



CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

# *Colloque Energie*

*6 - 8 février 2008*

6ème Colloque organisé par le

## *Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS*



avec le concours de  
l'ENSMA de Poitiers



Poitiers  
Futuroscope

# SOMMAIRE

<b>AVANT-PROPOS</b> .....	<b>1</b>
<b>PROGRAMME</b> .....	<b>4</b>
Mercredi 6 février .....	4
Jeudi 7 février .....	5
Vendredi 8 février .....	8
<b>LES PR 2004 - 2007</b> .....	<b>9</b>
Caractérisation, modélisation, simulation de la combustion de mélanges d'hydrocarbures enrichis en hydrogène pour des applications turbines à gaz .....	9
Procédés de capture post-combustion du dioxyde de carbone .....	10
Séquestration de CO <sub>2</sub> à très long terme par minéralisation solide dans les réservoirs gréseux et silicatés .....	11
Maîtrise de la structure, des conditions thermiques et de la réactivité pour une sélectivité donnée .....	12
Développement et validation d'une méthodologie pour modéliser et simuler les transferts thermiques couplés convection- rayonnement- conduction dans l'habitat : établissement d'un modèle physique minimal .....	13
Couches minces de silicium déposées à très grande vitesse pour le photovoltaïque dans l'habitat ...	14
Conversion photovoltaïque organique : de la production au traitement de l'énergie .....	15
Mise au point et étude d'un frigoporteur diphasique à température positive utilisable en climatisation. Propriétés de transport et stockage .....	16
Filières innovantes pour un Nucléaire Durable .....	17
Photo production d'hydrogène par la technologie de l'hydrogénase recombinante .....	18
Matériaux membranaires pour la production d'hydrogène par électrolyse de la vapeur fournie par un réacteur HTR .....	19
Stockage réversible de l'hydrogène par les hydroaluminates. Amélioration des vitesses d'absorption-désorption par action catalytique .....	20
Elaboration de piles à combustible à membrane échangeuse de protons par voie plasma .....	21
Membranes protoniques conductrices hybrides .....	22
Piles à combustible basse température : intégration d'un catalyseur biologique pour réduire la quantité en métal précieux .....	23
Nouvelle génération d'électrolytes microstructurés et de cathodes pour les piles à combustible à oxyde solide .....	24
Vieillessement du cœur de piles à combustible à membrane : causes et mécanismes .....	25
Optimisation des transferts dans les unités fonctionnelles d'une pile à combustible .....	26

<b>LES PR - PRC 2007 .....</b>	<b>27</b>
Etude des Spécificités Intrinsèques d'un Micro Cogénérateur Electro Thermique Intégré.....	27
Plate-formes délocalisées de micro-cogénération domestique multi-machine et multi-énergie .....	28
Evaluation comparative des technologies de transport d'énergie à longue distance pour la revalorisation de rejets thermiques basse température .....	29
Intensification de performances par ajout de charges minérales dans les nodules de stockage d'énergie thermique .....	30
Mesure non intrusive de fraction solide au sein d'un fluide frigoporteur diphasique .....	31
Détection et SURveillance de l'Encrassement dans les Echangeurs de chaleur Isolés ou en Réseau ...	32
Mise à l'échelle industrielle des Réacteurs-Echangeurs Multifonctionnels pour l'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés chimiques .....	33
Intensification et optimisation énergétique des transferts lors de la condensation en micro-canaux par des surfaces nanostructurées et d'autres considérations architecturales .....	34
Couplage Convection Rayonnement Condensation pour l'Habitat .....	35
Approche pluridisciplinaire pour l'interprétation de tests hydrauliques et de traceur. Application à la géothermie .....	36
Concentrateurs solaires pour le captage et la conversion de l'énergie solaire à haute température ..	37
Le tungstène pour la fusion: comportement de l'Hélium et de l'Hydrogène sous irradiation par le tungstène, études expérimentales et théoriques .....	38
Matériaux polymères photoactifs à faible gap pour la conversion photovoltaïque.....	39
Thermoélectricité pour la récupération d'énergie .....	40
Diffusion Internet des Modèles pour la Conception Optimale des Dispositifs Electriques.....	41
Développement de composites à base de carbones nanostructurés pour supercondensateurs de haute performance.....	42
 <b>LES PE 2007 .....</b>	 <b>43</b>
Interrupteur supraconducteur et convertisseurs associés.....	43
Impact du mode d'alimentation sur des Diodes Electro Luminescentes (LED) blanches pour l'éclairage d'intérieur - adaptation aux sources d'énergie décentralisées et durée de vie.....	44
Optimisation d'une chaîne de conversion vent - électricité dans le contexte d'un réseau îlien par la prise en compte du caractère stochastique de la vitesse du vent en Guadeloupe.....	45
Matériaux Carbonés Optoconducteurs : applications aux procédés de dépollution des eaux par voie solaire .....	46
Faisabilité du couplage de systèmes de convertisseurs à cellules photovoltaïques travaillant sous concentration à des éléments thermoélectriques.....	47
Films de phosphures métalliques pour anode de batteries au lithium : faisabilité et potentialités de phosphures mixtes de métaux de transition.....	48
Nouveaux oxydes de cobalt conducteurs pour supercondensateurs hybrides.....	49
Efficacité Énergétique des Procédés Multi-Énergie de L'AgroAlimentaire .....	50

Optimisation conjointe du cycle et du mélange de travail pour une pompe à chaleur à absorption démixtion .....	51
Faisabilité et verrous de la micro-cogénération en France .....	52
Cycles thermodynamiques à rendement maximal pour la trigénération dans l'habitat .....	53
Projet de réseau d'intégration multi-site de l'énergie et de la production .....	54
Utilisation combinée du rayonnement solaire: valorisation thermique, photovoltaïque et production associée de biomasse .....	55
Biocarburants de deuxième génération issus de la transformation biologique ou thermochimique du glycérol, sous-produit de la fabrication du biodiesel .....	56
Identification des besoins de recherche pour l'optimisation de la combustion du syngaz dans les turbines à gaz .....	57
Procédé hybride de capture du dioxyde de carbone .....	58
Production d'hydrogène par cycles thermochimiques solaires à base d'oxydes mixtes .....	59
Nouveaux Intermétalliques ternaires à base de Magnésium pour le stockage de l'Hydrogène.....	60
Développement d'assemblages membrane/support plans à gradient radial de porosité adaptés à des cycles de mesures de perméation de l'hydrogène jusqu'à 550°C .....	61
Recherche de nouveaux matériaux pour des applications en refroidissement magnétique .....	62
Utilisation d'un Plasma d' <sup>3</sup> He Haute Densité pour l'Etude des Modifications Induites dans du Tungstène par des ions He <sup>+</sup> de basse énergie (15 - 500 eV) .....	63
<b>CARNOT .....</b>	<b>64</b>
Communauté d'Analyse et de Recherche des Nouvelles Orientations de la Thermodynamique .....	64

# 6<sup>ème</sup> Colloque du Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS



Le baril de pétrole a franchi les 100 dollars et l'urgence d'une action forte à l'égard du dérèglement climatique a fait l'objet d'un large consensus lors du Grenelle de l'environnement. Pourtant la prise de conscience effective de la nécessité de modifier en conséquence nos comportements demeure encore difficile au moment même où se déroulent nos actions les plus quotidiennes. C'est vrai de la manipulation de l'interrupteur qui libère les Mégawatts générés par nos centrales. C'est tout aussi vrai de l'obéissance que l'on requiert de la voiture à qui l'on continue de faire dévorer des kilomètres, ou que l'on fait patienter dans les embouteillages. Certes, on parle plus volontiers de projets de photovoltaïque chez le particulier, ou bien de géothermie de surface, mais l'on recule fréquemment encore devant les coûts ! Et puis il faut bien reconnaître l'effet faussement rassurant (contribution réelle en MW, centrales thermiques induites...) de la vision des éoliennes qui se multiplient.

Qu'en est-il par ailleurs des biocarburants et de leur crédibilité ? Une saine polémique s'est installée, portant pour la première génération, sur les coûts réels, les surfaces disponibles, les effets économiques induits sur les marchés et leur retentissement à l'égard de l'alimentation des populations ! J'évoquerais enfin le doute quant au réel impact environnemental de cette filière, au moment où un prix Nobel attire notre attention sur la conséquence néfaste des engrais utilisés dans la culture des plantes et la libération d'un gaz à effet de serre particulièrement actif...

Face à cette vision quelque peu réductrice et pessimiste de notre avenir énergétique, environnemental et sociétal, **que font donc les pouvoirs publics** et en quoi les progrès de la recherche peuvent ils contribuer à nourrir de réels espoirs ?

Le débat public sur l'énergie en 2003, les différents comités d'experts qui se sont succédés, la réussite observée sur les convergences dégagées lors du Grenelle sont autant d'étapes accomplies dans le sens d'une prise de conscience et d'un message plutôt positif adressé à l'opinion publique. Mais il faut aller plus loin sur le plan des mesures concrètes. Celles-ci ne naissent pas de la seule volonté politique mais elles s'appuient sur les avancées de la recherche qui, au fil des années, construit patiemment et avec détermination le socle de connaissances indispensables et sur lesquelles s'appuieront les prises de décisions politiques. Reste également à mettre en place des outils de structuration des forces de la recherche, et le Programme Energie du CNRS ou ceux de l'ANR en sont des exemples. Par ailleurs, la nécessité de regrouper les acteurs de la recherche française dans ce domaine a débouché sur l'amorce d'une stratégie de recherche en matière d'énergie, à l'initiative conjointe du Ministère de l'Industrie et du Ministère de la Recherche. Enfin, au-delà du monde de la recherche proprement dit, il faut également prendre en considération un besoin crucial à l'égard du déploiement des industries innovantes, qu'il s'agit de soutenir dans ce secteur de l'énergie : Oséo et l'All constituent une démarche dans cette direction.

Et le CNRS dans tout cela ? Observons tout d'abord que toute la compétence pluridisciplinaire de l'organisme constitue un atout majeur pour la recherche sur l'énergie. De plus, c'est bien au CNRS que peut s'envisager une recherche à risque, qui demande au préalable d'acquérir les connaissances de base indispensables, la démonstration du succès n'étant pas acquise a priori. En fait la recherche sur l'Energie est une longue tradition au sein de notre organisme, puisque l'on peut évoquer le PIRDES, les programmes ECOTECH puis ECODEV des années 80 / 90 et, plus récemment, la mise en place du Programme Interdisciplinaire Energie (PIE), lancé en 2002, et dont nous dresserons au cours de ce colloque le bilan de l'étape PIE1 (2002 /2006).

Avec près de 65 projets soutenus, pour une participation de 250 équipes, PIE1 a permis tout d'abord de structurer les communautés CNRS et Universitaires menant des recherches sur l'énergie et a conduit à nombre d'avancées significatives, parmi lesquelles l'on peut citer par exemple:

- ▶ le doublement de l'énergie massique des supercapacités,
- ▶ la compréhension des instabilités des réseaux électriques de distribution et leur propagation,
- ▶ la réduction d'épaisseur des nouvelles membranes et la réduction d'un facteur 10 de la masse de platine au sein des Piles à Combustible à basse température,
- ▶ le doublement du flux frigorifique transporté par les coulis de glace relatifs au domaine souvent oublié du froid industriel,
- ▶ les perspectives dégagées concernant le transport à longue distance de la chaleur et du froid,
- ▶ l'accès à de nouvelles perspectives offertes par le couplage entre les modèles macro économiques et technologiques ou encore le développement de nouveaux outils d'analyse des corrélations entre transport, ville et énergie...

L'ensemble s'est accompagné d'au moins 320 articles, 720 communications en colloque, 35 thèses et 25 brevets répertoriés à ce jour, et dont le nombre final augmentera sensiblement du fait des publications encore en cours de soumission.

De nombreux réseaux ont été mis en place par le Programme, ainsi que divers colloques et séminaires, une école biennale à l'égard des doctorants, et l'on note la pérennité des Groupes d'Analyse Thématique (GAT) qui contribuent largement aux travaux de prospective scientifique (voir le rapport final préparé par M. Lallemand). L'effet structurant s'est avéré très bénéfique pour préparer les équipes aux réponses aux appels à Projets de l'ANR et, dans une mesure plus modeste, à ceux du PCRD.

La poursuite programmée sur 2006/2009 (PIE2) s'inscrit quant à elle dans les grandes lignes de la loi de Programme fixant les Orientations de la Politique Energétique de la France (juillet 2005) qui vise en particulier :

- ▶ l'indépendance énergétique et la sécurité de l'approvisionnement,
- ▶ la maîtrise de la demande d'énergie,
- ▶ la préservation de la santé humaine et de l'environnement, en luttant contre l'aggravation de l'effet de serre,

et ses objectifs se déclinent selon trois grands axes concernant l'efficacité énergétique, la limitation des émissions de CO<sub>2</sub>, ainsi que la promotion de la complémentarité des vecteurs (hydrogène, électricité et chaleur) et l'optimisation de leur gestion.

Le premier objectif vise à économiser l'énergie, et il revient en bonne partie à **améliorer l'efficacité** des composants (comprendre par exemple l'origine de l'encrassement des échangeurs de chaleur, maîtriser les transferts et écoulements aux micro échelles, aller vers l'intégration multifonctionnelle...) et des systèmes énergétiques (optimiser la cogénération électricité/chaleur, réseaux intelligents...), qu'ils fassent appel aux ressources énergétiques classiques ou renouvelables.

Parmi les secteurs applicatifs, figure en particulier celui du bâtiment, où nos efforts portent sur la recherche de nouveaux matériaux isolants, sur les dispositifs électriques d'éclairage, sur l'hybridation des sources (photovoltaïque, solaire thermique...) et leur gestion (stockage, distribution, ...) de façon à aller vers un bâtiment peu consommateur, voire producteur d'énergie.

Cette contribution à l'amélioration de l'efficacité énergétique est complétée par des travaux portant aussi sur la maîtrise :

- ▶ des aspects économiques et sociologiques (comportement, éducation, communication, trajectoires des technologies, évaluation prospective des coûts...),
- ▶ de l'organisation et l'aménagement des territoires (exploitation énergétique de la biomasse et en particulier sa collecte, capture et stockage du CO<sub>2</sub>, corrélation entre aménagement de la ville et des transports),
- ▶ de l'acceptabilité des ENR (biomasse, éoliennes...), du nucléaire...

Le deuxième objectif concerne la **production d'Énergie avec réduction des émissions de CO<sub>2</sub>** et se décline selon trois volets :

*Gestion du carbone* : de la maîtrise de la ressource (hydrocarbures et biomasse), aux procédés de sa transformation (carburants et combustibles), à l'usage (combustion : flexibilité aux combustibles, nouveaux procédés : oxycombustion, chemical looping...), à la capture et au stockage du CO<sub>2</sub>.

*Production d'électricité propre* : photovoltaïque (nouveaux matériaux organiques, matériaux nanostructurés, recherche de hauts rendements, amélioration des systèmes et interfaces électroniques),

solaire thermodynamique concentré (optiques, matériaux à haute température, optimisation des transferts...), thermoélectricité (nouveaux matériaux pour la récupération de chaleur fatale à moyenne et haute température : automobile, géothermie, centrales de production nucléaires ou fossiles).

*Nucléaire* : fission (scénarios de déploiement d'une filière nucléaire durable), fusion (plasmas, structuration de la communauté CNRS autour d'ITER), les matériaux constituant ici une thématique commune.

Enfin, en complément des recherches sur les économies et l'efficacité, sur la maîtrise des émissions de CO<sub>2</sub>, le dernier objectif concerne la **promotion des vecteurs** : hydrogène, chaleur et électricité :

*Hydrogène* : production, stockage, transport et sécurité ; cœur de Piles à combustible, tant à basse qu'à haute température (matériaux d'électrodes, de membranes...), vieillissement. Le programme se positionne en particulier sur des sujets à risques tels la flexibilité aux combustibles, la recherche d'une filière à température intermédiaire entre PEMFC et SOFC, ou encore sur le développement de catalyseurs autres que les métaux nobles.

*Electricité* : stockage (batteries : Ni Cd, Li MH, matériaux d'électrodes, électrolytes, encapsulage...), réseaux intelligents, supercapacités...

*Chaleur* : stockage (chaleurs sensible, latente, chimique : matériaux et procédés de sorption), transport à longue distance (> 10 km) : enjeux par exemple de la récupération de la chaleur des centrales thermiques, accent sur le froid solaire (climatisation par Energies Renouvelables !).

Concernant **l'organisation du colloque**, la *première journée* sera centrée sur la politique énergétique. Elle tentera de dégager le matin les enjeux sur l'énergie à l'échelle planétaire (interventions de J. JOUZEL du Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, de F. ROQUES de l'Agence Internationale de l'Energie, et de J.C. HOURCADE du Centre International de Recherche sur l'Environnement et le Développement),

Elle apportera le point de vue de trois industriels (Messieurs F.MUDRY d'Arcelor, A.DOUAUD du Comité des Constructeurs Français Automobiles, et A. MAUGARD du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment).

Madame J. LECOURTIER évoquera ensuite la programmation de l'Agence Nationale de la Recherche dans le domaine de l'énergie. L'illustration de la réponse du CNRS, face aux défis planétaires, aux attentes du monde industriel et aux sollicitations des instances gouvernementales achèvera cette première journée.

La *deuxième journée* sera consacrée à un bilan scientifique global de la phase 2002/2006 dont les derniers projets viennent de s'achever en juillet 2007.

Au cours de la *troisième journée* seront présentées les activités des équipes CNRS qui opèrent actuellement au sein du Programme Energie, dans les projets de l'ANR ou au PCRD.

Nous aurons l'honneur de voir participer à ces journées, Catherine BRECHIGNAC, Présidente du CNRS, qui ouvrira le colloque, et Arnold MIGUS, Directeur Général, qui le clôturera.

Reste que ce colloque ne constitue qu'une étape dans la consolidation de la recherche de la France en énergie et que nous devons réfléchir aux relations à mettre en œuvre avec les autres partenaires institutionnels et industriels. Cela est indispensable pour aller vers une véritable stratégie susceptible d'induire les synergies nécessaires pour renforcer l'efficacité du dispositif de recherche national dans ce domaine, tout en respectant la place de chacun.

Avant de conclure, il m'apparaît indispensable de rendre ici un hommage amical à mes prédécesseurs à la direction du programme, B. Spinner et M. Lallemand, ainsi qu'à leurs collègues E Fabre, JM Most, D Finon et A Kiennemann.

Permettez-moi enfin de souhaiter que ce colloque au Futuroscope soit, comme les précédents, un lieu d'échanges fructueux et de convivialité pour les différents acteurs et participants.

Jean-Bernard Saulnier  
Directeur du Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS  
Janvier 2008



## PROGRAMME

**Mercredi 6 février**

### ENJEUX DE LA POLITIQUE ENERGETIQUE ET DE LA RECHERCHE

9h00	ACCUEIL - INSCRIPTIONS Palais des Congrès - Futuroscope - Amphi 300
9h30	Message de bienvenue de Monsieur le Directeur de l'ENSMA, Jean BRILLAUD
9h40	Message de Madame la Présidente du CNRS, Catherine BRECHIGNAC
<b>Enjeux planétaires - Président de séance : Michel CHAMPION</b>	
10h10	L'urgence climatique et son impact sur le rythme des efforts en matière d'énergie Jean JOUZEL - CNRS/LSCE
10h50	"World Energy Outlook 2007: l'Impact de la Croissance des Géants Asiatiques sur les Perspectives Energétiques Mondiales" - Fabien ROQUES - AIE
11h25	PAUSE
11h55	Question d'économie autour de la prospective énergétique - Jean-Charles HOURCADE - CNRS/CIREC
<b>Les clés de la demande - Président de séance : Jean-Bernard SAULNIER</b>	
12h25	Energie, Ville et Bâtiment - Alain MAUGARD - CSTB
12h55	DEJEUNER
14h10	Energie et Industrie - François MUDRY - ARCELOR
14h40	Energie et Transport - André DOUAUD - CCFA
15h10	La programmation de l'ANR dans le domaine de l'Energie - Jacqueline LECOURTIER - ANR
15h40	PAUSE
<b>L'analyse au CNRS : des enjeux aux objectifs scientifiques : Michel LEBOUCHE</b>	
16h05	Orientations du Programme Interdisciplinaire Energie (PIE) Jean-Bernard SAULNIER, Directeur
16h15	La recherche pour l'accroissement de l'efficacité énergétique - Jean-Pierre ROGNON Président de séance : Jean-Pierre DUMAS
16h50	La recherche pour l'accroissement de l'indépendance énergétique - Sylvain DAVID Président de séance : Patrick CRIQUI
17h25	La recherche pour la maîtrise de l'impact environnemental - Eric FAVRE Présidents de séance : Aurélie DUBREUIL, Jean-Michel MOST
18h00	Discussions et fin des conférences
20h00	DINER DE GALA



## Jeudi 7 février



### AVANCEES SCIENTIFIQUES ET TECHNOLOGIQUES DU PIE

8h15

ACCUEIL ENSMA

#### PIE1 (2002 - 2006) : bilan des projets 2004 - 2007 et synthèse

8h30

La chaîne du carbone - Président de séance : Jean-Michel MOST

HY-TAG

Caractérisation, modélisation, simulation de la combustion de mélanges d'hydrocarbures enrichis en hydrogène pour des applications turbines à gaz - Iskender GOKALP - LCSR - Orléans

PROCAP

Procédés de capture post-combustion du dioxyde de carbone - Georges GREVILLOT - LSGC - Nancy

MINERA-  
LISATION CO2

Séquestration de CO<sub>2</sub> à très long terme par minéralisation solide dans les réservoirs gréseux et silicatés - Dominique BERNARD - ICMCB - Bordeaux

BIOMASTERS

Maîtrise de la structure, des conditions thermiques et de la réactivité pour une sélectivité donnée - Jacques LEDE - LSGC - Nancy - présenté par Monique FERRER - INPL - Nancy

9h30

Production d'électricité, efficacité énergétique - Président de séance : Jean-Pierre ROGNON

COCORAPHA

Développement et validation d'une méthodologie pour modéliser et simuler les transferts thermiques couplés convection- rayonnement- conduction dans l'habitat : établissement d'un modèle physique minimal - Patrick LE QUERE - LIMSIS - Orsay

TGV-  
SICOMAT

Couches minces de silicium déposées à très grande vitesse pour le photovoltaïque dans l'habitat - Pere ROCA I CABARROCAS - LPICM - Palaiseau - présenté par Jean-Paul KLEIDER

SOLAIRE  
ORGANIQUE

Conversion photovoltaïque organique : de la production au traitement de l'énergie - Pierre DESTRUDEL - LGEM - Toulouse

DISTOCLIM

Mise au point et étude d'un frigoporteur diphasique à température positive utilisable en climatisation. Propriétés de transport et stockage - André LALLEMAND - CETHIL - Lyon

