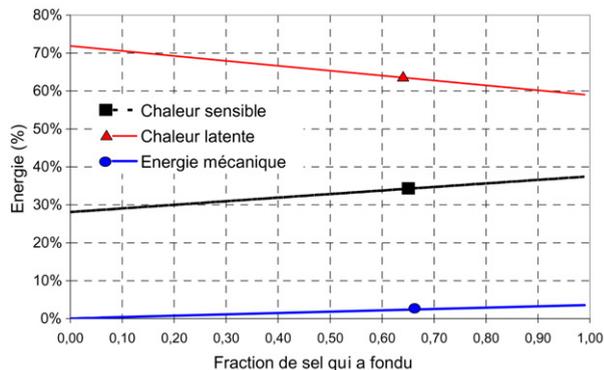
On note enfin que la déformation de la matrice de graphite induite par la première fusion est de nature plastique : les cycles de fusion/cristallisation deviennent rapidement stables et l'on retrouve des comportements propres à une fusion sans contraintes mécaniques (voir Fig. 5(a)). La capacité de ces matériaux à gérer localement (et une fois pour toutes) l'expansion volumique du sel doit être recherchée et promue car elle fournira une grande flexibilité de conception par rapport à la géométrie et aux dimensions des systèmes de stockage.

(a) thermogramme de $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ -GNE broyé cyclé 15 fois.

(b) évolution de l'énergie absorbée (rond rouge) et apportée (carré bleu) lors de l'expérience (a).



(c) Evolution de la température de fusion, de l'enthalpie de fusion et de la pression au cours de la fusion (simulée).



(d) Répartition par type d'énergie stockée (simulée).

Fig. 5. Résultats expérimentaux et simulés relatifs aux composites $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ -GNE broyé.Fig. 5. Experimental and simulated results to $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ -crushed ENG composites.

4. Conclusion et perspectives

L'analyse calorimétrique des matériaux graphite/sel a permis de constater l'absence d'influence du graphite sur la chaleur latente des sels eux-mêmes, ainsi que sur leur stabilité thermo-chimique. Elle a mis également en exergue deux effets bénéfiques (ou potentiellement bénéfiques) : la réduction presque systématique du degré de surfusion et l'avancement occasionnel de la température de fusion. Il conviendrait d'approfondir ces aspects pour les promouvoir si nécessaire et pour en avoir un meilleur contrôle.

La mise en forme des matériaux par compression, la plus efficace en termes d'intensification des transferts thermiques, peut occasionner des comportements non souhaités, se traduisant par une redistribution significative de sels à l'intérieur des matériaux lors de la première fusion. Pour éviter ce problème qui nuit à la qualité des transferts, les matériaux doivent être conçus de façon à laisser la place à l'expansion volumique du sel caractérisant la fusion. Alternativement, on peut envisager de réduire la rigidité de la matrice de GNE en contrôlant la pression de mise en forme des matériaux. Ceci permettrait de modérer les surpressions au cours de la première fusion tout en limitant les pertes de densité énergétique qu'entraînerait la première solution. Des recherches dans ce sens sont toujours en cours.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier le Programme Energie du CNRS et la Commission Européenne pour leur soutien financier à travers les projets HTPSTOCK et DISTOR respectivement.

Références

- [1] Energy cascading combined with thermal energy storage in industry. 6th framework programme for research, European Commission, 2006.
- [2] IEA, The concentrating solar power global market initiative, Solar Paces, Rapport annuel, 2004.
- [3] M.I. Bugaje, Enhancing the thermal response of latent heat storage systems, *Int. J. Energy Res.* 21 (1997) 759–766.
- [4] S. Himran, A. Suwono, Characterization of alkanes and paraffin waxes for application of phase change energy storage medium, *Energy Sources* 16 (1994) 117–128.
- [5] K.S. Shakhobov, A.V. Tkachev, O.A.M. Khashiev, Use of paraffin compositions as thermal-storage substances in solar heat treatment of reinforced-concrete items, *Geliotekhnica* 26 (1990) 69–72.
- [6] H.F. Erk, M.P. Dudukovi, Phase-change heat regenerators: Modeling and experimental studies, *AIChE* 42 (1996) 791–808.
- [7] C. Chapotard, D. Tondeur, Dynamics of latent heat storage in fixed beds, a non-linear equilibrium model, the analogy with chromatography, *Chem. Eng. Commun.* 24 (1983) 183–204.
- [8] X. Py, R. Olives, S. Mauran, Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material, *Int. J. Heat Mass Transfer* 44 (2001) 2727–2737.
- [9] O. Mesalhy, K. Lafdi, A. Elgafy, Carbon foam matrices saturated with PCM for thermal protection purposes, *Carbon* 44 (10) (2006) 2080–2088.
- [10] A. Mills, M. Farid, J.R. Selman, Al-Hallaj S. Thermal conductivity enhancement of phase change materials using a graphite matrix, *Appl. Therm. Eng.* 26 (2006) 1652–1661.
- [11] M. Xiao, B. Feng, K. Gong, Thermal performance of a high conductive shape-stabilized thermal storage material, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 69 (2001) 293–296.
- [12] M. Xiao, B. Feng, K. Gong, Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high conductivity, *Energy Covers Mgmt* 43 (2002) 103–108.
- [13] J. Fukai, Y. Hamada, Y. Morozumi, O. Miyatake, Effect of carbon-fiber brushes on conductive heat transfer in phase change materials, *Int. J. Heat Mass Transfer* 2002 (2002) 45, 4781–4792.
- [14] K. Fujioka, K. Hatanaka, Y. Hirata, Composite reactants of calcium chloride combined with functional carbon materials for chemical heat pumps, *Appl. Therm. Eng.* 28 (4) (2008) 304–310.
- [15] A. Elgafy, K. Lafdi, Effect of carbon nanofiber additives on thermal behaviour of phase change materials, *Carbon* 43 (2005) 3067–3074.
- [16] J. Fukai, M. Kanou, Y. Kodama, O. Miyatake, Thermal conductivity enhancement of energy storage media using carbon fibers, *Energy Covers Mgmt* 41 (2000) 1543–1556.
- [17] F. Frusteri, V. Leonardi, S. Vasta, G. Restuccia, Thermal conductivity measurement of a PCM based storage system containing carbon fibers, *Appl. Therm. Eng.* 25 (2005) 1623–1633.
- [18] DISTOR, Rapport intermédiaire, 2007.
- [19] HTPSTOCK, Rapport final du projet, 2007.
- [20] Z. Acem, Nouveaux composites graphite/sel destinés au stockage de l'énergie thermique à haute température : de l'élaboration au développement de méthodes de caractérisation thermique de matériaux conducteurs orthotropes, Thèse de l'Université Bordeaux1, 2007.
- [21] S. Pincemin, Elaborations et caractérisations de matériaux composites à hautes performances énergétiques pour l'intégration d'un stockage thermique dans les centrales électro-solaires, Thèse de l'Université de Perpignan, 2007.
- [22] J. Lopez, Nouveaux matériaux graphite/sel pour le stockage d'énergie à haute température, Etude des propriétés de changement de phase, Thèse de l'Université Bordeaux1, 2007.