FIND

Filières innovantes pour un Nucléaire Durable - Sylvain DAVID - IN2P3 - Orsay

10h40

PAUSE

11h10

Hydrogène, Pile à combustible - Président de séance : Gérald POURCELLY

HYDROLUX

Photo production d'hydrogène par la technologie de l'hydrogénase recombinante - Marc ROUSSET - BIP - Marseille

MAELEVA

Matériaux membranaires pour la production d'hydrogène par électrolyse de la vapeur fournie par un réacteur HTR - Anne JULBE - IEM - Montpellier

HYDRALANE

Stockage réversible de l'hydrogène par les hydroaluminates - Bernard BONNETOT- LMI - Lyon / Annick PERCHERON - ICMPE - Thiais - présenté par Fermin CUEVAS

PLASMAPAC

Elaboration de piles à combustible à membrane échangeuse de protons par voie plasma - Pascal BRAULT - GREMI - Orléans

HYBRIDION

Membranes protoniques conductrices hybrides - Philippe BARBOUX - PMC - Palaiseau

BIOCATALYSE  
PEMFC

Piles à combustible basse température : intégration d'un catalyseur biologique pour réduire la quantité en métal précieux - Régine BASSEGUY - LGC - Toulouse

MICROSOFC

Nouvelle génération d'électrolytes microstructurés et de cathodes pour les piles à combustible à oxyde solide - Michel CASSIR - LECA - Paris

VITAPAC

Vieillessement du cœur de piles à combustible à membrane : causes et mécanismes - François LAPICQUE - LSGC - Nancy

SPECIMOUSSE

Optimisation des transferts dans les unités fonctionnelles d'une pile à combustible - Frédéric TOPIN - IUSTI - Marseille

13h00

DEJEUNER

**Défis et avancées scientifiques sur quelques axes forts - Présidente de séance : Monique LALLEMAND**

14h15	Le stockage de l'hydrogène - Annick PERCHERON, François BEGUIN
14h35	Energétique - Thermique - André LALLEMAND
14h55	Transport de la chaleur et du froid - Nathalie MAZET
15h15	Socio-économie de l'Energie, des Transports et de la ville - Charles RAUX
15h35	Eléments de bilan du PIE1 Monique LALLEMAND, Directrice

**Présentation des projets du PIE2 (2006 -2009)**

16h05 **PAUSE**  
Discussions devant les affiches des PR et PE 2007

16h25	Vecteurs chaleur et électricité : Objectifs des 16 PR 2007 Présidents de séance : Pierre DESTRUEL, André LALLEMAND
ESIMCETI	Etude des Spécificités Intrinsèques d'un Micro Cogénérateur Electro Thermique Intégré - Laurent PREVOND - SATIE - Cachan
MICODO	Plate-formes délocalisées de micro-cogénération domestique multi-machine et multi-énergie - Pascal STOUFFS - LaTEP - Pau
VALOTHERM	Evaluation comparative des technologies de transport d'énergie à longue distance pour la revalorisation de rejets thermiques basse température - Nathalie MAZET - PROMES - Perpignan
MINOSTOC	Intensification de performances par ajout de charges minérales dans les nodules de stockage d'énergie thermique - Xavier PY - PROMES - Perpignan
ULTRASOLID	Mesure non intrusive de fraction solide au sein d'un fluide frigoporteur diphasique - Laurence FOURNAISON - CEMAGREF - Antony
DESURENEIR	Détection et SURveillance de l'Encrassement dans les Echangeurs de chaleur Isolés ou en Réseau - Sylvain LALOT - LME - Valenciennes
EXTRAPOLIS	Mise à l'échelle industrielle des Réacteurs-Echangeurs Multifonctionnels pour l'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés chimiques - Dominique DELLA VALLE - LTI - Nantes
MICROCOND	Intensification et optimisation énergétique des transferts lors de la condensation en micro-canaux par des surfaces nanostructurées et d'autres considérations architecturales - Hasna LOUAHLIA-GUALOUS - FEMTO - Besançon
COCORA COPHA	Couplage Convection Rayonnement Condensation pour l'Habitat - Patrick LE QUERE - LIMSI - Orsay
APIT GEOTHERMIE	Approche pluridisciplinaire pour l'interprétation de tests hydrauliques et de traceur. Application à la géothermie - Mostafa FOURAR - LEMTA - Nancy - présenté par Giovanni RADILLA
CONSOL	Concentrateurs solaires pour le captage et la conversion de l'énergie solaire à haute température - Alain FERRIERE - PROMES - Odeillo
CHETEXT	Le tungstène pour la fusion : comportement de l'Hélium et de l'Hydrogène sous irradiation par le tungstène, études expérimentales et théoriques - Marie-France BARTHE - CERI - Orléans
MAP-PV	Matériaux polymères photoactifs à faible gap pour la conversion photovoltaïque - Lara PERRIN - LMOPS - Le Bourget du Lac
THERMOELEC TRORECUP	Thermoélectricité pour la récupération d'énergie - Antoine MAIGNAN - CRISMAT - Caen
DIMOCODE	Diffusion Internet des Modèles pour la Conception Optimale des Dispositifs Electriques - Frédéric WURTZ - INPG - Grenoble

NANOCAP Développement de composites à base de carbones nanostructurés pour supercondensateurs de haute performance - François BEGUIN - CRMD - Orléans

18h20 Discussions devant les affiches des PR et PE 2007

INSUCON Interrupteur supraconducteur et convertisseurs associés - Guillaume FONTES - LAPLACE - Toulouse

IMADEL Impact du mode d'alimentation sur des Diodes Electro Luminescentes (LED) blanches pour l'éclairage d'intérieur - adaptation aux sources d'énergie décentralisées et durée de vie - Georges ZISSIS - LAPLACE - Toulouse - présenté par Sounil BHOSLE

OPTEOLE Optimisation d'une chaîne de conversion vent - électricité dans le contexte d'un réseau îlien par la prise en compte du caractère stochastique de la vitesse du vent en Guadeloupe - Xavier ROBOAM - LAPLACE - Toulouse - présenté par Duc Hoan TRAN

MACAO Matériaux Carbonés Optoconducteurs : applications aux procédés de dépollution des eaux par voie solaire - Gaël PLANTARD - PROMES - Perpignan

CPV-TE Faisabilité du couplage de systèmes de convertisseurs à cellules photovoltaïques travaillant sous concentration à des éléments thermoélectriques - Alain FOURCARAN - IES - Montpellier

FIPMAB Films de phosphures métalliques pour anode de batteries au lithium : faisabilité et potentialités de phosphures mixtes de métaux de transition - Jean-François PIERSON - LSGC - Nancy

NOCOSUP Nouveaux oxydes de cobalt conducteurs pour supercondensateurs hybrides - Liliane GUERLOU-DOUMERGUES - ICMCB - Bordeaux

ENERGIAL Efficacité Energétique des Procédés Multi-Energie de L'AgroAlimentaire - Lionel BOILLEREAUX - GEPEA - Nantes

OPTI-CAD Optimisation conjointe du cycle et du mélange de travail pour une pompe à chaleur à absorption démixtion - Thierry CACHOT - LSGC - Nancy

MICROCO GENERATION Faisabilité et verrous de la micro-cogénération en France - Michel FEIDT - LEMTA - Nancy - présenté par Pascal STOUFFS

TRIGE-BÂT Cycles thermodynamiques à rendement maximal pour la trigénération dans l'habitat - Sylvain MAURAN - PROMES - Perpignan

PRIME Projet de réseau d'intégration multi-site de l'énergie et de la production - Raphaèle THERY - LGC - Toulouse

BIORHYS Utilisation combinée du rayonnement solaire: valorisation thermique, photovoltaïque et production associée de biomasse - Jérémy PRUVOST - GEPEA - Saint-Nazaire - présenté par Jack LEGRAND

GLYCEVAL Biocarburants de deuxième génération issus de la transformation biologique ou thermochimique du glycérol, sous-produit de la fabrication du biodiesel - Philippe BLANC - LISBP - Toulouse

SYNGAZ POUR TURBINES Identification des besoins de recherche pour l'optimisation de la combustion du syngaz dans les turbines à gaz - Iskender GOKALP - ICARE - Orléans

PHYCAP Procédé hybride de capture du dioxyde de carbone - Eric FAVRE - LSGC - Nancy

CYCLHYSOL Production d'hydrogène par cycles thermochimiques solaires à base d'oxydes mixtes - Stéphane ABANADES - PROMES - Odeillo

IMAGHYNE Nouveaux Intermétalliques ternaires à base de Magnésium pour le stockage de l'Hydrogène - Jean-Louis BOBET - ICMCB - Bordeaux - présenté par Michel LATROCHE - ICMPE - Thiais

SUPLHYME Développement d'assemblages membrane/support plans à gradient radial de porosité adaptés à des cycles de mesures de perméation de l'hydrogène jusqu'à 550°C - Vincent ROUESSAC - IEM - Montpellier

RM2 Recherche de nouveaux matériaux pour des applications en refroidissement magnétique - Vincent HARDY - CRISMAT - Caen

3HeEMIT Utilisation d'un Plasma d'3He Haute Densité pour l'Etude des Modifications Induites dans du Tungstène par des ions He+ de basse énergie (15 - 500 eV) - Anna-Lise THOMANN - GREMI - Orléans

18h55 Conclusion de la journée - Monique LALLEMAND, Jean-Bernard SAULNIER

SOIREE LIBRE



## **Vendredi 8 février**

### **DEPLOIEMENT DES RECHERCHES DU CNRS EN ENERGIE**

8h00	ACCUEIL ENSMA
8h30	Contexte national et international - Hassan PEERHOSSAINI Président de séance : Jean-Michel MOST
<b>Les grands axes du déploiement</b>	
9h00	L'efficacité énergétique : chaleur, bâtiment, hydrogène et pile à combustible Président de séance : Jean-Marie LOISEAUX Intervenants : Etienne WURTZ/Bruno PEUPORTIER, Gérald POURCELLY
9h25	La production d'électricité sans CO <sub>2</sub> : renouvelables, nucléaire Président de séance : Jean-Pierre ROGNON Intervenants : Pierre DESTRUDEL/Abdelilah SLAOUI, Jean-Marie LOISEAUX/Hubert FLOCARD
9h50	La gestion du carbone : fossiles et biomasse, biocarburants, bioénergies, combustion, capture et stockage du CO <sub>2</sub> Président de séance : Gérard GOMA Intervenants : Mireille BRUSCHI, Jean-Michel MOST
10h20	PAUSE 
10h40	Table ronde : Socio-économie de l'énergie, sciences humaines et sociales et environnement Président de séance : Pierre MATARASSO Intervenants : Jean-Marie BOUCHEREAU - ADEME Yvan FAURE-MILLER - Ministère de l'Industrie Patrick CRIQUI - CNRS/LEPII Jean-Marie LOISEAUX - CNRS/LPSC X - CNRS/SHS
11h40	Modes d'actions du PIE2 - Jean-Bernard SAULNIER
11h50	<b>Clôture du Colloque par Monsieur le Directeur Général du CNRS, Arnold MIGUS</b>
12h45	BUFFET
13h25	Bus vers la gare de Poitiers

### Caractérisation, modélisation, simulation de la combustion de mélanges d'hydrocarbures enrichis en hydrogène pour des applications turbines à gaz



Responsable scientifique : Iskender GOKALP

GÖKALP Iskender, Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement, CNRS UPR 3021, 45071 Orléans cedex 2  
BOUKHALFA Abdelkrim ; Complexe de Recherche Interprofessionnel en Aérothermochie, CNRS, Université de Rouen, INSA de Rouen UMR 6614, St Etienne de Rouvray 76801 cedex  
CHAMPION Michel, Laboratoire de Combustion et Détonique, CNRS UPR 9028, ENSMA, Téléport 2, 1 Avenue Clément Ader, BP 40, Futuroscope 86961 cedex  
DUROX Daniel, Laboratoire d'Energétique Moléculaire et Macroscopique, Combustion, CNRS UPR 288, ECP, Grande Voie des Vignes, Chatenay-Malabry, 92295 cedex

Le projet Hy-TAG avait pour objectif d'améliorer les bases de connaissances pour l'utilisation efficace des mélanges d'hydrocarbures et d'hydrogène dans les turbines à gaz pour la co-génération de l'électricité et de la chaleur. L'utilisation des mélanges hydrogénés permettrait de réduire significativement l'effet de serre par les émissions de CO<sub>2</sub> en diminuant l'utilisation des combustibles carbonés. L'addition de l'hydrogène, par exemple au gaz naturel, permettrait de faire fonctionner les turbines à gaz dans des régimes de combustion très pauvres afin de diminuer les émissions des NO<sub>x</sub>. Le projet Hy-TAG a permis d'obtenir des résultats significatifs sur la cinétique chimique, les vitesses de propagation laminaire, la stabilité et la structure des flammes turbulentes des mélanges de méthane, d'hydrogène et d'air en fonction de la richesse et de la température du mélange ainsi que de la pression. Il a permis de proposer des schémas cinétiques détaillés validés pour la combustion de mélanges gazeux contenant du CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Par exemple, un schéma cinétique pour l'oxydation du mélange CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>+Air a été établi et validé. Il comporte 22 espèces et 250 réactions chimiques et a été intégré dans des codes de calculs d'écoulements réactifs comme FLUENT et CFX. En parallèle, les vitesses de propagation laminaire des flammes de mélanges CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>+Air et de CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>+Air ont été déterminées expérimentalement, en fonction de la richesse et de la pression. Les effets du taux d'enrichissement en hydrogène et de la pression ont été mis en évidence expérimentalement et simulés numériquement. Les limites de stabilité des flammes turbulentes de prémélanges de CH<sub>4</sub> et d'air contenant diverses proportions d'hydrogène et de CO<sub>2</sub> ont été déterminées dans une configuration de chambre de combustion où la flamme est stabilisée par swirl et par conséquent est proche des configurations de chambre de combustion de turbines à gaz. Les effets du taux d'enrichissement en hydrogène, de la température du prémélange et de la pression dans la chambre sur les domaines de stabilité ont été déterminés. La structure des flammes turbulentes de prémélanges CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>+Air et de CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>+Air est étudiée en fonction de la pression, de la richesse et du taux d'addition d'hydrogène et de CO<sub>2</sub>. Les diagnostics optiques tels que la tomographie par plan laser, l'imagerie par diffusion Rayleigh induite par laser et par la fluorescence induite par laser, ainsi que la PIV, ont permis d'identifier les effets des divers paramètres, notamment de la pression et de la concentration en hydrogène et en CO<sub>2</sub>. Des paramètres essentiels pour l'analyse de la combustion turbulente prémélangée, tels que la densité de flamme, les corrélations entre les courbures et épaisseurs des flammes, ont été déterminés. Ces résultats expérimentaux détaillés constituent une base de données unique pour la validation des différentes approches en modélisation et simulation numérique de ces mêmes flammes. Dans le cadre du projet, un modèle de combustion turbulente ne faisant pas l'hypothèse de la chimie rapide est développé. De même, la modélisation des écoulements turbulents réactifs prémélangés et partiellement mélangés a aussi été développée et est appliquée à l'étude des flammes turbulentes de mélanges d'hydrogène et d'air impactant une paroi. Le projet a aussi été le point de démarrage de plusieurs autres études permettant d'élargir les recherches aux mélanges contenant du CO<sub>2</sub> comme le biogaz. De nouvelles études consacrées au gaz de synthèse (CO+H<sub>2</sub>) ont également été engagées.



GREVILLOT Georges, VALLIERES Cécile, Laboratoire des Sciences du Génie Chimique CNRS UPR 6811, 1, rue Grandville 54001 NANCY  
GUILARD Roger, BRANDES Stéphane, LIRMES (ex LIMSAG), Institut de Chimie Moléculaire, Université de Bourgogne - UMR CNRS 5260, 21078 DIJON  
BOUALLOU Chakib, Centre Énergétique et Procédés, École des Mines de Paris, 75272 PARIS  
AGRINIER Pierre, Institut de Physique du Globe de PARIS, Université Denis Diderot (Paris VII), PARIS

Les centrales thermiques actuelles et de nombreuses en construction ou à construire encore pour plusieurs années sont de type « classique », c'est-à-dire que la capture de CO<sub>2</sub> ne peut s'effectuer qu'en post combustion. C'est dans cet objectif que l'ACI PROCAP s'est intéressée à la capture du dioxyde de carbone post combustion. Notons que ces recherches peuvent facilement s'étendre à d'autres sources d'émission de CO<sub>2</sub>.

Le programme proposé s'articulait autour de deux procédés de traitement (l'absorption aux amines, incontournable à l'heure actuelle, et l'adsorption sur solides microporeux) avec une forte composante chimique en amont devant permettre la synthèse de nouvelles molécules d'une part pour l'absorption et d'autre part pour l'adsorption. Ceci était complété par un petit volet géochimique sur l'influence de la pureté du CO<sub>2</sub> sur le stockage souterrain et en particulier la possibilité de détecter les fuites par analyse isotopique.

La synthèse de matériaux comporte deux axes : d'une part avec des silices mésostructurées fonctionnalisées, soit dans les pores par copolycondensation en milieu structurant ("synthèse directe") soit dans les pores par greffage (silice de type SAMMS) et d'autre part avec des polymères de coordination. Les différents matériaux synthétisés montrent des capacités de fixation du CO<sub>2</sub> mais qui restent cependant pour le moment en-deçà de celles de matériaux telles que les zéolites

Le lavage aux amines est actuellement le procédé de référence. L'objectif de cette étude est de développer un nouveau solvant chimique et de comparer ses performances avec les solvants de référence à base de MEA et de MDEA. Cinq amines dont trois tétra et une synthétisée au LIMSAG ont été étudiées. Le flux d'absorption du CO<sub>2</sub> ainsi que la capacité d'absorption du solvant ont été mesurés dans une cellule de Lewis à interface gaz-liquide constante pour des solutions aqueuses des amines, à 298, 313 et 333 K. Un mélange original d'amines s'est révélé performant. La simulation d'un captage a été réalisée avec l'outil de simulation de procédés Aspen Plus<sup>TM</sup> pour comparer le solvant sélectionné avec de plus conventionnels. Il a été montré que la baisse de rendement due à la capture est plus faible avec le présent solvant.

En ce qui concerne les procédés d'adsorption, le programme partait de deux idées directrices : mettre en œuvre les nouveaux matériaux adsorbants synthétisés par le partenaire LIMSAG ; étudier les propriétés d'adsorption et surtout de désorption par une voie nouvelle, électrothermique. Un matériau composite polymère adsorbant, permettant d'immobiliser l'adsorbant en poudre, déposé sur une tige en métal a été élaboré et testé pour préparer la venue des nouveaux matériaux en poudre. Le comportement est bon en adsorption et en désorption, mais la capacité est faible. Avec des zéolites, dont les capacités sont plus élevées, la désorption électrothermique a été étudiée en colonne. Il a été montré qu'elle doit s'accompagner d'une purge ou de vide pour régénérer complètement le matériau. Les effets de la température, de la purge et du vide, combinés ou non, ont été explorés en détails et discutés.

Le travail de l'IPGP a consisté à adapter un système de perméation de gaz variés (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) à travers des membranes (PTVMS, PP, PEBA, ADP, Silastic, Teflon) pour mesurer les fractionnements isotopiques associés aux processus de transport. La modélisation permet d'interpréter les résultats, notamment l'effet de la masse. On a mis en évidence des relations simples entre les fractionnements isotopiques induits par le transport des gaz à travers les membranes.

## Séquestration de CO<sub>2</sub> à très long terme par minéralisation solide dans les réservoirs gréseux et silicatés

Responsable scientifique : Dominique BERNARD



BERNARD Dominique, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, ICMCB, UPR 9048, 33608 PESSAC CEDEX

ADLER Pierre, UPMC – Sisyphé, 4 place Jussieu, 75252 PARIS CEDEX 05

GOUZE Philippe, Université de Montpellier 2, Laboratoire de Tectonophysique, 34095 MONTPELLIER

MARTINEZ Isabelle, Equipe Physico-chimie des fluides géologiques, IPGP, 75252 PARIS CEDEX 05

MOUCHE Emmanuel, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ UMR 1572, Centre de Saclay, 91191 GIF-SUR-YVETTE CEDEX

RENARD François, Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique, 38041 GRENOBLE

SCHOTT Jacques, Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie, 31500 TOULOUSE

Le projet "Séquestration de CO<sub>2</sub> à très long terme par minéralisation solide dans les réservoirs gréseux et silicatés" traite des évolutions du réservoir pendant la phase de séquestration minérale en vue d'estimer son efficacité. Les équipes partenaires ont proposé une approche fondamentale pluridisciplinaire prenant en compte les mécanismes de déplacement et de fixation du CO<sub>2</sub> à toutes les échelles (de l'atome au lieu de stockage dans son ensemble) et couplant expérimentations en laboratoire et simulations numériques.

Quatre échelles spatiales ont été considérées : Nanométrique (Interface solution-cristal), micrométrique (Echelle du pore), millimétrique (Echelle de la carotte), et métrique (Hétérogénéités).

À l'interface solution-cristal, les paramètres cinétiques et thermodynamiques ont été déterminés pour différents minéraux en présence de CO<sub>2</sub>, à des pressions et températures pertinentes pour la séquestration géologique. L'albite, la sidérite et la sidérite ont été étudiées et les données obtenues jusqu'à 200°C complètent et précisent les données de la littérature. Il faut noter que la qualité des modélisations de la séquestration minérale du gaz carbonique et donc l'étude rigoureuse de sa faisabilité est fortement limitée par la disponibilité et la précision des valeurs de ces paramètres. Une des originalités de ce projet était d'initier la prise en compte des effets liés à la présence de bactéries dans les réservoirs. Après des séries d'expériences sur carottes et sur des minéraux purs qui ont fourni une référence abiotique, la sensibilité de la souche uréolytique de référence, *Bacillus pasteurii*, aux conditions de température, salinité et composition du milieu réactionnel et de la phase gazeuse associée a été estimée. Les données ont été interprétées par une modélisation numérique qui a permis une meilleure compréhension des processus physico-chimiques mis en jeu et a fourni un outil prédictif pour les études ultérieures.

A l'échelle du pore, une approche unifiée de maillage par tétraèdres a été implémentée. Son utilisation pour la modélisation à l'échelle du pore est en cours. La mesure des surfaces d'échange entre phases par microtomographie aux rayons X (synchrotron et micro foyer) a été testée. Malgré des difficultés expérimentales importantes aux fortes résolutions, des solutions sont envisagées pour traiter des milieux poreux représentatifs des aquifères pour lesquels de telles résolutions sont nécessaires.

À l'échelle de la carotte, de nombreuses expériences de percolation réactive ont été faites dans des conditions de pression et température simulant expérimentalement ce qui se produit à différentes distances du puits d'injection. Les résultats mettent en évidence l'existence de différentes étapes spatio-temporelles de dissolution. L'étude de la compaction d'un grès sous condition de contraintes triaxiales dans lequel un fluide saturé en CO<sub>2</sub> est injecté a montré que la présence de CO<sub>2</sub> entraîne une dissolution du ciment de carbonate de calcium situé entre les grains de quartz constitutifs de la roche sans variations importantes des propriétés mécaniques du réservoir.

A l'échelle métrique, la simulation numérique de la répartition du CO<sub>2</sub> dans un aquifère salin a été étudiée pour différents paramètres comme les perméabilités relatives ou la perméabilité intrinsèque moyenne du milieu poreux a été évalué pour des milieux homogènes ou hétérogènes.

Ce rapport montre clairement que des résultats ont été obtenus, mais surtout qu'une dynamique a été lancée. Des procédures innovantes ont été testées, des équipements performants ont été complétés, des collaborations nouvelles ont été initiées, des chercheurs ont été formés, des publications ont été faites. Par ailleurs, le fait d'avoir obtenu un financement ANR lors des appels à projets CO<sub>2</sub> en 2005 (Carbonatation ; LMTG, IPGP, ICMCB, LGIT, TPHY, CERMES, ARMINES, IFP, TOTAL, GdF, Schlumberger) et en 2006 (Hétérogénéités CO<sub>2</sub> ; BRGM, ICMCB, IFP, LSCE, Schlumberger) est en partie dû à l'aspect fédérateur de cette ACI.

15 publications, 17 communications, 5 thèses (2 soutenues)

## Maîtrise de la structure, des conditions thermiques et de la réactivité pour une sélectivité donnée

Responsable scientifique : Jacques LEDE



LEDE Jacques, LSGC (UPR 6811), ENSIC, 1, rue Grandville, BP 20451 - 54001 NANCY Cedex  
BOUDET Alain, SCSV (UMR UPS/CNRS 5546), Pôle de biotechnologie végétale, 31326 CASTANET  
SALVADOR Sylvain, RAPSODIE ex-LG PSD (UMR 2392), EC Mines d'Albi, Campus Jarlard, 81013 ALBI  
KIENNEMANN Alain, LMSPC (UMR7515) Université Louis Pasteur Strasbourg 1, 67087 STRASBOURG  
WEBER Jean-Victor, LCME ex-LCA (EA 3471), Université de Metz, 57500 SAINT AVOLD

La biomasse est une source d'énergie renouvelable ne conduisant à aucune accumulation de gaz à effet de serre. Elle peut être transformée thermiquement dans diverses filières de pyrolyse-gazéification avec plusieurs objectifs possibles : bio-huiles, énergie, biocarburants,  $H_2$ ,... L'optimisation de ces filières se heurte à un certain nombre de verrous, notamment au niveau du réacteur de thermoconversion. La littérature montre que son optimisation repose notamment sur des lois de décomposition de la biomasse établies dans des conditions de laboratoire très différentes de celles existant dans le réacteur réel. En outre, ces lois ne concernent généralement qu'une biomasse donnée. Or, les biomasses disponibles peuvent être très différentes les unes des autres.

L'objectif de ce projet était de permettre, par une démarche systématique, de prédire le comportement thermique de biomasses réelles à partir de ceux de ses principaux éléments constitutifs. Une première originalité était que chaque partenaire travaille sur les mêmes types d'échantillons (Toulouse). Une seconde était d'étudier les processus primaires de pyrolyse dans des dispositifs très différents permettant de couvrir toutes les conditions de la pyrolyse lente à la pyrolyse rapide. Un accent particulier devait être mis sur le rôle des phases minérales. La démarche reposait sur plusieurs étapes incluant : pyrolyse de biomasses modèles (cellulose, lignine, hémicellulose) ; pyrolyse de biomasses reconstituées (mélange de biomasses modèles) ; pyrolyse de biomasses réelles ; lois prédictives et comparaison avec l'expérience ; effets catalytiques ; interprétation et conséquences.

Du fait de contraintes pratiques dues à l'appareillage (RPE\*), Albi n'a pu opérer qu'à basse température ( $400^\circ$ ), sur des biomasses souvent différentes de celles des autres partenaires et en suivant essentiellement les concentrations de CO et  $CO_2$ . St Avold, Strasbourg et Nancy ont pu travailler sur les mêmes biomasses modèles, bouleau et paille (Toulouse) mais les comparaisons des résultats ont dû s'adapter au fait que les dispositifs utilisés (ATG\* et FI\*) ne fournissent pas les mêmes types de renseignements. Les catalyseurs étudiés par ces 3 équipes ont été essentiellement :  $K^+$ ,  $Zn^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ni^{++}$ .

Principaux résultats communs :

- ▶ Les comportements pyrolytiques des biomasses modèles sont très différents entre elles. Ils dépendent en outre de leurs modes de préparation et du type de catalyseur imprégné.
- ▶ Les lois prévisionnelles (sur base linéaire) sont bien vérifiées en pyrolyse lente.
- ▶ Seule une modélisation préalable incluant chimie et transferts permet d'aboutir à un bon accord en pyrolyse rapide sur échantillons épais.
- ▶ Dans tous les cas, ces lois sont d'autant mieux vérifiées que les échantillons sont pauvres en minéraux.
- ▶ Un schéma cinétique a pu être proposé en ATG.
- ▶ Les fractions de charbon, huiles et gaz dépendent fortement du mode de chauffage (lent-rapide). La présence de catalyseurs modifie sensiblement leurs fractions (notamment d'huiles), les concentrations en  $H_2$  ainsi que la nature du charbon.

En dehors des retombées fondamentales, ces résultats sont précieux pour le choix du réacteur optimal, dans le cadre d'une application donnée. Les lois prévisionnelles peuvent aussi être utilisées pour un meilleur contrôle de ce dernier en cas d'alimentation par des biomasses de natures différentes.

\* ATG : Analyse Thermogravimétrique

FI : Four à image

RFE : Réacteur à Flux Entraîné

# Développement et validation d'une méthodologie pour modéliser et simuler les transferts thermiques couplés convection- rayonnement- conduction dans l'habitat : établissement d'un modèle physique minimal



*Responsable scientifique : Patrick LE QUERE*

LE QUERE Patrick, XIN Shihe, PERROTIN Christophe, LIMSI, UPR 3251, BP133, 91403 Orsay  
PENOT François, LEMONNIER Denis, Laboratoire d'Etudes Thermiques, LET-ENSMA, Avenue Clément  
ADER, BP 4010986, 86891, Futuroscope cedex  
SOUFIANI Anouar, IACONA Estelle, BÉNET Arnaud, EM2C, UPR 288, Ecole Centrale Paris, 92295 Chatenay Malabry  
LAURIAT Guy, JOLY Cécile, LETEM, Bat. Lavoisier, Université de Marne-la-Vallée, 5, Bd Descartes, 77454, Champs-  
sur-Marne  
JOUBERT Patrice, LEPTAB, Univ. La Rochelle, Pôle Sciences et Technologie, Av. Michel Crépeau, 17042, La Rochelle

Le projet COCORAPHA avait pour objectif le développement et la validation d'une méthodologie pour modéliser et simuler les transferts thermiques couplés convection-rayonnement-conduction dans l'habitat. Un objectif général était de développer une plateforme logicielle permettant de coupler différents codes de résolution numérique des écoulements de convection naturelle et mixte ainsi que différents modèles de rayonnement, et d'utiliser cette plateforme pour tester les hypothèses minimales à prendre en compte pour modéliser les transferts radiatifs, ou en autres termes de déterminer le modèle physique minimal pertinent pour cette finalité applicative. La question essentielle étant de savoir si la présence de vapeur d'eau et de traces de CO<sub>2</sub> devait être prises en compte dans les applications type habitat, caractérisées par de grandes dimensions géométriques et des faibles écarts de température. Cette validation supposait la disponibilité de données expérimentales, obtenues dans des configurations géométriques représentatives des finalités applicatives. Un objectif particulier était de comprendre et d'expliquer l'origine d'une différence alors inexplicée, entre la valeur de la stratification mesurée expérimentalement et celle prédite par des simulations numériques.

En ce qui concerne la modélisation des transferts radiatifs, nous avons développé 3 modélisations différentes des transferts radiatifs. Une modélisation du rayonnement de paroi, caractérisé par des facteurs de forme (LETEM, LIMSI), une modélisation de type gaz gris participant homogène ou un mélange de gaz (LET, LIMSI), ou encore une modélisation de type gaz participant, avec prise de compte des spectres réels d'adsorption et d'émission (EM2C). Ces modèles couplés ont été développés dans un environnement logiciel de type CORBA. Ce type de couplage, qui permet d'éviter la fusion des codes source, est donc un pas dans la modularité recherchée, et permet d'exécuter l'ensemble du modèle sur des architectures hétérogènes, architecture vectorielle pour les codes de mécanique des fluides et architecture scalaire parallèle pour les codes rayonnement. La mise en œuvre de ce couplage a été réalisée par G. Grasseau, avec le soutien de l'IDRIS, dans le cadre du projet européen DEISA.

Dans le but de résoudre la question de la valeur de la stratification, nous avons mis en place une démarche coordonnée, permettant de traiter cette question de manière structurée, en augmentant progressivement la complexité de la configuration et les ingrédients physiques ou géométriques en prendre en compte. Après nous être assurés que les résultats des simulations bidimensionnelles ne permettaient pas d'apporter de réponse satisfaisante, même en imposant des données de Dirichlet sur les parois horizontales provenant de mesures expérimentales, nous nous sommes résolus à effectuer des simulations tridimensionnelles qui ont nécessité des ressources importantes. Rappelons que les configurations abordées correspondent à des nombres de Rayleigh dans la gamme 10<sup>9</sup> -10<sup>10</sup> qui nécessitent des résolutions spatiales importantes (quelques millions de points de maillage) pour être quantitativement corrects. A nouveau nous avons augmenté progressivement la complexité, avec l'imposition de conditions adiabatiques dans un premier temps, puis l'imposition de conditions de type Dirichlet mesurées expérimentalement. La dernière étape a consisté à montrer que ces conditions de Dirichlet provenaient du couplage avec le rayonnement, ce qui est bien la cas. Tous ces ingrédients nous permettent actuellement de retrouver la valeur de la stratification qui a été mesurée expérimentalement dans des expériences bien maîtrisées (Mergui et Penot, Salat et Penot), dans un ratio 2 avec celles observées dans les simulations 2D (0.5 contre 1). La conclusion de cette démarche est que le couplage radiatif intervient de manière intrinsèque sur la répartition pariétale et doit donc être doublement pris en compte, tant pour sa participation aux transferts que pour son effet indirect sur la structuration macroscopique de l'écoulement. Nous poursuivons actuellement l'étude des effets de la prise en compte du milieu participatif ainsi que les questions liées à la prise en compte de l'effet du CO<sub>2</sub> ou le la vapeur d'eau, pour lesquels des observations expérimentales ont été réalisées.

## Couches minces de silicium déposées à très grande vitesse pour le photovoltaïque dans l'habitat

Responsable scientifique : Pere ROCA I CABARROCAS



ROCA i CABARROCAS Pere, BULKIN Pavel, DAINEKA Dmitri, DAO Thien Hai, Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces, UMR 7647, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau.  
GUEUNIER-FARRET Marie Estelle, KLEIDER Jean-Paul, LONGEAUD Christophe, Laboratoire de Génie Électrique de Paris, UMR 8507, 91192 GIF-SUR-YVETTE  
VIGNOLI Stéphane, MEAUDRE Mireille, MEAUDRE Robert, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures, UMR 5586, Université Claude Bernard Lyon I, 69622 Villeurbanne

Avec la forte croissance du marché photovoltaïque, le prix du silicium s'envole et les couches minces de silicium sont plus que jamais à l'ordre du jour. Dans le cadre du projet TGVSIOMAT, nous avons produit des couches minces de silicium amorphe (a-Si:H) à 5 nm/s et nous avons caractérisé leurs propriétés optiques et de transport à l'aide de nombreuses techniques complémentaires de caractérisation.

Un des résultats marquants est la bonne qualité électronique des couches d'épaisseur supérieure à 0,5  $\mu\text{m}$ . Ces échantillons présentent en effet des propriétés électroniques tout à fait comparables à celles obtenues pour des couches de a-Si:H déposées de façon classique par PECVD à des vitesses beaucoup plus faibles ( $\sim 1$  Å/s). Néanmoins, dès que l'épaisseur des couches est réduite à des valeurs typiques de celle de la couche intrinsèque de cellules photovoltaïques ( $\sim 0.3$   $\mu\text{m}$ ), une dégradation des propriétés électroniques a été observée. Par exemple, la longueur de diffusion des trous est inférieure à 150 nm pour les échantillons d'épaisseur inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$  alors que des valeurs autour de 180 nm ont été obtenues pour des couches plus épaisses.

Cela nous a permis de conclure que c'est la densité de défauts des couches minces qui limite le rendement des cellules à environ 5%. Pendant la troisième année, nous avons recherché les raisons pour la moindre qualité des couches minces, et identifié la température du substrat comme le principal paramètre. En effet, une étude approfondie des conditions de dépôt a montré que, malgré une température de consigne de 300 °C, la température de substrat restait inférieure à 185°C due à un mauvais couplage thermique entre la chaufferette et le substrat. En améliorant le contact thermique par collage de l'échantillon au porte-substrat, nous avons pu améliorer la qualité du matériau même pour des couches minces. Ceci nous a conduit à développer un nouveau réacteur de dépôt.

D'autre part, nous avons aussi abordé l'étude du dépôt de silicium microcristallin ( $\mu\text{c-Si}$ ), le matériau de base dans les cellules tandem de type PIN/PIN, où la cellule avant est à base de a-Si:H et la cellule arrière en  $\mu\text{c-Si}$ , ce qui permet d'élargir la gamme spectrale du convertisseur photovoltaïque. Pendant cette période, nous avons étudié les effets de la polarisation du substrat, de sa température et de la pression de dépôt. Nous avons pu produire des couches minces de  $\mu\text{c-Si}$  avec une fraction cristalline de  $\sim 60\%$ , à des vitesses de dépôt de 2-3 nm/s, et dont les propriétés semblent tout à fait adaptées aux cellules tandem.

Au terme de ce projet, même si les objectifs en termes de rendement des cellules n'ont pas été atteints, nous avons identifié ce qui limite le rendement des cellules amorphes, et nous avons démontré la faisabilité du dépôt de  $\mu\text{c-Si}$  à grande vitesse. Ces résultats sont à la base du projet ATOS financé par l'ANR et des améliorations du réacteur de dépôt micro-ondes. La compréhension obtenue dans les procédés de dépôt de couches minces de silicium par plasma micro-ondes ont eu pour résultat le dépôt de sept brevets en collaboration avec la société Dow Corning, et devrait se concrétiser par la réalisation d'une ligne pilote de modules en couches minces avec la société TOTAL.

## Conversion photovoltaïque organique : de la production au traitement de l'énergie



*Responsable scientifique : Pierre DESTRUEL*

DESTRUEL Pierre, LAPLACE, Université Paul Sabatier, 31062 TOULOUSE CEDEX  
NIERENGARTEN Jean François, Laboratoire de Chimie de Coordination, 31077 TOULOUSE CEDEX 4  
BOCK Harald, GRELET Eric, Centre de Recherches Paul Pascal, Av Albert Schweitzer, 33600 PESSAC  
ALONSO Corinne, ESTIBALS Bruno, LAAS-CNRS, 7, av du Colonel Roche, 31077 TOULOUSE CEDEX 4

La faible efficacité du transfert de charge au sein de molécules hybrides combinant fullerène et système pi-conjugué limite fortement la performance des dispositifs photovoltaïques préparés à partir de ces matériaux. L'équipe du LCC a montré qu'en augmentant le caractère donneur du système conjugué, le transfert de charge devient le processus de désactivation majoritaire. L'optimisation de ce paramètre ouvre de nouvelles perspectives pour l'obtention de dispositifs performant.

Le LAAS-CNRS a effectué des études et procédé à la réalisation d'inductances intégrées de faibles valeurs sur substrat verre. Une étude théorique et analytique sur l'influence de la forme de la bobine ainsi que sur le comportement fréquentiel de l'inductance et de la résistance a montré que la géométrie de la bobine influençait sur ses performances inductives et résistives. La réalisation d'inductances sur substrat verre a ensuite été présentée. Cette phase du projet s'est basée sur une expérience de deux ans acquise par le LAAS-CNRS sur l'utilisation de nouvelles résines épaisses, permettant un bon moulage de l'inductance ainsi qu'une mise au point d'une méthode de dépôt et de croissance de cuivre, afin de réaliser les conducteurs les plus réguliers et les moins rugueux possibles.

Le CRPP a développé des phthalocyanines colonnaires de type p à absorption élevée, il est en train d'optimiser leurs propriétés électroniques (niveau HOMO, mobilité de trous) en incorporant des atomes de métaux de transition dans le système aromatique. Le développement des décacyclènes colonnaires comme deuxième système à large cœur aromatique est commencé. La synthèse des triphénylènes colonnaires connus pour leurs bonnes propriétés de transport de charges est achevée. Le CRPP vient de découvrir une méthode de mono- ou difonctionnalisation sélective des thioéthers de triphénylène qui permet de synthétiser des dérivés polymérisables de ces matériaux connus pour leur excellent transport de charges.

Sur les matériaux de type n, après avoir développé des pérylènes et pyrènes comme premiers colonnaires de ce type, les travaux cherchent à baisser encore le LUMO et à augmenter la taille du système aromatique en développant des péropyrènes et benzopyrènes colonnaires. Il a été très récemment obtenu les premiers matériaux colonnaires (des esters aliphatiques modifiés d'oligoacides carboxyliques aromatiques condensés) qui ont des niveaux électroniques LUMO très bas.

Le Laboratoire Laplace a mis en place des dispositifs de caractérisation avancée qui permettent de déterminer les mobilités des porteurs électriques (Temps de vol), la longueur de diffusion des excitons et la position des niveaux énergétiques des LUMO et HOMO des matériaux utilisés.

Le LAAS-CNRS a effectué des études et procédé à la réalisation d'inductances intégrées de faibles valeurs sur substrat verre. Une étude théorique et analytique sur l'influence de la forme de la bobine ainsi que sur le comportement fréquentiel de l'inductance et de la résistance a montré que la géométrie de la bobine influençait sur ses performances inductives et résistives. La réalisation d'inductances sur substrat verre a ensuite été présentée. Cette phase du projet s'est basée sur une expérience de deux ans acquise par le LAAS-CNRS sur l'utilisation de nouvelles résines épaisses, permettant un bon moulage de l'inductance ainsi qu'une mise au point d'une méthode de dépôt et de croissance de cuivre, afin de réaliser les conducteurs les plus réguliers et les moins rugueux possibles.

## Mise au point et étude d'un frigoporteur diphasique à température positive utilisable en climatisation. Propriétés de transport et stockage

Responsable scientifique : André LALLEMAND



LALLEMAND André, HABERSCHILL Philippe, Centre de Thermique de Lyon (CETHIL), UMR 5008, INSA, Bâtiment Sadi Carnot, 69621 VILLEURBANNE cedex

DUMAS Jean-Pierre, Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP), UPPA, 64013 PAU

MERCIER Pierre, Laboratoire échangeurs thermiques (LETH), CEA/GREThE, 38054 GRENOBLE cedex

ROYON Laurent, Laboratoire des Matériaux et Systèmes complexes (MSC, ex LBHP), UMR 7057, Université Paris VII, 75005 PARIS cedex

La plupart des réseaux actuels de climatisation utilisent de l'eau (dite glacée) comme frigoporteur. Depuis quelques années sont apparus dans le domaine du froid négatif des fluides frigoporteurs diphasiques (FFD). Mais il n'existe actuellement aucun frigoporteur diphasique (particules à changement de phase solide-liquide en suspension dans un liquide) adapté à la distribution de froid positif (5 à 10 °C). L'objectif du projet était de rechercher, de mettre au point et de déterminer les propriétés thermophysiques et de transport d'un FFD, compatible avec cet objectif, et formé d'eau et de particules de gel organique contenant un matériau à changement de phase.

Après trois années d'étude, il est possible de considérer que les objectifs fixés sont atteints, au moins partiellement. Les points positifs à souligner sont les suivants :

- ▀ un matériau à changement de phase a été sélectionné : le NORPAR 15<sup>®</sup> (mélange de cinq paraffines, dont deux majoritaires) qui est d'un coût abordable et dont les caractéristiques thermophysiques sont compatibles avec le but fixé (température de changement de phase, enthalpie, capacité et diffusivité thermiques) ;
- ▀ un gel organique nécessaire au confinement de la paraffine a été trouvé. Il s'agit d'un polymère tri-block qui peut emmagasiner jusqu'à 75 % de paraffine sans qu'il y ait apparition de phénomène d'exsudation. Ce polymère peut être conçu en bas, moyen ou haut poids moléculaire ;
- ▀ deux techniques de fabrication sont possibles : par broyage d'un bloc de polymère chargé en paraffine, par injection dans un bain pour la formation de billes calibrées. C'est cette dernière technique qui devrait être industrialisée ;
- ▀ l'étude hydraulique du coulis de paraffine stabilisée (CPS) a mis en évidence une possibilité de pompage dans des pompes centrifuges ordinaires, mais avec une préférence pour des pompes vortex ou à rotor hélicoïdal ; les pertes de charge sont de même niveau que celles enregistrées pour l'eau à débits volumiques identiques ;
- ▀ les résultats des premières études thermiques réalisées confirment ceux qui avaient été obtenus sur un coulis de glace stabilisée, à savoir une multiplication par un facteur 2 à 4 du coefficient de transfert convectif entre plaques planes par rapport au cas de l'eau pure ;
- ▀ enfin, la méthode de détermination de l'état du CPS par spectrométrie IR apparaît comme étant prometteuse pour une mesure en ligne.

Les points négatifs sont :

- ▀ une chaleur latente sensiblement plus faible que pour une paraffine pure et un étalement de la zone de changement de phase avec une surfusion de l'ordre de quelques kelvins (5 à 6 K) ;
- ▀ la nécessité d'utiliser un gel à haut poids moléculaire, ce qui rend plus délicate la fabrication de billes du fait d'une température et d'une pression de travail nettement plus élevées et hors de portée du laboratoire. La fabrication industrielle est cependant envisageable ;
- ▀ la nécessité d'ajouter un surfactant au coulis pour éviter toute agrégation. Cet inconvénient n'est cependant pas majeur compte tenu des très faibles quantités de surfactant à ajouter.

Actuellement, on peut considérer le produit comme potentiellement intéressant puisque, selon la modélisation d'un système de climatisation d'un immeuble, on peut en attendre une économie d'énergie de l'ordre de 15 % par rapport à une climatisation par réseau d'eau glacée. Il convient cependant de poursuivre l'étude, de préférence avec un support industriel, afin de pouvoir réaliser des particules sphériques calibrées d'une part, de confirmer les résultats de l'étude thermique d'autre part, en particulier avec d'autres configurations d'échangeurs et des teneurs en particules plus importantes.

L'étude de la mise en œuvre de la méthode de détermination en ligne de l'état physique et du contenu énergétique du CSP par spectrométrie IR devra être poursuivie compte tenu de l'importance de cette détermination.



DAVID Sylvain, Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, 15 rue Clemenceau, 91406 ORSAY CEDEX  
MEPLAN Olivier, UJF, Lab. de Physique Subatomique Cosmologie, 38026 GRENOBLE  
FALLOT Muriel, Ecole des Mines de Nantes, Laboratoire de Physique Subatomique et des Technologies associées, 44307 NANTES CEDEX 3

L'objectif général du projet FIND était l'étude de divers systèmes et scénarios pour le futur du nucléaire, mettant en jeu divers types de technologie de réacteur, comme les réacteurs de génération 4 ou les incinérateurs de déchets. Une étude complète de scénario repose sur :

- ▀ Une étude précise de la neutronique des systèmes envisagés.
- ▀ Une étude du scénario en lui-même, permettant de quantifier divers paramètres pour un parc global de réacteurs comme la production de déchets, les inventaires de matière fissile, etc... Nous avons insisté sur la nécessité d'étudier en détail les phases de transition entre deux technologies.

Pour mener à bien nos études nous avons mené

- ▀ Une réflexion sur les scénarios à étudier, sur les hypothèses de départ et les critères de comparaison.
- ▀ Le développement d'un code complet de simulation de la neutronique des réacteurs innovants (évolution du combustible, paramètres de sûreté, ...).
- ▀ Le développement d'un code de scénario.

A l'issue de trois années de travail sur les systèmes et scénarios, nous sommes arrivés à construire un code complet de simulation de réacteur innovant, validé, convivial et portable, qui offre un outil original de simulation, basé sur la méthode Monte Carlo, considérée comme offrant des résultats de référence pour le calcul de réacteurs nucléaires. MURE reste un code qui s'enrichit de jours en jours ; une partie de l'équipe travaille actuellement à ajouter un module de couplage entre calcul neutronique et thermo-hydraulique, afin de mener des études de sûreté complètes, les plus détaillées possible.

Compte tenu des grandes incertitudes qui pèsent sur le futur du nucléaire (niveau de la demande, réserves en uranium, ...) la gamme des scénarios étudiés se veut large et ouverte, afin de mener une exploration la plus exhaustive possible des diverses stratégies que l'on peut mener dans le futur. Nous avons construit un premier code de scénario (OSCAR), destiné à des études préliminaires de scénarios. Les scénarios explorés concernent l'utilisation des réacteurs à haut taux de conversion, fonctionnant notamment sur le cycle du thorium, permettant de réduire la consommation des ressources naturelles, tout en gardant une technologie à eau bien maîtrisée. D'autres scénarios plus innovants sont à l'étude, comme l'utilisation de réacteurs à neutrons rapides destinés à l'incinération du plutonium et des actinides mineurs. Les perspectives de ces études de scénarios à moyen terme résident dans le couplage de MURE et d'un code de scénario plus détaillé déjà existant au CEA (COSI).

L'analyse elle-même des scénarios peut s'avérer complexe, tant le nombre de critères de comparaison peut être élevé et utilisé de façon totalement différente d'un groupe d'étude à l'autre. Une réflexion globale est menée dans le cadre du GAT6-nucléaire du PIE2 sur cette question essentielle, qui mêle de nombreux aspects : physique, technologique, économique, sociétal, politique, ...

## Photo production d'hydrogène par la technologie de l'hydrogénase recombinante



Responsable scientifique : Marc ROUSSET

ROUSSET Marc, CNRS, UPR9036 Bioénergétique et Ingénierie de Protéines, 31 Chemin Joseph Aiguier, 13402 MARSEILLE CEDEX 20

COURNAC Laurent, CEA, UMR6191 Laboratoire d'Ecophysiologie de la Photosynthèse, DSV/DEVM Bat 161, CEA Cadarache, 13108 SAINT PAUL LEZ DURANCE CEDEX

GUIGLIARELLI Bruno, UPR9036 Bioénergétique et Ingénierie de Protéines, 31 Chemin Joseph Aiguier, 13402 MARSEILLE CEDEX 20

VOLBEDA Anne, CEA, UMR5075 Laboratoire de Cristallographie et Cristallogenèse des Protéines, IBS J.P. Ebel, 41 av. Jules Horowitz, 38027 GRENOBLE CEDEX 1

Dans le domaine de la production biologique d'hydrogène, le transfert direct (sans passer par une phase de stockage intermédiaire) des électrons produits par la photolyse de l'eau vers l'hydrogénase des organismes photosynthétiques ne pourra efficacement se faire que lorsqu'il sera possible de rendre les hydrogénases des organismes photosynthétiques insensibles à l'inhibition par l'oxygène ; oxygène qui est lui-même produit au cours de la photosynthèse. L'intérêt de ces systèmes réside dans le fait que la source d'énergie, la lumière, et la source d'électrons, l'eau, sont des ressources inépuisables sur notre planète. L'objectif de ce projet est de comprendre les bases moléculaires de la sensibilité à l'oxygène de l'hydrogénase à [NiFe]. À l'extrémité du canal hydrophobe, à proximité du site actif, deux résidus hydrophobes, habituellement une valine et une leucine qui sont conservés dans les hydrogénases sensibles à l'oxygène, sont remplacés par une isoleucine et une phénylalanine dans les hydrogénases senseurs tolérantes à l'oxygène. Ainsi, dans une première approximation, l'augmentation de l'encombrement des résidus occupant ces deux positions peut réduire le diamètre du canal à cet endroit, empêchant de ce fait un accès efficace de l'oxygène au site actif.

Nous avons exploré l'effet sur la tolérance au dioxygène des mutations aux positions occupées par la Val74 et la Leu122, les deux résidus hydrophobes mentionnés ci-dessus, dans l'hydrogénase à [NiFe] de *Desulfovibrio fructosovorans*. Cette enzyme est utilisée comme modèle parce qu'un système génétique a été développé dans cet organisme rendant possible la production de grandes quantités d'hydrogénase recombinantes. De façon surprenante, les substitutions de la valine avec l'isoleucine à la position 74 et la leucine avec de la phénylalanine à la position 122 n'ont pas amélioré la tolérance de dioxygène, alors que les propriétés catalytiques de l'enzyme en condition anoxique étaient préservées. Nous avons alors supposé que l'encombrement des résidus d'acide aminé à ces positions n'était pas le seul paramètre important, et que l'orientation ou la nature chimique de la chaîne latérale était probablement un élément crucial. Notre choix a été alors orienté vers la méthionine parce que cet acide aminé est d'une part potentiellement assez encombrant pour altérer la diffusion de l'oxygène, mais possède également la propriété intéressante de protéger de nombreuses protéines contre les dommages oxydatifs. Nous avons donc construit le mutant V74M/L122M (mutant MM), et l'impact de ces mutations sur la tolérance de l'oxygène a été évalué. En anoxie, l'activité spécifique du mutant MM (320 U) est comparable à celle de l'hydrogénase native (500 U). Les mesures d'activités en présence d'oxygène réalisées en conditions d'échange et en électrochimie prouvent que la mutation confère deux propriétés intéressantes: i) la capacité de maintenir l'activité en présence d'O<sub>2</sub> et ii) la capacité de récupérer l'activité jusqu'à une sorte d'état d'équilibre, sans besoin de réactivation prolongée en condition réductrice. Cette mutation originale a été protégée par une demande de brevet le 3 Août 2007 par le CEA auprès de l'OEB : «[NiFe]-hydrogenases having an improved resistance to dioxygen, process for obtaining them and their applications», sous le numéro 07 290 973.2.

# Matériaux membranaires pour la production d'hydrogène par électrolyse de la vapeur fournie par un réacteur HTR

Responsable scientifique : Anne JULBE



JULBE Anne, AYRAL André, SALA Béatrice (AREVA NP), LACROIX Olivier (AREVA NP), WILLEMEN Stéphanie (AREVA NP), Institut Européen des Membranes, UMR 5635 CNRS-ENCSM-UMII, Université Montpellier II, Place Eugène Bataillon, 34095 MONTPELLIER cedex 05.

TAKENOUTI Hisasi, KEDDAM Michel, DESLOUIS Claude, Laboratoire des Interfaces et des Systèmes Electrochimiques, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 PARIS Cedex 05.

GRENIER Jean-Claude, Institut de Chimie de la Matière Condensée, 87 Av. du Dr. Schweitzer, 33608 PESSAC-Cedex.

Ce projet ambitieux et pluridisciplinaire visait la réalisation et l'évaluation d'une cellule d'électrolyse fonctionnant dans la gamme 400-800°C, c'est à dire le développement et la mise en oeuvre :

i) d'un électrolyte à conduction protonique présentant une conductivité élevée et une bonne stabilité dans les conditions de fonctionnement sélectionnées, et

ii) d'électrodes poreuses favorisant la dissociation de l'eau et une bonne diffusion des espèces gazeuses, en particulier au niveau de l'anode, pour réduire les surtensions.

Ce projet a bénéficié du soutien technique et financier d'Areva NP, ainsi que des compétences de deux autres équipes de recherche : P. Goeuriot (ENSM -St Etienne) et P. Colombari (LADIR-Thiais). Par contre l'équipe de J.C. Grenier (ICMCB) a quitté le projet au cours de la première année. Les compétences complémentaires (chimie des matériaux, membranes et électrochimie) des deux partenaires CNRS restants (IEM, LISE) ont été efficacement renforcées par l'appui d'Areva NP pour la conception, la mise en oeuvre et la modélisation de l'électrolyseur. L'expertise du LADIR et de l'ENSM, respectivement pour la caractérisation spectroscopique des conducteurs protoniques et pour le frittage, a également contribué à mener à bien le projet.

A partir de l'étude bibliographique des structures perovskites et plusieurs dopants ont été sélectionnés susceptibles de générer des électrolytes performants en termes de conduction et de stabilité.

Les méthodes de chimie douce ont été mises en oeuvre pour la synthèse de séries de ces perovskites dopées nanophasées, sous forme de poudre puis de pastilles frittées (frittage naturel, pressage à chaud, ou SPS) présentant des compositions, structures, taux de densification et texture contrôlés. Les analyses par MEB, DRX, et les études dilatométriques ont permis d'élaborer (entre 1450 et 1500°C) une série de pastilles présentant des caractéristiques intéressantes.

L'influence du taux de densification (88-98%), de la nature du dopant de la perovskite et des additifs de frittage sur le taux d'insertion du proton via l'eau a été étudiée par spectroscopie Raman et IR, et thermogravimétrie. Une insertion réversible des espèces protonées mobiles (telles que H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>) a ainsi été démontrée. Le taux de remplissage des lacunes peut atteindre 100% et la cinétique dépend de la compacité des pastilles.

Parallèlement, une cellule d'électrolyse spécifique a été conçue et construite, qui permet de réaliser les études électrochimiques jusqu'à 800°C et avec diverses conditions d'hydratation. Une méthode de mesure fiable avec électrode de référence calibrée à haute température a été mise au point pour cette cellule électrochimique à 3 électrodes.

Une première série de mesures a été effectuée en mono-gaz : gaz inerte, oxygène et vapeur d'eau. Les résultats démontrent qu'un bon compromis entre le taux d'insertion et la mobilité des espèces protonées est nécessaire à l'obtention de performances intéressantes entre 450°C et 650°C. Au delà de 650°C, la perovskite est un conducteur mixte O<sup>-</sup> et H<sup>+</sup>. L'interprétation et la modélisation des spectres d'impédance ont permis de séparer la conduction intra-grain et aux joints de grains, cette dernière étant limitante. Le suivi de la capacité a permis d'appréhender les phénomènes de diffusion des espèces protonées en fonction du mode d'insertion d'eau. L'étude sur les électrolytes a permis d'obtenir un classement en conduction d'une série de perovskites de types zirconates et titanates, dans la gamme 400°C-800°C sous 10 bars de vapeur. Ce classement sert de base au programme Pan-H CELEVA et un brevet a été déposé en 2007 concernant la conduction sous pression de vapeur d'eau.

La synthèse d'électrodes de type cathodique, sous forme de cermet déposé sur l'électrolyte, a été réalisée et les premiers essais d'électrolyse sont prévus fin 2007 dans le cadre du projet Pan-H CELEVA (2006-2009), dès que le brasage de la perovskite dense dans la cellule d'électrolyse sera mis au point.

## Stockage réversible de l'hydrogène par les hydroaluminates. Amélioration des vitesses d'absorption-désorption par action catalytique

Responsable scientifique : Bernard BONNETOT (2004-2006) / Annick PERCHERON (2007)



BONNETOT Bernard, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, 69622 VILLEURBANNE  
AUROUX Aline, Institut de Recherche sur la Catalyse, 69626 VILLEURBANNE  
PERCHERON-GUEGAN Annick, ICMPE, Chimie Métallurgique des Terres Rares, 94320 THIAIS  
MASSIOT Dominique, Centre de Recherche sur les matériaux à Hautes Températures, 45071 ORLEANS

Le stockage réversible de l'hydrogène est une des clés de l'utilisation de ce combustible comme vecteur énergétique, principalement pour les applications embarquées. Parmi les composés potentiellement candidats pour cette utilisation,  $\text{NaAlH}_4$  a été choisi en raison de sa réversibilité dans les conditions de température et de pression modérées, associées à une capacité massique importante (5,6wt%).

L'objectif de ce projet était d'améliorer les conditions cinétiques des réactions réversibles d'absorption et désorption de l'hydrogène par ajout d'un dopant métallique et de comprendre son rôle dans le mécanisme des réactions.

Ce projet a été consacré à l'étude de la synthèse de l'alanate de sodium  $\text{NaAlH}_4$  en milieu solvant THF et l'influence de la méthode de dopage avec des composés à base de Ti sur ces propriétés d'hydrogénation. Le dopage a été réalisé soit par voie liquide (solution de n-butoxy titane 4 dans THF) soit par voie solide (cobroyage mécanique avec  $\text{TiCl}_3$ ). Des techniques d'analyse à l'échelle locale (Absorption-X et RMN) et à l'échelle globale (DRX, STEM/MET) ont été utilisées afin de déterminer les mécanismes de réactions par identification des phases en présence - $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ , NaH et Al- et de l'état du dopant Ti. Les résultats les plus marquants sont les suivants :

→ La synthèse de  $\text{NaAlH}_4$  en milieu solvant est très complexe. L'obtention du composé à l'état pur est gênée par l'ouverture du cycle THF conduisant à la contamination par des alcoolates et des groupements butoxy. Le meilleur résultat (pureté de 81% d'après les mesures DSC) est obtenu après purification de l'alanate de sodium commercial.

→ La capacité réversible d'hydrogénation est plus importante après dopage par voie solide (3.6 wt%) que par voie liquide (2.2 wt%). Ceci est attribué à une meilleure pureté du matériau et à une dispersion plus fine des phases intermédiaires,  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  et Al, et du dopant pour le dopage par voie solide.

→ D'après des observations STEM/MET, des agrégats d'Al sont formés lors du cyclage sous hydrogène. Des mesures RMN montrent que ces agrégats sont partiellement oxydés. Ces oxydes pourront constituer des barrières pour la réaction  $\text{Na}_3\text{AlH}_6 + 2\text{Al} + 3\text{H}_2 \rightarrow 3\text{NaAlH}_4$  et être à l'origine de la perte de capacité par rapport à la valeur théorique (5.6 wt%) des composés étudiés.

→ La cinétique d'hydrogénation est au moins un ordre de grandeur plus rapide pour la méthode de dopage par voie solide que par voie liquide. Ce résultat est corrélé à la dispersion spatiale du dopant. Des mesures STEM/MET montrent une dispersion plus fine du Ti dans le matériau dopé par voie solide.

→ Les mesures d'absorption-X montrent que la méthode de dopage joue sur l'ordre local qui s'établit autour du titane. Le titane s'entoure de l'aluminium lors du dopage par voie solide, tandis que, par voie liquide, il est probablement isolé en formant des agrégats de titane très réactifs avec l'environnement. Pour le dopage par voie liquide, nous avons observé que le cyclage sous hydrogène conduit à la formation d'un ordre local autour du titane similaire à celui du composé  $\text{TiAl}_3$ .

→ Les analyses RMN montrent que la mobilité du sodium à courte distance est très élevée dans le composé intermédiaire  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  pour les deux méthodes de dopage.

De l'ensemble de ces résultats on déduit que le dopage de l'alanate de sodium par voie solide est plus efficace -autant en ce qui concerne la capacité réversible d'hydrogénation que sa cinétique- que par voie liquide. Etant donné la complexité de la synthèse de ce composé par voie liquide, l'élaboration et le dopage de ce composé par voie tout-solide est à privilégier pour les études ultérieures sur de nouveaux dopants.

## Elaboration de piles à combustible à membrane échangeuse de protons par voie plasma

Responsable scientifique : Pascal BRAULT



BRAULT Pascal, CAILLARD Amaël, Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés – UMR 6606, Université d'Orléans, 45067 Orléans Cedex 2

DURAND Jean, Stéphanie ROUALDES, Institut Européen des Membranes – UMR 5635 Université Montpellier 2, 34095 Montpellier cedex 5

COUTANCEAU Christophe, LEGER Jean-Michel, Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique – UMR 6503, Université de Poitiers, 86022 Poitiers Cedex

Le projet PLASMAPAC porte sur l'élaboration et la caractérisation des piles PEMFC (dont micropiles, piles à alcool : DEFC, DMFC) par voie tout plasma. Il a fallu se consacrer à la définition et au dépôt par pulvérisation plasma des électrodes (anode et cathode). Une attention particulière a été portée sur la définition du meilleur catalyseur possible en fonction du type de pile ainsi qu'à sa meilleure répartition possible dans la couche de diffusion avec une quantité minimale. Le dépôt de la membrane protonique avec l'objectif de porter une attention particulière sur l'augmentation de la conduction. Enfin, ont été réalisés des assemblages électrode – membrane, étudiés sur banc test hydrogène et méthanol.

Les technologies plasma utilisées ont permis de détailler le rôle du catalyseur dans la couche active et d'améliorer les performances de la membrane protonique. De plus, l'optimisation de la répartition du catalyseur au sein de la couche de diffusion de gaz a permis de diminuer significativement sa quantité et d'obtenir des résultats en piles méthanol extrêmement encourageants. La voie plasma a permis de diminuer la quantité de catalyseur d'un facteur 12 par rapport à une anode préparée par voie colloïdale  $2 \text{ mgPt.cm}^{-2}$  pour une DMFC avec électrode préparée par voie colloïdale et  $0,17 \text{ mgPt.cm}^{-2}$  pour une électrode plasma, par exemple dans le cas d'électrode de platine, des performances en pile de l'ordre de  $45 \text{ mW.mgPt}^{-1}$  ont été obtenues avec une anode colloïdale contre  $150 \text{ mW.mgPt}^{-1}$  avec une anode plasma. De plus, concernant les assemblages contenant une anode PtRu "plasma", la méthode de fabrication par co-dépôt de platine et de ruthénium a permis d'obtenir les meilleures performances en DMFC. Enfin, des assemblages membrane-électrodes ont aussi été réalisés pour une application PEMFC hydrogène/oxygène, en vue de diminuer la quantité totale de platine au sein de la pile. Dans ce cas la charge en platine des électrodes plasma étaient de  $0,1 \text{ mg.cm}^{-2}$  contre  $0,35 \text{ mg.cm}^{-2}$  pour les électrodes préparées par voie colloïdale. Après avoir à nouveau mis au point une méthode d'assemblage (détermination de la quantité de Nafion® à mettre dans les électrodes, par exemple) ces assemblages ont été testés en PEMFC. La performance d'une pile montée avec des électrodes "colloïdales" atteint  $1 \text{ W.cm}^{-2}$  pour  $0,7 \text{ mgPt.cm}^{-2}$  ( $1,43 \text{ W.mgPt}^{-1}$ ),  $0,7 \text{ W.cm}^{-2}$  pour  $0,45 \text{ mgPt.cm}^{-2}$  lorsque l'électrode plasma est montée à l'anode ( $1,6 \text{ W.mgPt}^{-1}$ ) et  $0,45 \text{ W.cm}^{-2}$  pour  $0,45 \text{ mgPt.cm}^{-2}$  lorsque l'électrode plasma est montée à la cathode ( $1,0 \text{ W.mgPt}^{-1}$ ). Ceci montre la limitation due à la cathode, mais aussi la possibilité qu'offre la voie plasma pour la réduction de la quantité de platine au sein d'une pile à combustible en permettant l'augmentation de son taux d'utilisation. Bien qu'intrinsèquement cent fois moins conductrices que le Nafion® (dues à leur nature réticulée et une répartition certainement inhomogène des fonctions acides sulfoniques dans leur structure), les membranes plasma (cent fois plus fines que le Nafion®) sont néanmoins caractérisées par des niveaux de conduction extensifs équivalents. Dans les conditions de synthèse optimales, les membranes plasma présentent des perméabilités au méthanol à  $25^\circ\text{C}$  de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ . Elles sont donc cent fois moins perméables que le Nafion® ( $1,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) ce qui permet de garantir une meilleure imperméabilité au combustible et par voie de conséquence un rendement électrique certainement accru. En outre, les membranes plasma se révèlent être particulièrement résistantes dans des milieux chimiquement (solutions acides) et thermiquement (températures supérieures à  $100^\circ\text{C}$ ) agressifs. La stabilité des couches de membrane sur couches E-Tek catalysées par pulvérisation plasma n'était à priori pas évidente. En effet, des effets catalytiques du Pt lors du dépôt de membrane étaient à craindre. D'autre part la continuité des membranes n'était pas garantie, du fait de la porosité de l'électrode. Pour autant, des cœurs de pile tout plasma de morphologie satisfaisante ont été obtenus.

Ce travail est extrêmement positif sur plusieurs plans. Il y a 15 publications dans des revues à comité de lecture, 17 communications à des congrès dont la majorité sont orales. Enfin, 10 conférences invitées dont 8 dans des congrès internationaux nous ont été proposées.



BARBOUX Philippe, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire de Chimie appliquée de l'état solide, 75231 PARIS

PAUTROT Lauriane, PETIT Dominique, Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique, 91128 PALAISEAU

SPALLA Olivier, LIONS-SCM-CEA, Bât. 125, CEA Saclay, 91191 GIF SUR YVETTE

JUDEINSEIN Patrick, ICMO Chimie Structurale Organique, Bat. 410, Université Paris-Sud, 91405 ORSAY

Les piles à combustible de type PEMFC sont basées sur des polymères acides sulfonés intercalés entre des électrodes poreuses activées par des catalyseurs constitués de dispersions de métaux nobles. Le fonctionnement de telles piles est limité à la fois par la réactivité des catalyseurs qui serait favorisée par une température de fonctionnement plus élevée (200°C) et par la nécessité de maintenir un bon taux d'hydratation des électrolytes polymères qui au contraire limite la température de fonctionnement en dessous de 80°C. Notre objectif était de fabriquer des membranes conductrices protoniques acides par dispersions de nanoparticules d'oxydes dans des matrices polymères neutres ou actives (Polyvinylidènefluorure, polybenzimidazole).

En effet, la forte surface spécifique d'oxydes colloïdaux préparés par chimie des solutions ou procédés sol-gel (300 m<sup>2</sup>/g) permet donc de générer une concentration élevée de porteurs de charges protoniques par ionisation des sites de surface de ces oxydes. La mobilité des protons peut être améliorée par la fabrication d'un réseau de conduction connexe obtenu par la dispersion des oxydes dans un polymère de basicité adaptée. Le mécanisme de conduction peut alors s'affranchir de la présence de porteurs de charges mobiles (eau ou ions phosphates libres) dont la présence limite la température.

Au niveau des résultats acquis les travaux se sont limités à l'utilisation de polymères neutres servant à mettre en évidence l'effet des nanoparticules seules. La synthèse de nanoparticules d'oxydes de zirconium ou de cérium a d'abord été optimisée vis-à-vis de leur stabilité et de leur bonne dispersion. Des essais de seuils de percolation ont permis de définir les compositions optimales de ces systèmes hybrides. Puis, des greffages de phosphates et de phosphonates ont été utilisés pour augmenter leur acidité de surface. Malheureusement, même si la mobilité de surface des nanoparticules a pu être largement améliorée, le transfert interparticules reste la limitation de nos systèmes. Il s'agit donc d'aborder la fabrication de polymères basiques susceptibles d'interagir fortement avec les nanoparticules pour créer des réseaux de liaisons hydrogène et améliorer le chemin de diffusion.

Les principales études de caractérisation (RMN, impédancemétrie) ont porté sur la dynamique moléculaire et plus particulièrement la mobilité protonique à la surface des particules, particulièrement dans des conditions anhydres. Mais des systèmes humides ont complété l'étude. Des études approfondies au moyen de la résonance magnétique nucléaire, des mesures de temps de relaxation magnétique ont permis de mettre en évidence le mouvement de transport protonique à la surface des oxydes selon un mécanisme de Grotthus, c'est-à-dire la rotation des molécules acides greffées à la surface des nanoparticules assistant le transfert de proton. Malheureusement, des techniques permettant la mesure des diffusions à grande échelle (relaxométrie) ainsi que la mesure macroscopique de conductivité montrent que l'étape limitante du transport protonique est le transfert aux joints de grains.

En conséquence la principale conclusion de ce travail est que la mobilité en surface de particules peut être très élevée mais qu'il faut optimiser l'interface nanoparticules-polymère. Ce dernier servirait de médiateur entre les nanoparticules.

## Piles à combustible basse température : intégration d'un catalyseur biologique pour réduire la quantité en métal précieux

Responsable scientifique : Régine BASSEGUY



BASSEGUY Régine, BERGEL Alain, ETCHEVERRY Luc, MONNA Jean-Pierre, MEHANNA Maha, BOUCHER Aude-Claire, IKEN Hicham, Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503, INPT, Site Basso Cambo, 5 rue Paulin talabot – BP 1301, 31106 TOULOUSE Cedex 1.

TURPIN Christophe, ASTIER Stéphane, BLAQUIERE Jean-Marc, BAHEUX Vincent, RALLIERES Olivier, MOSSER Franck, Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE) (ex LEEI), UMR CNRS/INPT/UPS 5213, site ENSEEIHT, 2 rue Charles Camichel – BP 7122, 31071 TOULOUSE.

Les piles à combustible à hydrogène, qui mettent en jeu la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau, font l'objet de nombreuses recherches depuis ces dernières années. Les piles à membranes polymères échangeuses de protons (PEM) qui fonctionnent à basse température sont les plus étudiées. Cependant un des freins à un développement massif de ces piles est l'utilisation importante de platine comme catalyseur des réactions aux électrodes, le platine étant un matériau cher et en quantité limitée sur la planète.

L'objectif principal du projet vise à améliorer la phase de démarrage d'une pile à combustible PEM grâce à l'intégration d'un catalyseur biologique qui permettra de réduire la quantité de métal précieux. L'introduction de la biocatalyse directement dans les piles gazeuses commerciales est la piste ambitieuse que nous avons choisie d'explorer. Elle veut allier les avantages des deux technologies : efficacité des catalyseurs biologiques fonctionnant en milieu aqueux et performances des systèmes gazeux. Dans ces derniers, la production d'eau du côté de la cathode devrait être suffisante, si elle est bien contrôlée, pour assurer l'activité des enzymes.

L'optimisation de la mise en œuvre d'un cœur de pile intégrant une biocatalyse nécessite des phases expérimentales et de modélisation. Elle est basée sur l'étude du fonctionnement d'une cellule de pile commerciale avec pulvérisation d'une solution enzymatique. Cette cellule de pile commerciale, initialement équipée d'une cathode possédant une charge importante de platine, a été testée régulièrement sans enzyme pour établir une référence utile tout au long du travail pour évaluer notre technique. Un des moyens pour quantifier de manière précise les effets de l'intégration de la biocatalyse dans le cœur de la pile a été de développer nous-mêmes un banc de tests de piles à combustible le plus flexible possible et le plus instrumenté possible ; l'ambition étant d'être capables de faire varier les modes de pilotage de la pile à combustible et d'automatiser tous les tests à mener. Face à cette phase de conception et réalisation du banc de test, l'aspect cinétique de la réaction cathodique avec biocatalyseur, a été étudiée en demi-cellule électrochimique en milieux aqueux et gazeux avec une cathode commerciale.

Ces trois années de recherche pour évaluer les potentialités de l'intégration d'une catalyse enzymatique dans une pile PEM, ont conduit à de réelles avancées en termes de mise en commun de compétences et de communications entre deux communautés scientifiques très différentes. Au point de vue scientifique et technologique, différentes étapes ont été franchies et ont menées aux résultats suivants :

- ▀ **un banc de test hautement instrumenté et re-configurable suivant l'alimentation des gaz (oxygène ou air) et les modes de pilotage fluidiques souhaités, est pratiquement opérationnel et permettra aux deux équipes de bénéficier d'un outil performant pour comprendre et proposer des améliorations aux systèmes de piles à combustibles.**
- ▀ **à l'échelle analytique, des preuves ont été données que des enzymes ou des porphyrines pouvaient catalyser la réduction de l'oxygène en phase gazeuse sur des électrodes de piles PEM commerciales.**

## Nouvelle génération d'électrolytes microstructurés et de cathodes pour les piles à combustible à oxyde solide

Responsable scientifique : Michel CASSIR



CASSIR Michel, RINGUEDE Armelle, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique, 75231 PARIS Cedex 05

PIJOLAT Christophe, VIRICELLE Jean-Pierre, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Laboratoire de Procédés en Milieux Granulaires, 42023 SAINT ETIENNE Cedex 2

BASSAT Jean-Marc, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, 33608 PESSAC Cedex

ANSART Florence, LENORMAND Pascal, Université Paul Sabatier, Centre Interuniversitaire d'Ingénierie et de Recherche sur les Matériaux, 31062 TOULOUSE Cedex 4

BILLARD Alain, Ecole des Mines de Nancy, Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, Ecole des Mines, 50042 NANCY Cedex

L'objectif de ce projet est d'abaisser la température de fonctionnement des SOFC, privilégiant la mise en forme et la recherche de nouveaux matériaux du cœur de pile. La voie choisie inclut l'obtention de couches minces micro- ou nano-structurées d'électrolyte par des techniques innovantes (méthodes sol-gel, pulvérisation cathodique, dépôt de couches atomiques) et l'adaptation de matériaux cathodiques, notamment à conduction mixte, permettant de réduire les surtensions de réduction de l'oxygène.

Une importante activité de synthèse de couches minces ou de couches épaisses collectrices a été mise en œuvre par différentes techniques : - couches minces par sol-gel, pulvérisation cathodique et dépôts par couches atomiques, - couches épaisses par sérigraphie ou peinture. Ces techniques ont été optimisées et comparées entre elles dans différentes configurations, essentiellement à cathode ou électrolyte support, conçues pour mieux appréhender le rôle des couches minces, que ce soit en tant qu'électrolyte, bloqueur électronique ou couche interfaciale. Les performances électriques des demi-cellules ainsi fabriquées, associant couche mince d'électrode et couche épaisse du même matériau, ont été testées. Il a été montré le bénéfice apporté par une couche épaisse poreuse déposée sur une couche mince de 80 nm et l'intérêt du choix de la technique de synthèse utilisée sur la qualité de l'interface. Un autre aspect important concerne la configuration électrochimique pour tester ces demi-cellules : dispositif non symétrique. La comparaison des mesures effectuées dans ces conditions a permis de valider le choix de ce dispositif. Il en ressort une connaissance plus rigoureuse du choix des couches minces interfaciales pour favoriser les réactions électrochimiques, surtout au niveau de la réduction de l'oxygène à la cathode. Les résultats montrent la grande complexité de ces études, mais constituent une voie nécessaire pour la poursuite de travaux dans ce domaine. De toute façon, le rôle des couches minces, que ce soit en tant qu'électrolyte en couche mince (YSZ) ou double-couche (YSZ-CGO) ou couche interfaciale apparaît essentiel pour les piles à combustible à haute température.

Le travail mené a pu englober une bonne partie des objectifs initiaux, mais a clairement montré l'ampleur de l'étude qui allie connaissances fondamentales pointues à des aspects de savoir faire technologique. Nous avons ainsi réussi à mettre en place un pôle de compétences sur les couches minces et résolu un certain nombre de problèmes concernant l'amélioration des interfaces. Il est à noter que le projet de base prévoyait uniquement l'utilisation de LSM comme cathode et qu'il a finalement englobé une nouvelle cathode à base de nickelate de lanthane pour laquelle des résultats intéressants ont été obtenus. Trois publications collectives sont en cours de rédaction.

Nous n'avons pas encore réussi à démontrer la faisabilité d'une cellule complète avec un électrolyte en couche ultra mince, mais la demi-cellule à support anodique, incluant un électrolyte de 50 nm élaboré par ALCVD est prête et sera recouverte d'une cathode par sol-gel ou peinture. Cette cellule sera analysée sur un banc de test dans les mois à venir, en projection de cette ACI.

En bref, cette thématique, originale et de grand intérêt dans le domaine des SOFC, a pu aboutir à des résultats bénéfiques : - maîtrise de l'élaboration de couches minces dans des configurations différentes ; - études de leurs propriétés électriques, avec quelques avancées concernant leur corrélation avec les micro ou nano-structures ; - un champ d'exploration ouvert sur le plan fondamental et des ambitions sur le plan technologique.

# Vieillessement du cœur de piles à combustible à membrane : causes et mécanismes

Responsable scientifique : François LAPICQUE



LAPICQUE François, VALENTIN Gérard, BONNET Caroline, Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC), CNRS-ENSIC, 54001 Nancy  
KAUFFMANN Jean-Marie, PERA Marie Cécile, HISSEL Daniel, Laboratoire de recherche en Electronique, Electrotechnique et Systèmes (L2ES), UTBM, 90010 Belfort

En dépit de l'importance des piles à combustible à membrane et d'une réelle demande du secteur industriel, le vieillissement du cœur de pile est relativement mal connu. L'objet de ce projet de recherche est l'étude des causes du vieillissement de l'assemblage électrode-membrane-électrode (EME), partie vitale du cœur de pile, afin de mettre en évidence la nature des modifications résultant du vieillissement : s'agit-il de désactivation du catalyseur, d'une dégradation des transferts et transports de gaz réactifs ou bien d'eau à travers la membrane ... ?

Le projet de recherche, à caractère expérimental important, consiste à mettre en œuvre le vieillissement d'EME de systèmes pile à combustible constitué d'un stack de trois cellules de 100 cm<sup>2</sup> (ZSW) puis à analyser finement les modifications physiques, électrocatalytiques et électriques subies, à l'aide de techniques expérimentales complémentaires. Les travaux décrits ci-dessous sont également dans le cadre du Plan Pluriformation « Piles à Combustibles. Interface avec le transport terrestre » des universités nancéiennes et belfortaines.

## Travaux réalisés à Belfort

Les caractérisations sont menées in situ au cours du vieillissement des stacks et sont non-intrusives. Elles consistent en des relevés de courbes de polarisation ainsi que des relevés de spectres d'impédance.

Les résultats expérimentaux ainsi obtenus ont été analysés en appliquant les outils des plans d'expérience et plus précisément la méthode des surfaces de réponse. Les surfaces de réponse sont tracées en fonction du courant de charge et des facteurs de sur-stœchiométrie en air. Cette étude a permis d'optimiser les performances de la pile en termes de réponse en tension au cours du temps critère de vieillissement, en fonction du courant et de l'alimentation en air. Les informations issues des relevés de courbes de polarisation et de spectres d'impédance ont également été à la base du développement d'un modèle dynamique de pile (Thèse de E. Laffly). Une fois le modèle validé sur un profil variable de courant, les tests de vieillissement ont permis de déterminer l'évolution des paramètres du modèle en fonction du temps pour, d'une part, un courant constant lors d'une première série de test et, d'autre part, un courant pulsé lors d'une seconde série de tests. Le modèle étant basé sur le calcul d'impédance électrochimique équivalente, les paramètres observés peuvent être rattachés à des grandeurs et des phénomènes internes à la pile. Leur évolution au court du temps peut donc contribuer à l'interprétation des mécanismes de vieillissement. L'étude des courants pulsés et de leur impact fournit des éléments pour la définition de convertisseur de sortie de pile dédié.

## Travaux réalisés à Nancy

En parallèle aux travaux menés à Belfort, le LSGC a participé à deux études sur le vieillissement de cœur de pile lors de fonctionnement en mode dégradé, c'est-à-dire sans le cas d'une brusque baisse de l'hydratation de l'air, ou bien de la surchauffe, ou encore de l'injection de gaz contenant des polluants modèles qui peuvent être présents dans l'air (oxydes d'azote, de soufre ou encore de carbone) ou bien dans l'hydrogène (ammoniac, oxydes de carbone<sup>o</sup>). Nous avons observé les effets après quelques heures de fonctionnement en mode dégradé, puis si la cellule revenait à son état « nominal » après la perturbation. Dans certains cas, nous avons mis en évidence le fort vieillissement du catalyseur, ou bien de la membrane, selon la nature de la perturbation.

L'arrivée de L. Franck-Lacaze, post doct CNRS a permis de repartir sur le sujet initialement prévu, et notamment l'étude de l'hydratation de la membrane, en équilibre ou bien en dynamique après vieillissement réalisé à Belfort ou bien à Nancy.

# Optimisation des transferts dans les unités fonctionnelles d'une pile à combustible



Responsable scientifique : Frédéric TOPIN

TOPIN Frédéric, Polytech Marseille, Inst. Univ des Systèmes Thermiques Industriels, 13453 MARSEILLE  
MARVILLET Christophe, CEA-GREThE, 17 avenue des Martyrs, 38054 GRENOBLE  
MISCEVIC Marc, Université Paul Sabatier, Laboratoire d'Energétique, 31062 TOULOUSE  
CLIFTON Michaël, Institut National Polytechnique, Laboratoire de Génie Chimique, 31106 TOULOUSE

Ce projet est centré sur la maîtrise des transferts thermiques et massiques dans les éléments fonctionnels d'une pile à combustible (reformeurs, purificateurs, échangeurs thermiques, etc). L'utilisation de matériaux cellulaires ouverts à forte porosité, optimisés pour chacune des fonctions, permettra la réalisation de systèmes compacts, multifonctionnels et directement intégrables.

Les verrous scientifiques concernent :

- ▀ la compréhension des transferts de chaleur et de masse dans ces matériaux et de l'impact de la structure de la matrice poreuse (topologie) sur ces phénomènes ;
- ▀ le développement d'outils d'analyse de la morphologie de ces matériaux cellulaires ainsi que de leurs propriétés de transport et d'écoulements.

Au plan applicatif, on s'attachera à l'optimisation des textures de matériaux suivant les fonctions envisagées (échanges thermiques, mélange, électrochimie, aspects multifonctionnels) en vue de leur mise en œuvre dans une PAC.

Il s'agit dans ce projet de développer les connaissances et les outils permettant de définir des structures (topologie, texture) des mousses en fonctions des propriétés thermophysiques, de transport et de catalyse choisies.

- ▀ Outil d'exploration morphologique 3D des mousses à partir de l'analyse systématique de coupes sérielles obtenues par tomographie X. Cet outil assure les fonctions de visualisation, de mesures géométriques et de schématisation en éléments structurants.
- ▀ Mesure des propriétés de transfert (chaleur et masse) et lois de comportement en fonction de la nature et de la texture de la matrice solide. Pour cela différents bancs de mesure des propriétés d'écoulement (perméabilité, coefficient inertiel...), des grandeurs thermophysiques (conductivité thermique) ainsi que des lois d'échange fluide-structure et de mélange sont mis en œuvre.
- ▀ Simulation directe des transferts thermiques et massiques à l'échelle du pore et de l'échantillon
- ▀ Mécanismes de changement de phase (vaporisation et liquéfaction) dans des structures géométriques complexes. Dans une logique de difficultés croissantes, les études seront menées dans des configurations simplifiées (mono et bidimensionnelles) parallèlement à des configurations réalistes (mousse métallique).

Enfin, un prototype de reformeur à base de mousse métallique a été réalisé pour tester la mousse en configuration réactionnelle. La caractérisation thermohydraulique du prototype (perte de charge, distribution des temps de séjour, échange thermique, et cinétique chimique..) démontre l'intérêt de la mousse pour le reformage de l'hydrogène au sein d'un échangeur réacteur. Les résultats obtenus tant en thermohydraulique qu'en production d'hydrogène (taux de conversion, perte de charge) sont très supérieurs aux technologies traditionnelles en lit fixe.

# Etude des Spécificités Intrinsèques d'un Micro Cogénérateur Electro Thermique Intégré

Responsable scientifique : Laurent PREVOND



Laurent PREVOND, Hamid BEN HAMED, Pierre FRANCOIS, Fouad ELKOULALI, Sandrine LEBALLOIS, Eric MONMASSON, Bernard MULTON, UMR 8029 : SATIE « Systèmes et Applications Technologiques de l'Information et de l'Energie » ENS de Cachan – CNAM –

Université de CERGY PONTOISE

Philippe NIKA, François LANZETTA - UMR 6174 : FEMTO-ST - Départ ENISYS

Renaud CAPLAIN : Chaire de matériaux industriels métalliques et céramiques CNAM

## Résumé du projet :

- ▀ étude et réalisation de matériaux spécifiques
- ▀ réalisation de maquettes et bancs d'essais, mise en place de l'instrumentation, des interfaces informatiques, métrologie spécifique.
- ▀ étude des couplages entre deux moteurs Stirling montés en opposition avec ou sans ressort puis liés par une machine électromagnétique.

## Trois aspects principaux constituent ce projet

### a - Aspect matériaux pour l'électromagnétisme

L'étude consiste à la définition et la réalisation de matériaux adaptés au projet (perméabilité, résistivité et couplage mécanique - thermique spécifiques). L'objectif est d'augmenter les puissances massiques du générateur électrique linéaire à « cage » massive, tout en réduisant les circuits magnétiques. La réalisation d'échantillons, destinés aux mesures classiques de laboratoire, sera suivie par la fabrication de plaques ou cylindres directement utilisables dans nos maquettes électromagnétiques actuelles.

### b - Aspect thermofluidique

Les régénérateurs et les échangeurs thermiques sont les éléments clés dans la définition d'un moteur Stirling. L'étude concerne les performances ainsi que les aspects technologiques et les matériaux (microcanaux, céramiques poreuses, mousses métalliques) pour les moteurs Stirling. L'objectif est d'augmenter l'efficacité des transferts thermiques et de minimiser les pertes ainsi que les frottements visqueux. Les problèmes inhérents aux écoulements périodiques dans les divers organes seront abordés tant par l'analyse théorique que par des expérimentations.

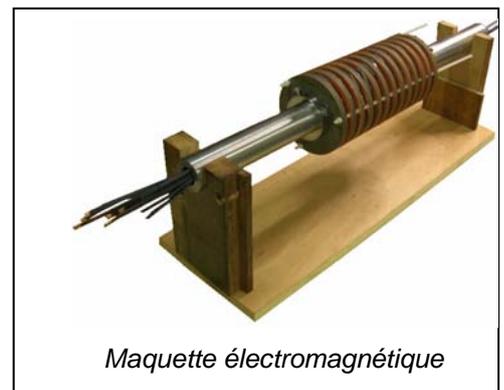
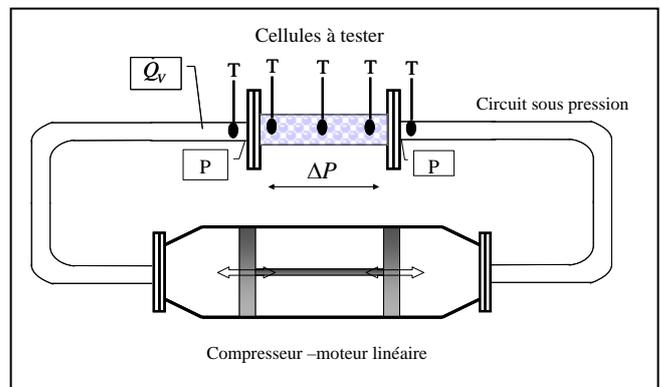
Le travail consiste donc en la réalisation d'un prototype de laboratoire instrumenté de manière à constituer une base de données sur les transferts thermiques et pertes de charge nécessaires au dimensionnement complet d'un cogénérateur (Températures, pressions et volumes instantanés).

### c - Aspect contrôle commande

Comme l'ont montré nos travaux précédents, le contrôle commande est dans ce projet très important et ce à différents niveaux. Outre l'aspect pilotage des deux points de chauffe du double moteur Stirling, le générateur électrique participe activement à la stabilisation de l'ensemble du cogénérateur. Le travail consiste actuellement en l'identification de la maquette actuelle en mode statique puis dynamique. Une optimisation des cycles de fonctionnement en mode moteur et générateur doit nous permettre de définir les lois de commande adaptées. La mise au point du capteur de position optique sans contact sera indispensable afin de réaliser une commande évoluée de notre générateur asynchrone linéaire.



Maquette d'un moteur Stirling à piston libre (ENISYS - Belfort)



Maquette électromagnétique

## Plate-formes délocalisées de micro-cogénération domestique multi-machine et multi-énergie

Responsable scientifique : Pascal STOUFFS



STOUFFS Pascal, Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP), UPPA, Avenue de l'Université, 64013 PAU

BENELMIR Riad, Fédération Jacques VILLERMAUX-VERTBILOR, FR2863, Faculté des Sciences et Techniques, Campus Victor Grignard, B.P. 239, 54506 VANDOEUVRE-LES-NANCY Cedex

DACCORD Rémi, Amoès S.A.S, Incubateur de l'ECP, Grande Voie des Vignes, 92295 CHATENAY MALABRY Cedex

Le contexte énergétique français n'a, jusqu'ici, pas été favorable à la micro-cogénération. De ce fait, notre pays a accumulé un important retard dans la connaissance de ces systèmes, leur dimensionnement optimal, leur conception, leur réalisation, leur commercialisation, leur conduite. L'objectif de ce projet est de contribuer à la mise en place d'une plate-forme technologique afin de combler ce retard. Le but de la plate-forme délocalisée est de servir de support à la recherche, à l'enseignement et d'outil pour les acteurs institutionnels et industriels dans le domaine de la micro-cogénération domestique.

Ce projet rassemble trois partenaires, le LaTEP (Pau), la fédération Jacques VILLERMAUX-VERTBILOR (Laboratoires concernés : LEMTA, Nancy et LERMAB, Epinal), et la société AMOES, partenaire associé au projet qui ne bénéficie pas des moyens accordés par le PIE.

Cette plate-forme délocalisée sera implantée pour partie à Nancy (Fédération J. VILLERMAUX) et à Pau (LaTEP – locaux de l'IUT-GTE). Les deux localisations géographiques comprendront, à terme, différents moteurs thermiques de cogénération, couplés à une machine frigorifique par absorption et à un local modulable ou une enceinte climatique à chauffer ou climatiser. La partie nancéenne de la plate-forme délocalisée accueillera des moteurs de micro-cogénération déjà disponibles sur le marché. La première machine qui sera installée sera un micro-cogénérateur SENERTEC basé sur un moteur à combustion interne alimenté au gaz naturel.

La partie paloise de la plate-forme délocalisée accueillera des micro-cogénérateurs basés sur des moteurs STIRLING alimentés au gaz naturel et sur des moteurs ERICSSON pouvant fonctionner soit en système hybride énergie solaire-gaz naturel, soit au bois-énergie.

Parallèlement, le LaTEP, le LERMAB et AMOES collaborent à la conception d'un micro-cogénérateur bois-énergie. Ces deux derniers systèmes seront basés sur l'utilisation d'un moteur ERICSSON. Les enjeux économiques sont importants, particulièrement dans le domaine de la micro-cogénération bois-énergie pour lequel la demande est très forte et l'offre quasiment inexistante. Les enjeux scientifiques concernent l'étude énergétique, exergétique et exergo-économique de tels systèmes, l'optimisation de leur dimensionnement, leur intégration dans des systèmes énergétiques complexes, et l'optimisation de la conduite de ces systèmes dynamiques. Le développement et le test d'un prototype de moteur ERICSSON constituent en outre un autre enjeu majeur. Outre les avancées significatives que permettra la plate-forme délocalisée dans ces domaines, le présent projet comporte des enjeux scientifiques plus spécifiques, parmi lesquels on peut citer :

- ▀ modélisation fine des moteurs STIRLING, étude des transferts thermiques instationnaires dont ils sont le siège, caractérisation des écoulements oscillants
- ▀ validation expérimentale des modèles de moteurs ERICSSON, meilleure description des échanges énergétiques et des pertes dont ils sont le siège, en particulier en ce qui concerne les pertes mécaniques.
- ▀ encrassement des échangeurs (combustion de bois)
- ▀ optimisation du niveau de température de la source chaude (combustion de bois ; énergie solaire) ;
- ▀ zones froides dans les échangeurs (combustion de bois)
- ▀ la régulation du système : la plupart du temps, les micro-cogénérateurs sont régulés en fonction des besoins thermiques. La production de chaleur à partir de la combustion de bois demande un temps minimum pour atteindre le plein régime : il sera alors nécessaire de mettre en œuvre une logique de régulation adaptée.

# Evaluation comparative des technologies de transport d'énergie à longue distance pour la revalorisation de rejets thermiques basse température

Responsable scientifique : *Nathalie MAZET*



MAZET Nathalie, STITOU Driss, NEVEU Pierre, MAURAN Sylvain, Laboratoire PROMES 'PROcédés, Matériaux et Energie Solaire', CNRS UP 8521, 66100 PERPIGNAN  
LUO Lingai, LE PIERRES Nolwenn, SOUYRI Bernard, HENRIET Nicole, MA Qian, LOCIE – Lab. Optim. de la Conception et Ingénierie de l'Environnement, POLYTECH'SAVOIE, 73376 LE BOURGET DU LAC

Les rejets thermiques représentent un gisement énergétique important mais difficilement valorisable car ces sources de chaleur sont souvent très éloignées des utilisateurs potentiels. Le transport de chaleur et/ou de froid sur de longues distances est donc un enjeu majeur à relever pour la valorisation de ces rejets.

Au cours d'un précédent projet, des concepts de procédés thermo-chimiques originaux ont été établis et leurs fonctionnements analysés. Ils sont basés sur des réactions solide/gaz, absorption liquide/gaz, et permettent de réaliser une production thermique, à partir d'une source à distance.

L'objectif de ce projet est maintenant de quantifier l'intérêt de chacun de ces procédés, selon la source et l'utilisateur considérés, ainsi que des procédés classiques de transport d'énergie. Il s'agit donc de définir la gamme de pertinence de chaque système, qui correspond à l'adéquation entre procédés, utilités produites (froid, chaleur), et températures de ces utilités et des sources requises

Dans une première partie, une méthode générale d'évaluation des procédés de transport de chaleur/froid doit être développée afin d'évaluer et de comparer ces procédés différents, ainsi que, à titre de référence, des procédés plus classiques (réseau électrique couplé à une pompe à chaleur, transport par chaleur sensible ou latente...). Une méthodologie, basée sur une analyse thermodynamique approfondie, permettant d'évaluer tous les systèmes sur le même critère, quelle que soit la forme de l'énergie transportée (chimique, mécanique...).

Cette évaluation va nécessiter un approfondissement de nos connaissances pour les procédés à absorption liquide/gaz, en particulier par une expérimentation au LOCIE, et sera largement basée sur des travaux antérieurs de PROMES pour les systèmes à sorption solide/gaz.

Dans la deuxième partie, il s'agira d'aborder plus concrètement l'application des procédés de transport d'énergie analysés en partie I par des études de cas. Préalablement, il sera nécessaire de recenser et caractériser les sources disponibles et utilisateurs potentiels. L'objectif est d'estimer le potentiel de rejets thermiques valorisables, et ainsi les impacts énergétiques et en émission de GES qui résulteraient de ces revalorisations.

Trois études de cas intéressantes, basées sur des sites existants, ont été identifiées. Elles correspondent à la valorisation de rejets thermiques à trois échelles de puissances et vers différents types d'utilisateurs à distance :

- ▀ centrale nucléaire: analyse des récupérations à différents niveaux de soutirage de la centrale pour la production de chaleur ou de froid pour un réseau urbain
- ▀ usine d'incinération : valorisation de la production thermique (issue de la cogénération) pour des utilisations en chaleur/froid dans le domaine de l'agroalimentaire
- ▀ procédé de méthanisation des déchets, avec production d'électricité par moteur à gaz : valorisation de la chaleur produite pour la production de froid dans un entrepôt frigorifique.

Enfin, nous pourrions sélectionner, à l'issue des tâches précédentes, d'autres études de cas pertinentes, comme les sites industriels dont le potentiel est important mais difficile à estimer.

Les résultats attendus de la première partie sont de façon générale les performances des procédés de transport d'exergie envisagés. De la deuxième partie, devront émerger des conclusions sur la pertinence de chaque procédé dans l'objectif du transport d'exergie à longue distance et selon les classes de sources/besoins ciblées.

## Intensification de performances par ajout de charges minérales dans les nodules de stockage d'énergie thermique



*Responsable scientifique : Xavier PY*

PY Xavier, OLIVES Régis, Laboratoire Procédés Matériaux et Energie Solaire (PROMES) UPR CNRS 8521, Université de Perpignan UPVD, Rambla de la Thermodynamique Tecnosud, 66100 PERPIGNAN.

DUMAS Jean-Pierre, BEDECARRATS Jean Pierre, Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP), UPPA, Avenue de l'Université, 64013 PAU.

JAY Frédéric, PROVENT Anne-Sonia, CRISTOPIA Energy System78, chemin du moulin de la Clue 6140 VENCE.

MICHEL Eric, ACD2, 6, Rue Lavoisier - ZI St Christophe 4000 DIGNE les BAINS.

Le projet MINOSTOC a pour objectif d'améliorer les performances des systèmes de stockage thermique par chaleur latente utilisant des nodules encapsulés en combinant deux approches complémentaires jusqu'alors développées séparément par les partenaires : le développements d'interface d'échange (LaTEP, société CRISTOPIA) et l'intensification de la conductivité des matériaux (laboratoire PROMES). La synergie de ces compétences conjointes permettra de lever les principales limitations de ces systèmes de stockage thermique : limitations en puissances, dissymétrie des étapes de stockage et déstockage due à la surfusion, gestion des régimes non stationnaires.

Il s'agit de développer un nouveau type de matériaux à changement de phase dont certaines propriétés thermophysiques pourraient être modifiées et optimisées. Ces travaux porteront sur les différentes échelles concernées, du matériau composite à l'intégration de l'unité de stockage en passant par le nodule unitaire et l'enveloppe échangeur. Les outils de simulation correspondants seront validés et permettront ensuite d'appliquer le système de stockage intensifié aux problématiques de gestion et d'optimisation dans le contexte énergétique actuel. A l'aide de l'entreprise ACD2, spécialisée dans le service et le conseil en développement durable, l'optimisation recherchée concernera le système dans son ensemble. L'enjeu concerne l'utilisation rationnelle de l'énergie d'un point de vue économique et en vue de contribuer à la réduction des émissions des gaz à effet de serre.

## Mesure non intrusive de fraction solide au sein d'un fluide frigoporteur diphasique

*Responsable scientifique : Laurence FOURNAISON*



FOURNAISON Laurence, Unité de Recherche du Génie des Procédés Frigorifiques, Cemagref, 92163 ANTHONY  
ROYON Laurent, Laboratoire MSC (Matière Système Complexe), CNRS UMR 7057  
JIA Xiaoping, Laboratoire LPMDI (Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et des Interfaces), CNRS UMR 8108

Le développement des fluides frigoporteurs diphasiques de type coulis de glace nécessite dans le cadre de leur utilisation la mise au point d'un capteur de mesure de la fraction solide du coulis. En effet, cette grandeur qui est proportionnelle à l'énergie transportée est particulièrement utile pour le contrôle des installations à frigoporteur diphasique. Actuellement, aucun capteur ne permet de connaître cette grandeur de manière précise. Ce projet propose d'acquérir les connaissances nécessaires au développement d'un capteur de fraction solide basé sur la propagation du son dans un milieu effectif. De premiers résultats expérimentaux ont montré une influence de la présence de la fraction solide en particules sur la vitesse du son. Cette dernière grandeur n'est pas à elle seule capable de caractériser l'état dans lequel le fluide se trouve. Une étude approfondie sur la propagation des ondes acoustiques et leurs propriétés dans un milieu effectif statique sera menée dans un premier temps sur une suspension modèle. Ensuite, l'étude se poursuivra sur un fluide modèle en écoulement dont la fraction solide est contrôlée. L'influence de la nature des particules, de leur taille ainsi que de la température sera étudiée et modélisée. Une validation finale sera faite sur des coulis de différents types: coulis de paraffine, coulis de glace, coulis d'hydrates (liquide et gaz). Une modélisation universelle sera proposée pour corréler la vitesse du son aux paramètres du milieu effectif.

## Détection et SURveillance de l'Encrassement dans les Echangeurs de chaleur Isolés ou en Réseau

*Responsable scientifique : Sylvain LALOT*



LALOT Sylvain, DESMET Bernard, Laboratoire de Mécanique et d'Energétique, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 59313 Valenciennes Cedex 9

DAMBRINE Michel, DELMOTTE François, PIECHOWIAK Sylvain, DELCROIX Véronique, Laboratoire d'Automatique, de Mécanique, et d'Informatique industrielles et Humaines - UMR CNRS 8530, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 59313 Valenciennes Cedex 9

MERCERE Guillaume, GABANO Jean Denis, POINOT Thierry, LAII, Laboratoire d'Automatique et d'Informatique Industrielle, Université de Poitiers, 86022 Poitiers Cedex

PALSSON Olafur Petur, PALSSON Halldor, RUNARSSON Tomas Philip, JONSSON Gudmundur Ragnar, Engineering Research Institute, University of Iceland, Hjarðarhaga 2-6, 107 Reykjavik, Islande

En réponse à la thématique 1, point 2 de l'appel à projets de recherche - Composants et systèmes (Echangeurs : encrassement, multifonctionnels, ...) - l'objectif du projet est de concevoir un outil de détection de dysfonctionnements d'échangeurs de chaleur, que ceux-ci soient isolés ou mis en réseau. Parmi ces dysfonctionnements, priorité sera donnée à l'encrassement. En effet, le livre blanc de la thermique édité par la SFT (page 55) précise que les problèmes d'encrassement nécessitent un effort particulier. Le caractère progressif et donc non abrupt rend sa détection assez délicate en utilisant des outils simples. D'autre part, ce phénomène pouvant être local (manque de débit, coude, point chaud, ...), nous proposons de développer une technique basée sur des données entrée/sortie, plutôt que sur des données ponctuelles qui sont nécessairement limitées en nombre (et donc pas nécessairement localisées au bon endroit). Plusieurs méthodes de diagnostic et de classification (Filtres de Kalman Etendus, Analyse en Composantes Indépendantes, Réseaux de Neurones, Réseaux Bayésiens, Séparateurs à Vastes Marges, système multi-agents,...) seront testées et comparées avant de retenir la meilleure approche pour notre application de détection de l'encrassement.

Les premiers tests seront effectués en utilisant des données simulées. Une boucle d'essais sera construite et des essais sur un fluide encrassant (mélange eau/poudre de lait) seront menés. Ce mélange permettra une variation assez large du temps d'encrassement. Des données seront également acquises dans une centrale géothermique.

Mots-clé:

Encrassement, échangeur, diagnostic, économie d'énergie, réseau, maintenance

# Mise à l'échelle industrielle des Réacteurs-Echangeurs Multifonctionnels pour l'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés chimiques

Responsable scientifique : Dominique DELLA VALLE



Dominique DELLA VALLE, Hassan PEERHOSSAINI, Thierry LEMENAND - Laboratoire de thermocinétique LTN - Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes - F-44306, NANTES  
Patrice TOCHON, Jean-François FOURMIGUE - Laboratoire des Systèmes Thermiques CEA LITEN /

DTS / GRETh-LETh - 38054 GRENOBLE

Christophe GOURDON, Michel CABASSUD, Zoé ANXIONNAZ - Laboratoire de Génie Chimique (LGC) UMR 5503 CNRS, 31106 TOULOUSE

Philippe CARRIERE, Florence RAYNAL, Mikhaël GOROKHOVSKY, Frédéric PLAZA - Laboratoire de Mécanique des Fluides et d'Acoustique (LMFA), UMR 5509 CNRS, 69131 ECULLY

Michel GONZALEZ, Pierre PARANTHOËN - Complexe de Recherche Interprofessionnel en Aérothermochimie (CORIA), UMR 6614 CNRS, 76801 ST ETIENNE DU ROUVRAY

Dans un contexte marqué par une sensibilisation croissante à l'environnement et aux économies d'énergie, les industries manufacturières sont amenées à faire évoluer leurs procédés de production : l'efficacité énergétique en est un aspect crucial, mais également la diminution des rejets polluants et une sécurité maximale. Concernant les industries chimiques, ces considérations peuvent trouver en partie une réponse dans le développement d'installations multifonctionnelles. Lors d'un précédent PR (AC.PR.2.1, « Echangeurs Multifonctionnels »), nous avons approfondi l'étude de ce concept, qui fut initialement développé au CEA/GRETh-LETh, laboratoire français de référence en la matière. L'idée fondamentale consiste à utiliser des géométries « intensifiées » d'échangeurs de chaleur à des fins de réactions chimiques, qui sont habituellement réalisées en cuve agitée. Ce programme a mis en évidence l'intérêt d'utiliser des échangeurs en continu, à condition que le procédé soit adapté à la réaction chimique (ce qui suppose une démarche conjointe de la production et de la R&D), en s'assurant notamment que la capacité d'évacuation de chaleur avec le fluide secondaire soit suffisante pour assurer la sécurité des opérations. De plus, ces installations permettent de traiter une ou plusieurs opérations unitaires sur un même élément, et offrent un avantage comparatif de compacité pour les réacteurs industriels. Les essais menés sur la plate-forme MEME du GRETh-LETh de Grenoble ont montré également une meilleure capacité des échangeurs multifonctionnels à réaliser un micromélange (mélange à l'échelle moléculaire) lorsque cela est nécessaire pour les réactions rapides et fortement exothermiques. Globalement, cela conduit à une **meilleure sélectivité**, une **meilleure sécurité**, et une **meilleure efficacité énergétique**. Ces éléments vont donc dans le sens des réponses attendues par les industriels.

Etudiés dans des conditions de laboratoire, il reste à entreprendre la phase de **développement industriel** des échangeurs multifonctionnels. Les études antérieures (Ferrouillat, 2003 ; Mohand-Kaci, 2007), ont reposé sur des expérimentations à l'échelle de maquettes de laboratoire, pour des productions de l'ordre de quelques litres par heure. L'objectif est d'atteindre les ordres de grandeur industriels, soit de **quelques tonnes par heure**. La problématique de passage à l'échelle industrielle, qui constitue le cœur de notre proposition de projet, comporte plusieurs aspects :

- ▀ définition des **règles d'extrapolation** prenant en compte les aspects thermiques, mécaniques et chimiques
- ▀ aspects de développement liés à la dynamique et la stabilité des réacteurs, invoquant le concept d'**effusivité**
- ▀ aspects de conception pour proposer des solutions de **maintien de performances** dans l'augmentation de la taille.

Un des objectifs du présent projet est donc d'explorer des voies originales pour la conception des principaux composants du système et, en particulier, le système de mélange qui est impliqué à la fois dans la cinétique chimique et dans l'échange de chaleur global. L'originalité porte à la fois sur le concept du mélangeur lui-même et sur les outils d'analyse et de prédiction. Un point important est que, dans le contexte actuel, la recherche doit concerner aussi bien le régime d'écoulement turbulent (intrinsèquement propice au mélange) que le régime d'écoulement laminaire (intrinsèquement peu propice au mélange), mais surtout les **régimes transitionnels** (dont on sait peu de choses). En effet, les solutions adoptées à terme pour le dimensionnement des échangeurs/réacteurs à échelle industrielle feront très certainement appel à une mise en parallèle de systèmes de dimensions réduites, une des questions ouvertes étant alors la dimension du système « élémentaire ». Le régime d'écoulement dans ce système élémentaire n'est donc pas décidable pour l'instant.

Dans le cadre de ce programme, nous envisageons des solutions basées sur l'acquis du groupe en matière d'intensification de mélange, ce qui n'empêche pas d'envisager pour le futur des propositions innovantes. Ces solutions seront validées à l'échelle du laboratoire, puis donneront lieu à une étude de cas sur un système de taille réelle.

# Intensification et optimisation énergétique des transferts lors de la condensation en micro-canaux par des surfaces nanostructurées et d'autres considérations architecturales



*Responsable scientifique : Hasna LOUAHLIA-GUALOUS*

LOUAHLIA-GUALOUS Hasna, Franche Comté Electronique Mécanique Thermique Optique (FEMTO-ST), département LPMO, 32 avenue de l'Observatoire, 25000 Besançon.  
BONTEMPS André, Laboratoire des Ecoulements Géophysiques et Industriels (LEGI), 1025 rue de la Piscine Domaine Universitaire 38402 St Martin d'Hères, BP 53 38041 Grenoble Cedex 9  
MISCEVIC Marc, Laboratoire PLAsmas et Conversion d'Energie (LAPLACE), Université Paul Sabatier, Bât. 3R1, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9.

L'utilisation des microsystèmes de refroidissement diphasique fermés (microboucles diphasique) utilisant un micro-évaporateur et un micro-condenseur permet de travailler à très faibles quantités de fluides caloporteurs, de réduire les contraintes liées à l'encombrement et le bruit, d'assurer une dissipation thermique et une répartition de température sensiblement uniforme dans le système et assurer un contrôle thermique.

Actuellement, la recherche scientifique dans le domaine de la microfluidique diphasique et des microsystèmes thermiques est un enjeu majeur. Le développement des moyens innovants, d'intensification des transferts thermiques associé à l'étude des phénomènes physiques locaux liés aux propriétés du fluide caloporteur et de la paroi contribuera au développement d'outils de modélisation multiphysique et de dimensionnement de nouvelles générations de microéchangeurs.

Ce projet de recherche fédérera les connaissances scientifiques et le savoir faire de trois laboratoires de recherches dans le domaine de la condensation et de l'évaporation en micro/minicanaux. Trois thématiques de recherche seront abordées, alliant à la fois intensification des transferts, miniaturisation et caractérisation thermique et hydrodynamique locale de l'écoulement en condensation. Le caractère innovant de ce projet réside sur l'étude d'une nouvelle gamme de microéchangeur en y intégrant deux nouvelles thématiques d'avenir : la nanofluidique et la nano/microstructuration de la surface d'échange. Ces deux fonctions sont essentielles et peuvent être parmi les clés permettant de réduire les nombreuses complexités limitant le développement énergétique des applications en nano et microsystèmes.

Le programme de recherche qui sera entrepris dans le cadre de ce projet suivra ces différentes étapes:

a- comparaison des performances énergétiques globales des microéchangeurs en quantifiant l'effet nanofluidique, nano/microstructures en microcanaux sur les coefficients d'échange thermique et sur les instabilités hydrodynamiques.

b- définition de l'architecture des canaux conduisant à la plus grande compacité du système. En parallèle, le modèle numérique instationnaire de l'écoulement capillaire sera étendu afin de coupler plusieurs canaux en parallèle reliés les uns aux autres par des boîtes d'entrée de sortie dans lesquels la pression sera imposée.

c- quantification de l'effet de la nature et de la taille des nano/microstructures et de celle des microcanaux sur l'efficacité énergétique du microsystème et sur la réduction des instabilités hydrodynamiques.



LE QUERE Patrick, XIN Shihe, PERROTIN Christophe, LIMSI, UPR 3251, BP133, 91403 Orsay  
PENOT François, LEMONNIER Denis, Lab d'Etudes Thermiques, LET-ENSMA, 86891, Futuroscope  
SOUFIANI Anouar, IACONA Estelle, BENET Arnaud, EM2C, UPR 288, ECP, 92295 Chatenay Malabry  
LAURIAT Guy, JOLY Cécile, LETEM, Bat. Lavoisier, Université de Marne-la-Vallée, 5, Bd Descartes, 77454  
Champs-sur-Marne  
JOUBERT Patrice, LEPTAB, Univ. La Rochelle, Pôle Sciences et Technologie, Av. Michel Crépeau, 17042,  
La Rochelle

Le projet a pour but de développer et valider une méthodologie numérique permettant de modéliser et simuler les transferts thermiques couplés convectifs-radiatifs-conductifs-condensation dans le contexte de la thermique de l'habitat. La spécificité de la démarche tient en la mise en synergie de compétences reconnues au plan national et international en convection naturelle transitionnelle et turbulente thermique et massique, détermination des échanges radiatifs des gaz réels, à la fois du point de vue des méthodes numériques et au plan expérimental. Les objectifs de

ce programme de recherche sont multiples, à la fois d'ordre scientifique et d'ordre applicatif : Développer une plateforme logicielle disposant de capacités prédictives réelles dans le contexte de la thermique de l'habitat, c'est à dire capable de modéliser et simuler de manière précise et les écoulements et transferts incluant la convection naturelle et mixte en régime turbulent et transitionnel, et les transferts radiatifs de l'air ambiant, la prise en compte de la condensation et les couplages pariétaux nécessaires

Obtenir des données expérimentales précises et fiables dans des conditions modèles pertinentes par rapport au contexte applicatif envisagé pour valider la chaîne de modélisation

Comprendre l'effet des couplages sur la dynamique spatio-temporelle de ces configurations, incluant des aspects de manipulation active voire de contrôle

Quantifier l'impact des diverses sources d'incertitudes de modélisation sur les sorties de la chaîne de simulation de manière à hiérarchiser l'importance des ingrédients constitutifs de la modélisation Par rapport à la finalité applicative, notre objectif est de déterminer, à partir de ces outils numériques et des données expérimentales, quel est le niveau de modélisation (modèle physique minimal) pertinent dans le contexte applicatif envisagé (2D/3D, niveau de finesse de description géométrique, conditions aux limites thermiques, validité de l'hypothèse de Boussinesq, rayonnement pariétal, prise en compte de l'humidité dans les forces d'archimède et dans le rayonnement des gaz, propriétés spectrales...), dans le but de proposer un modèle physique minimal pertinent.

## Approche pluridisciplinaire pour l'interprétation de tests hydrauliques et de traceur. Application à la géothermie



*Responsable scientifique : Mostafa FOURAR*

FOURAR Mostafa, RADILLA Giovanni, LEMTA, ENSEM-INPL, UMR 7563 CNRS - INPL – UHP, 2 avenue de la Forêt de Haye, BP 160, F-54504 Vandœuvre lès Nancy.  
SAUSSE Judith, G2R, UMR 7566 CNRS –INPL – UHP –CREGU, Département des Sciences de la Terre, Nancy Université, BP239, 54506 Vandoeuvre les Nancy.  
SANJUAN Bernard, BRGM, département Géothermie (GTH), 3, Av. Claude Guillemin, 45060 ORLEANS Cedex 02.

De nombreux tests de traceurs inter-puits ont été réalisés à Soultz (projet géothermique européen, <http://www.soultz.net>) entre 2000–2005 (Sanjuan et al., 2006). Les traceurs (composés organiques types Na-benzoate, 1,5-, 2,7-, 1,6- et 2,6-naphtalène disulfonate-nds et fluorescéine) ont été injectés entre les différents puits, à plus de 5000 m de profondeur, lors d'une boucle de circulation test. Les premières interprétations montrent que des circuits de circulations à long terme (jusqu'à 4 ans), complexes, se développent dans le réservoir et que la production de fluides géothermiques intègre une grande proportion de saumures naturellement présentes dans le massif granitique (Sanjuan et al, 2006). L'interprétation des événements microsismiques associés aux phases de stimulation de puits donne une première image de la propagation d'un front de pression dans le réservoir mais ne permet pas de reconstituer les circuits hydrauliques réellement empruntés par les fluides injectés.

L'objectif du projet APIT-GEOTHERMIE est donc d'améliorer la connaissance hydraulique actuelle du réservoir géothermique en interprétant et modélisant les tests de traceurs par de nouvelles approches. Ce projet met en commun les connaissances de 3 laboratoires: géochimie des traceurs (BRGM), géophysique et pétrophysique forage (G2R) et hydrodynamique et transport de traceur (LEMTA).

Une première étape a d'ores et déjà été réalisée. Elle permet d'avoir une image précise du réseau de fractures qui se développent à l'échelle des puits et du réservoir. Des perméabilités de fractures sont estimées et intégrées dans un modèle 3D réalisé sous GOcad (Earth Decision, Paradigm). Des interprétations hydrauliques des essais de puits ont également été réalisées à partir des logs de débits enregistrés lors des stimulations hydrauliques réalisées à Soultz. Ce modèle 3D géométrique sera prochainement intégré dans un modèle hydraulique Fraca Flow (Beicip, Franlab). Le réservoir sera alors caractérisé en termes de milieu poreux équivalent qui prendra en compte la fracturation de la roche et ses propriétés pétrophysiques (altérations, porosité, perméabilité).

La seconde étape du projet consistera à utiliser les interprétations géochimiques des tests de traceurs pour proposer des approches classiques de convection-dispersion, mais également une nouvelle approche basée sur la notion de milieu poreux stratifié équivalent dérivé du modèle 3D et qui permettra de relier théoriquement le flux de traceur à la variance des perméabilités dans le réservoir fracturé.

## Concentrateurs solaires pour le captage et la conversion de l'énergie solaire à haute température



Responsable scientifique : Alain FERRIERE

FERRIERE Alain, FLAMANT Gilles, HERNANDEZ Daniel, Laboratoire Procédés Matériaux et Energie Solaire (PROMES), CNRS, UPR 8521, 7 rue du four solaire, 66120 Font-Romeu

EL HAFI Mouna, BEZIAN Jean-Jacques, centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés de Solides Divisés en Energétique et Environnement (RAPSODEE), UMR CNRS 2324, Ecole des Mines d'Albi, 81813 Albi

MAUSSION Pascal, REGNIER Jeremi, RICARDEAU Frédéric, SARENI Bruno, Laboratoire PLASmas et Conversion d'Energie (LAPLACE), UMR 5213, Institut National Polytechnique de Toulouse, site N7, 2 rue Camichel, 31071 Toulouse

CHAVEL Pierre, MERCIER Raymond, Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique, UMR 8501, Campus polytechnique, RD128, 91127 Palaiseau

La concentration du rayonnement solaire permet d'augmenter de plusieurs ordres de grandeur la densité de flux utilisable par rapport à celle délivrée par le soleil au sol. Un des principaux verrous rencontrés aujourd'hui concerne la maîtrise du flux solaire concentré. Comment concentrer une forte puissance avec un facteur de concentration élevé sans sacrifier à l'efficacité ? Comment obtenir une distribution uniforme du flux solaire sur la surface de l'absorbeur/convertisseur ? Le programme de recherche envisagé dans le projet CONSOL vise trois objectifs majeurs : 1-maîtriser la distribution de flux sur les parois des absorbeurs, 2-optimiser le couplage entre le système optique concentrateur et l'étage récepteur en aval, et 3-fiabiliser les systèmes de motorisation et de contrôle des héliostats/miroirs paraboliques.

Le projet CONSOL est organisé en quatre thèmes de recherche:

1. Adapter au problème un outil de conception de systèmes optiques concentrateurs répondant au problème de couplage: comment concevoir un champ d'héliostats pour respecter au mieux une cartographie de flux sur une surface donnée ? On aura recours à des concepts innovants, notamment les optiques secondaires de type « beam-down » ou surconcentrateurs.
2. Développer un outil de simulation et de dimensionnement fondé sur un logiciel de calcul par lancers de rayons et une méthode statistique de type Monte-Carlo.
3. Optimiser les systèmes concentrateurs du point de vue électro-mécanique, en proposant des solutions innovantes, fiables et à moindre coût pour l'orientation des surfaces mobiles et le diagnostic des moteurs (poursuite du soleil).
4. Développer des méthodes de mesure de flux in situ permettant de qualifier le faisceau solaire concentré incident sur la (les) surface(s) de l'absorbeur.

On se donne comme cas d'étude de référence la recherche de configuration optimale d'un champ solaire de 4000 m<sup>2</sup> capable de concentrer le rayonnement solaire de manière uniforme sur un absorbeur plan de surface 5 m<sup>2</sup>. Les paramètres principaux sont la surface unitaire des héliostats et leur position dans le champ, la position et l'orientation de l'absorbeur. Des concepts innovants d'héliostats sont étudiés, comme par exemple des facettes élémentaires mobiles.

L'étude en cours des systèmes de contrôles-commande vise à optimiser la précision de pointage et la disponibilité des héliostats. On conçoit une commande capable de diagnostiquer une panne ou un défaut et de secourir un héliostat défectueux en mobilisant par exemple momentanément la ressource d'un héliostat voisin. Un banc de simulation d'une ligne complète de commande est en cours de conception.

Un outil de simulation numérique de la concentration du rayonnement solaire est en développement, pour évaluer la puissance totale délivrée, la distribution de densité de flux sur la surface de l'absorbeur, ainsi que la sensibilité du flux solaire ou de sa distribution aux paramètres des composants (propriétés optiques et orientation des surfaces réfléchissantes ou absorbantes).

Enfin on développe une méthode de mesure du flux solaire et de sa distribution délivrée par le champ d'héliostats à l'entrée du récepteur, ainsi qu'une méthode de contrôle de la qualité d'un héliostat. Ces méthodes sont fondées sur l'analyse d'images formées sur des surfaces réfléchissantes diffuses.

# Le tungstène pour la fusion: comportement de l'Hélium et de l'Hydrogène sous irradiation par le tungstène, études expérimentales et théoriques



Responsable scientifique : - Marie-France BARTHE

M F BARTHE, P. E. LHUILLIER, P. DESGARDIN, T. SAUVAGE, CERI-CNRS Orléans  
J. CHENE, Equipe CEA/CNRS H/matériaux, UMR8587, LECA, CEA Saclay  
C. BECQUART, C. DOMAIN, LMPGM, Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux, UMR 8517.

La conception de réacteurs capables de produire de l'électricité par fusion thermonucléaire, passe, entre autres, par la connaissance du comportement des matériaux soumis au plasma -flux d'hélium et d'hydrogène (deutérium et tritium)- et aux neutrons de 14MeV produits par la réaction de fusion. Dans ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor), le tungstène est envisagé pour recouvrir le « divertor » un des éléments qui fera face au plasma, et fonctionnera à des températures de l'ordre de 1000°C. Son utilisation dans DEMO, le réacteur qu'il faudra construire pour valider ce mode de production d'électricité, implique de prévoir son comportement dans des conditions extrêmes d'irradiation puisque la production de neutrons de 14 MeV sera largement plus importante que dans ITER, DEMO étant 4 fois plus puissant qu'ITER.

L'objectif de ce projet est d'allier des *études expérimentales et théoriques* pour déterminer *des propriétés fondamentales des défauts lacunaires, de l'hélium et de l'hydrogène* et de leurs interactions, dans le tungstène. Ces données sont indispensables pour alimenter les codes de calculs qui permettront de prévoir l'état de W en réacteur. Le rôle des impuretés sera spécialement examiné. Ce projet s'articule sur la collaboration étroite entre 3 équipes de recherche de 3 laboratoires différents possédant des outils particulièrement adaptés et des compétences complémentaires : le CERI, le LECA pour la partie expérimentale et le LMPGM pour la partie théorique. Un des points remarquables de ce projet est la collaboration étroite qui existe entre les laboratoires fournisseurs de données expérimentales et les laboratoires spécialistes de la modélisation, outil de plus en plus indispensable pour la prévision des comportements.

Ce travail est soutenu par une bourse de thèse financée par la région Centre et le CNRS.

Parmi les techniques expérimentales utilisées, signalons plus spécifiquement

- ▀ la spectroscopie d'annihilation de positons (PAS) mise en œuvre au CERI, technique indispensable pour sonder les défauts lacunaires dans les métaux,
- ▀ l'analyse par réaction nucléaire (NRA) particulièrement adaptée pour le dosage des éléments légers comme He (isotope  $^3\text{He}$ ) et H (isotope deutérium  $^2\text{H}$ ),
- ▀ et l'hydrogénation par chargement cathodique qui permet d'introduire de H (et ses isotopes deutérium, ou tritium) à température ambiante sans introduction de défauts présentant ainsi l'avantage de contrôler indépendamment l'introduction de défauts et celle de l'hydrogène et de l'hélium.

Les calculs théoriques qui seront développés dans ce travail sont de 2 types : d'une part, des calculs ab initio seront effectués afin d'étudier les mécanismes élémentaires d'interaction des lacunes et de H et He avec les impuretés présentes dans les matériaux utilisés expérimentalement. Ces calculs seront effectués avec le code VASP<sup>1</sup> dans le cadre de la fonctionnelle de la densité. D'autre part, les données ainsi obtenues seront utilisées dans une simulation à l'échelle mésoscopique, à l'aide d'un code de Monte Carlo Cinétique, afin de déterminer l'évolution de la microstructure après implantation lors de recuit dans des conditions les plus proches possible des expériences.

<sup>1</sup> G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47** (1993) 558 ; ibid. Phys. Rev. B **49** (1994) 14251. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6** (1996) 15.



PERRIN Lara, Laboratoire Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (CNRS/LMOPS)  
GUILLEREZ Stéphane, Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux (CEA/LITEN)

Pour tenter de répondre à une croissance explosive de la consommation énergétique et à l'épuisement inéluctable des énergies fossiles, les nouvelles technologies de l'énergie sont au centre d'une intense activité de recherche pour tenter d'apporter des solutions viables économiquement mais aussi plus respectueuses de l'environnement en réduisant la production de CO<sub>2</sub> qui contribue fortement à l'effet de serre et dont on commence à en mesurer les conséquences néfastes sur le réchauffement de la terre. Parmi les différentes technologies identifiées à ce jour, la conversion photovoltaïque est considérée comme une des voies les plus prometteuses pour notamment répondre aux besoins en énergie dans l'habitat. Cette source d'énergie renouvelable et inépuisable, doit son développement actuel à la chimie du silicium dont les propriétés permettent à ce jour d'atteindre un taux de conversion moyen de 15-20% pour les modules actuellement commercialisés. Si de telles performances ont permis le lancement de cette filière, par ailleurs soutenue dans certains pays par une politique volontariste, le coût de fabrication de cellules photovoltaïques silicium est un frein réel à son développement. Diverses pistes sont actuellement explorées pour solutionner ce problème comme celle impliquant des matériaux organiques en lieu et place du silicium. En effet, compte tenu des procédés de fabrication utilisés (dépôts couches minces) pour la conception de cellules photovoltaïques organiques, on peut raisonnablement envisager un coût de fabrication moindre. Cela dit, les performances de ces cellules obtenues à ce jour sont encore trop limitées (rendement de conversion de 5%). Etant donné la très grande diversité des composés organiques présentant des propriétés favorables au processus photovoltaïque, la réalisation de cellules aux performances améliorées est néanmoins un challenge réaliste.

Ainsi le laboratoire se propose, dans le cadre de ce projet, de développer des recherches sur de nouveaux matériaux actifs permettant d'augmenter l'efficacité de collection des photons en décalant le spectre d'absorption vers les basses énergies, par rapport aux meilleurs polymères actuellement utilisés. Quelques publications récentes<sup>2</sup> de *Konarka Austria* montrent l'importance de réduire le gap du matériau actif donneur si l'on veut pouvoir atteindre les 10% de conversion photovoltaïque. Ces polymères, dits 'faible gap', peuvent notamment être obtenus en alternant, dans la chaîne conjuguée, des motifs respectivement donneurs (riches en électrons) et accepteurs (pauvres en électrons). Cette stratégie d'ingénierie du gap d'apparence assez simple est paradoxalement très peu développée en France, où les chimistes ont tendance à développer des matériaux aux architectures plus élaborées avec une prise de risque très importante. Le fort couplage entre chimistes et technologues autour de ce projet permettra un retour d'expérience direct permettant d'adapter finement la structure chimique des polymères aux exigences de mise en œuvre et d'efficacité de conversion.

<sup>2</sup> a) High Photovoltaic Performance of a Low-Bandgap Polymer; D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec : **Advanced Materials** **18**, 2884-2889 (2006).

b) Design Rules for Donor in Bulk-Heterojunction Solar Cells-Toward 10% Energy-Conversion Efficiency; M. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C. Brabec : **Advanced Materials** **18**, 789-794 (2006).

## Thermoélectricité pour la récupération d'énergie



Responsable scientifique : Antoine MAIGNAN

Antoine MAIGNAN, Laboratoire CRISMAT UMR 6508, CNRS/ENSICAEN, 14050 Caen cedex 4.  
GODART Claude, Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est (ICMPE), 94320 THIAIS.

SCHERRER Hubert, Laboratoire de Physique des Matériaux, Ecole des Mines de Nancy, 54042 NANCY.

DOUMERC Jean-Pierre, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, 33608 PESSAC.

TEDENAC Jean-Claude, Inst C. Gerhart, Eq Matériaux Organisés Fonctionnels, 34095 MONTPELLIER.

LUO Lingai, LOCIE-Polytech'savoie, Savoie technolac, 73376 LE BOURGET DU LAC.

Bien que l'efficacité de la plupart des modules thermoélectriques soit faible, il existe une demande croissante pour la production d'énergie électrique par utilisation de grands gradients thermiques comme l'utilisation de la chaleur des gaz d'échappement. En France, un tel module, avec une efficacité de 10%, permettrait d'économiser 1,6MTEP auxquelles s'ajouteraient des économies supplémentaires si on l'utilise aussi pour les véhicules hybrides ou lors de la combustion de déchets. Dans tous ces cas, la simplicité, la fiabilité, ainsi que l'absence de toutes pièces mobiles des systèmes thermoélectriques qui ne génèrent aucune pollution, et ce, à coût de fonctionnement nuls, contrebalancent le coût de fabrication actuellement relativement élevé lié à l'absence de production de masse - et la faible efficacité (typiquement inférieure à 5%) de ces matériaux dont l'amélioration récente des performances a déjà permis d'atteindre une efficacité de 15% (Jet Propulsion Lab. aux USA).

A ce jour la qualification des performances des matériaux thermoélectriques (figure de mérite) et des prototypes de conversion d'énergie (efficacité) est complexe du point de vue expérimental.

Elle nécessite d'une part de développer une problématique « métrologie » pour garantir des performances aux partenaires industriels (Round Robin method) et d'autre part de proposer des outils de modélisation fiables pour optimiser les géométries des thermoéléments et améliorer les transferts thermiques (air/module TE, liquide/module TE).

Les actions engagées dans ce programme concernent, d'une part, la qualification de matériaux thermoélectriques et, d'autre part, le test des prototypes de générateurs thermoélectriques ainsi que la modélisation théorique des échanges thermiques. Ces deux types d'action sont résumés dans l'échéancier récapitulatif du projet:

	Matériaux performants	Matériaux modélisation	Prototype modélisation	Prototype réalisation
2007	skutterudites (900K), p et n : CMTR-ICMPE Zn <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> (700K), p : ICG FeSi <sub>2</sub> (1000K), p et n : LPM PbTe (1000K), n : ICG Cobaltite et manganite: ICMCB et CRISMAT (1200K)	choix du matériau : FeSi <sub>2</sub> courbes $\kappa$ , $\rho$ , LPM LOCIE : rassemble les résultats des simulations (ICMPE, LPM, ICG)	tests jusqu'à 1000K: LPM, CRISMAT modélisation des transferts CRISMAT LOCIE	FeSi <sub>2</sub> (LPM)
2008	Zn <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> (700K), p : ICG PbTe (1000K), n : ICG Cobaltites p et manganites n: CRISMAT et ICMCB (1200K)		tests jusqu'à 1000 K: LPM, CRISMAT modélisation des transferts: CRISMAT, LOCIE	Skutterudites (CMTR-ICMPE)

Le présent projet a pour but de fournir des démonstrateurs opérationnels aux performances qualifiées à même d'être testés pour les secteurs industriels visés. En particulier, une estimation précise de la puissance délivrable en W/cm<sup>2</sup> de module sera fournie. Cette approche interdisciplinaire du problème ouvrira donc de nouvelles perspectives au sujet. En effet sur la base des modélisations et forts des compétences en synthèse de nouveaux matériaux et en caractérisation de leur figure de mérite, les laboratoires participants pourront proposer différents types de solutions:

- association de matériaux,
- choix des plaques d'assemblage,
- type de contacts électriques, pour répondre plus spécifiquement aux demandes d'industriels.

Ces opérations seront alors contractualisées entre les laboratoires concernés et les industriels à travers la plateforme technologique sur les matériaux thermoélectriques.

## Diffusion Internet des Modèles pour la Conception Optimale des Dispositifs Electriques



*Responsable scientifique : Frédéric WURTZ*

WURTZ Frédéric, G2ELAB, UMR 5269 INPG-UJF-CNRS, ENSIEG, 38402 ST MARTIN D'HERES

KRÄHENBÜHL Laurent, AMPERE, UMR CNRS 5005, Ecole Centrale de Lyon, 69134 ECULLY

MARCHAND Claude, Lab. de Génie Electrique de Paris, UMR 8507, CNRS, 91192 GIF SUR YVETTE

ESPANET Christophe, Laboratoire de recherche en électronique, électrotechnique et systèmes, Université de Franche-Comté, 90010 BELFORT

BRISSET Stéphane, Lab. d'Electrotech. et d'Electronique de Puissance, ECL, 59651 VILLENEUVE D'ASCQ

POURROY Franck, Lab. Sc. pour la Conception, l'Optim. et la Production, CNRS, INPG, 38000 GRENOBLE

RIEU Dominique, Lab. d'Informatique de Grenoble, INPG, CNRS, UMR 5217, 38402 ST MARTIN D'HERES

MILLE Alain, Lab. InfoRmatique en Images et Systèmes d'info, CNRS UMR 5205, 69622 VILLEURBANNE

L'objectif de ce projet est d'apporter une contribution significative à la problématique d'optimisation de convertisseurs électromécaniques et d'électroniques de puissance servant à faire transiter et convertir l'énergie électrique. Celle-ci représentant 23% de l'énergie disponible en France, on comprendra l'importance d'une optimisation énergétique de ces dispositifs.

La communauté du génie électrique qui s'intéresse à la conception optimale énergétique de ces dispositifs, regroupée dans un précédent GDR et dans le GDR SEEDS actuel, est arrivée à la conclusion que l'un des verrous principaux à l'utilisation d'outils de conception et d'optimisation de ces dispositifs était la disponibilité des modèles mathématiques et physiques des composants.

Des modèles sont certes disponibles :

- ▀ dans des publications, mais ce mode de diffusion à lui seul n'est plus suffisamment efficace, car il implique un lourd investissement pour recoder les modèles, avec souvent des informations manquantes et le sentiment de perdre du temps à refaire ce qui a été déjà fait,
- ▀ dans des bibliothèques d'outils de simulation : mais ces modèles sont souvent trop généraux, non explicites (de type boîte noire), plutôt dédiés à la simulation qu'à l'optimisation, et avec souvent des calculs de pertes trop généraux et pas assez fins et précis, en tout cas peu représentatifs du savoir faire le plus récent des laboratoires.

Il est donc nécessaire d'aller vers un nouveau vecteur de capitalisation et de diffusion des savoirs que constituent les modèles pour la simulation et la conception optimale.

C'est pourquoi cette communauté veut lancer un projet pour s'équiper d'une plate-forme Internet permettant la capitalisation et la diffusion des modèles physiques et mathématiques utiles pour la conception optimale d'un point de vue énergétique des dispositifs du génie électrique. Ceci doit permettre d'atteindre les deux objectifs opérationnels suivants :

- ▀ La capitalisation et l'échange de ces modèles entre les acteurs de cette communauté de recherche.
- ▀ A terme, lorsque cette plate-forme sera au point, la diffusion de ces modèles vers l'enseignement, vers la R&D et vers l'industrie, et ceci à la fois au niveau national et international. Ceci doit favoriser une diffusion efficace et rapide du « meilleur » des modèles pour la conception et l'optimisation des dispositifs électrique, et induire un impact significatif vers une conception énergétiquement efficace de ces derniers.

Un noyau de laboratoire de la communauté SEEDS (G2ELAB, Ampère, L2ES, ...) aidera à spécifier cette plate forme et à fournir les premiers modèles.

Ce projet se fera dans un cadre inter-disciplinaire, avec :

- ▀ Un laboratoire spécialiste de questions d'ingénierie de la connaissance et de conception collaborative (G-SCOP - Grenoble)
- ▀ Un laboratoire spécialiste des systèmes d'informations (LIG - Grenoble)
- ▀ Un laboratoire spécialiste de l'expérience tracée qui doit permet d'avoir un retour sur l'usage et de la plate-forme de capitalisation et d'échanges de savoir (LIRIS - Lyon).

Cette inter-disciplinarité nous permettra de spécifier au mieux cette plate-forme, pour en faire le système de diffusion des savoirs en terme de modèles pour l'optimisation énergétique des dispositif en utilisant le « meilleur » du savoir faire en terme de système d'information et d'ingénierie de la connaissance.

# Développement de composites à base de carbones nanostructurés pour supercondensateurs de haute performance

*Responsable scientifique : François BEGUIN*



BEGUIN François, RAYMUNDO-PINERO Encarnacion, Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CRMD), UMR 6619, CNRS-Université, 45071 ORLEANS  
VIX Cathie, Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces (ICSI), UPR 9069, 68057 MULHOUSE  
PELLENQ Roland, Centre de Recherche en Matière Condensée et Nanosciences, 13288 MARSEILLE  
ROUZAUD Jean Noël, Laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure, UMR 8538, 75231 PARIS

Les marchés d'utilisation des supercondensateurs imposent d'améliorer leur densité d'énergie massique et volumique, tout en gardant une puissance importante. Il s'agit donc d'accroître la capacité des matériaux d'électrodes et la tension de fonctionnement des supercondensateurs, et de réduire leur résistance. Afin d'atteindre ces objectifs, deux types de matériaux innovants sont développés dans ce projet, en tenant compte du milieu électrolytique et donc du mode de stockage.

Pour le milieu organique, il s'agit essentiellement d'optimiser la capacité spécifique de carbones nanoporeux. Les matériaux sont élaborés en tenant compte des informations fournies par les simulations numériques. Ces dernières permettent de déterminer i) la taille des pores souhaitable pour un piégeage optimal des ions dans un électrolyte donné; ii) la tortuosité acceptable pour les chemins d'accès à ces pores. L'utilisation de carbones de porosités différentes permet d'ajuster la taille des pores à chaque type d'ion stocké aux deux électrodes.

Pour le milieu aqueux, la contribution pseudo-capacitive apportée par certains matériaux est mise à profit. Des matériaux nanoarchitecturés à squelette carboné sont développés de façon à se rapprocher de la capacité théorique de la matière active : i) des carbones dopés à l'azote ou à l'oxygène obtenus par réplique de zéolithes ; ii) des nanocomposites carbone/oxyde obtenus par dépôt de  $MnO_2$  dans des matrices carbonées (carbones mésoporeux 3D, nanotubes, ...).

Les principaux travaux accomplis dans le cadre de ce projet sont :

- la synthèse de carbones de nanoporosité contrôlée et de nanocomposites à matrice carbonée ;
- une caractérisation fine de la nanotexture et de la fonctionnalité de surface des matériaux ;
- la simulation de la formation de la double couche électrochimique dans l'espace contraint de nanopores ;
- la mesure des propriétés électrochimiques des matériaux dans des cellules à trois et deux électrodes.

## Interrupteur supraconducteur et convertisseurs associés



*Responsable scientifique : Guillaume FONTES*

FONTES Guillaume, LAPLACE (Laboratoire PLAsmas et Conversion d'Energie) site ENSEEIHT, 2 rue Camichel, 31071 Toulouse.

TIXADOR Pascal, G2ELab (Grenoble Génie Electrique Laboratoire), G2Elab (ENSIEG)  
BP 46 - Cedex, 38402 Grenoble.

PORCAR Laureline, Laboratoire Louis Neel, BP166, 38402 Grenoble.

TURPIN Christophe, LAPLACE (Laboratoire PLAsmas et Conversion d'Energie) site ENSEEIHT, 2 rue Camichel, 31071 Toulouse.

Les interrupteurs silicium conventionnels montrent quelques limitations énergétiques (notamment la chute de tension à l'état passant) quand ils doivent répondre à des cahiers des charges associant des courants élevés (plusieurs centaines d'ampères) et des tensions très faibles (quelques volts). Une alternative possible aux interrupteurs silicium pourrait ainsi être des interrupteurs supraconducteurs. L'état passant serait l'état supraconducteur du matériau utilisé et l'état bloqué son état normal.

Ce projet comportera deux parties principales.

Une première partie sera principalement expérimentale avec la réalisation et les tests d'interrupteurs supraconducteurs. Les essais permettront d'avoir quelques performances : temps de réponse, analyses des limitations...

Une deuxième partie concerne les convertisseurs eux-mêmes qui doivent tenir compte des spécificités apportées par les composants supraconducteurs. L'électronique de puissance actuelle repose sur la cellule de commutation : association d'un interrupteur (commutation commandée) et d'une diode (commutation spontanée). Ne disposant pas d'une diode supraconductrice à ce jour, il s'agira d'imaginer de nouveaux mécanismes de commutation permettant la conversion d'énergie.

## Impact du mode d'alimentation sur des Diodes Electro Luminescentes (LED) blanches pour l'éclairage d'intérieur - adaptation aux sources d'énergie décentralisées et durée de vie



*Responsable scientifique : Georges ZISSIS*

ZISSIS Georges, BHOSLE Sounil, LAPLACE UMR5213, Université Paul Sabatier, Bat 3R2, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9.  
SECHILARIU Manuela, ENRECH-XENA Claudia, Université de Technologie de Compiègne-GSU, Centre de recherche Royallieu, bâtiment Pierre Guillaumat 2, BP 60319, 60203 Compiègne.

Les bâtiments de demain seront dotés de systèmes à énergie délocalisée issue de générateurs à courant continu. Afin de garantir la meilleure efficacité au système source d'énergie./utilisation, il est nécessaire de limiter le nombre de convertisseurs présents dans la chaîne et de profiter de la génération de courant continu des sources d'énergie renouvelable (telles que les cellules photovoltaïques, piles à combustible...). Dans le domaine de l'éclairage, l'économie d'énergie est potentiellement importante en utilisant des convertisseurs adaptés et des sources de lumière à base de LED. Cependant, ces dernières ont des caractéristiques de fonctionnement, de vieillissement et de qualité de rendu lumineux radicalement différentes des sources conventionnelles (incandescentes ou fluorescentes). Il est donc nécessaire de mener une étude de fond sur l'influence du mode d'alimentation sur ces sources afin de déterminer les caractéristiques idéales d'un convertisseur - dans le contexte de sources d'énergie renouvelable délocalisées - permettant un éclairage efficace, confortable et durable à base de LED.

# Optimisation d'une chaîne de conversion vent - électricité dans le contexte d'un réseau îlien par la prise en compte du caractère stochastique de la vitesse du vent en Guadeloupe

Responsable scientifique : Xavier ROBOAM



ROBOAM Xavier, SARENI Bruno, LAPLACE, UMR CNRS-INPT-UPS 5213, site ENSEEIHT, 2 Rue Camichel, 31071 Toulouse Cedex 7  
BLONBOU Ruddy, CALIF Rudy, GRER (Groupe de Recherches sur les Energies Renouvelables), Université Antilles Guyane, 97 159 Pointe à Pitre, Guadeloupe  
EMILION Richard, MAPMO, UMR6628, Université d'ORLEANS, BP 6759, 45067 Orléans Cedex 2

Ce projet met en contact les communautés scientifiques du traitement du signal du traitement l'électricité et de la conversion d'énergie électromécanique. L'optimisation au niveau système d'une chaîne de conversion d'énergie éolienne pose le problème fondamental de la robustesse des solutions conçues vis-à-vis des multiples possibilités (classes) de gisement éolien, voire aussi des divers modes de consommation de cette énergie. A noter qu'en éolien, la puissance évoluant dans le cube de la vitesse du vent, le couplage est particulièrement fort entre l'environnement et le système de conversion d'énergie et nécessite donc une réflexion sur la représentation du gisement éolien.

Ainsi, le LAPLACE travaille dans le cadre d'OPTEOLE sur l'optimisation d'une chaîne éolienne principalement dédiée aux systèmes de petite puissance. Grâce à l'utilisation d'un algorithme d'optimisation multicritères (efficacité énergétique, masse) sous un ensemble de contraintes (thermiques, technologiques,...), nous avons montré<sup>1</sup> qu'une adaptation efficace de cette chaîne à coût minimal est possible si les différents éléments de la chaîne (voilure, génératrice, bus continu) sont bien adaptés entre eux et avec le gisement. Dans ce travail, nous avons entrevu la question de la prise en compte du gisement éolien au plan statistique: l'optimisation opère ainsi à partir d'un chronogramme issu d'une statistique de Weibull auquel on ajoute une composante de turbulence elle-même issue d'une statistique Gaussienne.

De son côté le GRER a effectué des mesures anémométriques en Guadeloupe, sur un site de production d'électricité par machine éolienne<sup>2</sup>. Deux cadences d'échantillonnage ont été utilisées : plusieurs mois de mesures de vent échantillonnées à 1 Hz et un mois et demi de mesures échantillonnées à 20 Hz sont déjà disponibles. Le classement des différentes séquences temporelles de vitesse de vent sera effectué sur la base de leurs caractéristiques (fonction densité de probabilité, fonction d'autocorrélation, spectres, ...) et leur occurrence statistique précisée. Une sélection de séries temporelles types, représentatives de chacune des classes identifiées, sera proposée et utilisée pour procéder à l'optimisation de la chaîne éolienne, couplant classe & statistique de gisement – turbine éolienne – générateur – redresseur – connexion au réseau – consommation et gestion système électrique.

Enfin, le MAPMO travaille avec le GRER sur les densités de probabilité de la vitesse du vent sur des fenêtres de 10mn pour des objectifs de prévision à court terme de la vitesse et donc de l'énergie. Nous avons réussi à identifier 4 classes de densités en utilisant une méthode d'estimation de mélanges de lois adaptées aux histogrammes : les lois de Dirichlet. On a ainsi une représentation paramétrique de chaque classe alors qu'aucune hypothèse paramétrique n'a été mise sur les densités. Ce travail devrait faciliter la prévision car on peut espérer que celle-ci diffère d'une classe à l'autre. Il est donc envisagé d'étudier le processus formé par la série chronologique des numéros de classe : estimation de la durée dans une même classe, transition d'une classe à l'autre, changements de régime. Il est envisagé ensuite d'étudier la prévision pendant un régime donné et d'établir enfin un modèle de prévision exploitable par la composante électronique.

## Perspectives :

Les perspectives immédiates de ces travaux concernent l'utilisation des cycles de gisement classés par le GRER et le MAPMO dans le cadre de l'optimisation de la chaîne éolienne traitée par le LAPLACE. L'optimisation de la chaîne éolienne sera ainsi, par le biais d'un nouveau travail de thèse, adapté au contexte d'un réseau îlien tel que celui de la Guadeloupe.

[1] A. ABDELLI, Optimisation multicritère d'une chaîne éolienne passive, Thèse de doctorat de l'INPT, 15 Octobre 2007

[2] R. Calif, Mesure et analyse de la vitesse du vent : Modèles pour la prévision sur les échelles de temps inférieure à l'heure. Thèse de doctorat de l'UAG, Décembre 2005

# Matériaux Carbonés Optoconducteurs : applications aux procédés de dépollution des eaux par voie solaire

Responsable scientifique : Gaël PLANTARD



PLANTARD Gaël, GOETZ Vincent, Procédés Matériaux et Energies Solaire PROMES, UPR CNRS 8521, PERPIGNAN

CAUSSAT Brigitte, COUFORT Carole, Laboratoire Génie Chimique, UMR CNRS 5503, Toulouse

OULAHNA Driss, Laboratoire de Génie des Procédés des Solides Divisés, UMR CNRS 2392

Centre Poudres et Procédés -Ecole Mines d'Albi-Carmaux, 81013 ALBI

MARILLET José, Verre-It, 53 rue des Yeuses, 34970 LATTES MAURIN

DUFFOURS Laurent, Primeverre, Pat du millénaire, 1350 1v Albert Einstein, 34000 Montpellier

L'application cible les procédés de dépollution photocatalytique par voie solaire, ainsi que de nombreux procédés novateurs (bioprocédés, procédés oxydation avancés hybrides) impliqués dans la dépollution des eaux (Eaux Résiduaire Industrielle et Urbaine ; ERI et ERU). Il s'agit de développer des matériaux assurant le fonctionnement optimal des procédés de dépollution par utilisation de l'énergie solaire : l'héliocatalyse.

Le principe de la photocatalyse consiste à photoexciter un oxyde métallique (semi-conducteur) sous rayonnement ultraviolet (UV), en initiant en surface des réactions d'oxydoréductions de types radicalaires. Ces radicaux sont extrêmement réactifs et jouent les rôles de précurseurs et de moteurs des réactions de dégradations des molécules de polluants. Dans ce contexte, le matériau fonctionnel doit a priori répondre à trois critères clés, à savoir assurer la photoexcitation du semi-conducteur, développer une interface molécules-catalyseur efficace et permettre une bonne accessibilité des molécules à cette interface.

Afin d'apporter des solutions novatrices, l'enjeu est de parvenir à concevoir des supports 3D performants qui permettront de répondre aux conditions présentées en vue de leur intégration dans un procédé de traitement par voie d'héliocatalyse solaire. Mais, Ceci passe nécessairement par l'élaboration de matériaux fonctionnels innovants. Ainsi, l'objectif premier du projet de recherche vise à développer une nouvelle gamme de matériaux opérationnels dans les procédés de dépollution par photocatalyse. A long terme, La mousse carbonée revêtue de  $\text{TiO}_2$  est le matériau final que nous pensons conceptualiser : l'architecture du squelette carboné assure la transmission du rayonnement et la texture du carbone constituant ce squelette joue le rôle d'adsorbant. Actuellement, les matériaux qui disposent de bonnes capacités de concentration par adsorption (matériaux carbonés, zéolithes) sont de très mauvais conducteurs optiques. A l'opposé, les matériaux dits optoconducteurs (verres, fibres) possèdent des qualités d'adsorption très moyennes. Les travaux que nous souhaitons mener abordent la problématique en associant des matériaux présentant des propriétés complémentaires. Cette collaboration réalisée à travers ce projet exploratoire consiste ainsi à aborder le matériau par ses deux extrêmes à savoir, une gamme de matériaux supports « idéalement » optoconducteurs mais non adsorbants et une gamme de matériaux supports « idéalement » adsorbants mais quasiment opaques aux UV.

Dans le cadre de ce projet exploratoire, notre démarche est tout d'abord bibliographique. Ainsi, nous classerons les familles de matériaux adsorbants en vue de déterminer ceux répondant conjointement à une capacité d'adsorption importante et à une réversibilité des cycles de sorption-désorption. Une étude bibliographique sera également consacrée à la recherche de matériaux industriels optoconducteurs (mousses, fibres) ainsi qu'aux diverses méthodes d'élaboration des mousses. Du point de vue expérimental, nous nous consacrerons essentiellement à l'association matériaux carbonés/photocatalyseur. Ce volet consiste à travailler sur des supports carbonés existants et/ou à mettre en œuvre des méthodes d'élaboration permettant d'associer de manière intime et contrôlée un matériau adsorbant et le photocatalyseur. Les collaborations visent d'une part, à rechercher des matériaux répondants aux critères exigés et à montrer la faisabilité et l'applicabilité de différents types de procédés. Ainsi, il s'agit de confronter les approches expérimentales de mise en forme et d'association des constituants, pour optimiser la phase de fabrication. Nous envisageons également d'établir les isothermes de matériaux modèles vis-à-vis d'une molécule modèle et de déterminer les cinétiques de sorption-désorption. Ce travail passera par la mise en place d'une expérimentation permettant de réaliser une isotherme d'adsorption en phase liquide de la molécule polluante retenue.

## Faisabilité du couplage de systèmes de convertisseurs à cellules photovoltaïques travaillant sous concentration à des éléments thermoélectriques



Responsable scientifique : Alain FOURCARAN

Alain FOUCHARAN, IES, UMR 5214, Université Montpellier II, Place E. Bataillon, 34095 MONTPELLIER cedex 5.

DOLLET Alain, Laboratoire PROMES, UPR 8521, Rambla de la thermodynamique, Tecnosud, 66100 PERPIGNAN.

JOULAIN Karl, LET, UMR 6608, Avenue Clément Ader. BP 40109, Futuroscope, 86961 POITIERS.

L'utilisation de la concentration du rayonnement solaire pourrait contribuer fortement à l'essor d'une nouvelle génération de dispositifs photovoltaïques (PV) à très haut rendement de conversion. Cependant, pour être efficaces, ces dispositifs doivent gérer l'augmentation de température des cellules photovoltaïques soumises à un flux solaire très intense. L'adjonction de générateurs thermoélectriques présentant un facteur de mérite élevé pourrait permettre de compenser en partie la perte de rendement de conversion PV due à l'élévation de la température des cellules.

La problématique du couplage « conversion PV sous concentration (CPV) – conversion thermoélectrique (TE) » n'a donné lieu qu'à très peu de travaux à ce jour. Dans ce projet exploratoire, nous souhaitons examiner sur les plans théorique et expérimental, la possibilité de réalisation d'un système PV sous concentration exploitant le gradient de température induit pour produire de l'électricité supplémentaire à l'aide de générateurs thermoélectriques.

Le projet comportera 2 grandes phases: une phase de modélisation et une phase d'expérimentations, qui seront conduites de façon complémentaire. Chronologiquement, la modélisation du générateur TE sera d'abord entreprise pour aider au choix de thermoéléments adaptés (tenant compte du gradient de température dans le convertisseur PV en conditions de fonctionnement, etc.).

Au cours de la phase de modélisation du générateur TE, on étudiera les aspects spécifiques de la thermogénération : valeur de  $Z/\lambda$ , choix de l'absorbeur thermique métallique, choix du matériau. Le choix des couples les plus adaptés s'effectuera également en fonction d'autres contraintes, telles que la nocivité des produits et bien entendu de contraintes techniques. Dans le cadre de ce projet exploratoire de durée limitée, un simple système de refroidissement actif standard sera considéré, mais il est prévu à terme d'étudier des systèmes de refroidissement performants utilisant des caloducs ou des jets impactants grâce aux compétences du LET.

Pendant la phase d'expérimentations, les cellules CPV seront d'abord testées sous concentration par PROMES. On déterminera notamment les rendements de conversion en fonction du facteur de concentration  $X$  et de la température de fonctionnement. En parallèle, des protocoles de tests et essais seront mis en place à l'IES pour étudier les dispositifs de génération TE susceptibles d'être associés à ces cellules.

Dors et déjà un certain nombre de verrous technologiques sont identifiés tels que :

- le dimensionnement de la taille du TE par rapport à celle de la cellule CPV (2mm de diamètre),
- l'adaptation et l'optimisation des matériaux assurant le "packaging" de la cellule CPV (le packaging doit posséder une bonne conductivité thermique pour évacuer la chaleur et donc protéger la cellule, sans trop abaisser le  $\Delta T$  nécessaire à une bonne conversion TE).
- le couplage des deux systèmes de conversion différents: l'un générateur de courant (CPV) et l'autre générateur de tension (TE).

Dans un second temps, les mesures effectuées sur ces dispositifs du commerce seront confrontées aux résultats de la modélisation.

## Films de phosphures métalliques pour anode de batteries au lithium : faisabilité et potentialités de phosphures mixtes de métaux de transition

Responsable scientifique : Jean-François PIERSON



PIERSON Jean-François, PETITJEAN Carine, HORWAT David, GENDARME Christine, Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (UMR CNRS 7570), Ecole des Mines, 54042 NANCY  
BOYANOV Siméon, MONCONDUIT Laure, Institut Charles Gerhardt (UMR CNRS 5253), Laboratoire des Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie, 34095 MONTPELLIER

Des études récentes ont démontré que les phosphures de métaux de transition (PMT) constituent des candidats prometteurs comme électrodes négatives pour batteries à ion lithium, en remplacement du carbone. En effet, ces nouveaux matériaux d'électrode présentent vis à vis du lithium des densités d'énergie importantes associées à des capacités gravimétriques et surtout volumétriques très élevées, et à un changement de volume limité lors du cyclage de la batterie.

Bien que les performances de cette nouvelle classe d'électrodes négatives soient nettement améliorées vis à vis de celles de la plupart des matériaux proposés comme alternative au carbone, des optimisations sont encore nécessaires avant la réalisation de dispositifs d'application. Ces améliorations concernent notamment la cinétique de réaction des PMT vis à vis du lithium, paramètre indispensable si l'on vise à maintenir au cours des cycles, à régime rapide, la capacité initiale de ces phosphures.

Dans l'objectif d'augmenter les cinétiques de réaction de ces matériaux vis-à-vis du lithium, nous proposons ici une approche originale basée sur la réduction des dimensions des électrodes négatives. L'atout majeur de ce projet réside dans l'association des propriétés intrinsèques de ces nouveaux matériaux d'électrode et des avantages technologiques du dépôt en films minces. Des dépôts de phosphures simple et mixtes de métaux de transition (associant plusieurs métaux de transition) seront élaborés par des procédés de pulvérisation magnétron. Les performances électrochimiques de ces matériaux en couches minces seront comparées à celles de poudres de même nature chimique. Des caractérisations physico-chimiques et par diffraction des rayons X *ex et in situ* permettront de suivre les évolutions structurales de l'électrode en cours de cyclage.

## Nouveaux oxydes de cobalt conducteurs pour supercondensateurs hybrides



Responsable scientifique : *Liliane GUERLOU-DOUMERGUES*

Liliane GUERLOU-DEMOURGUES, Claude DELMAS, François WEILL, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB)-CNRS, 33608 PESSAC cedex  
Patrice SIMON, Pierre-Louis TABERNA, Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT), 31062 TOULOUSE

Parmi les différents systèmes permettant le stockage de l'énergie, les supercondensateurs présentent l'intérêt de pouvoir fournir des énergies supérieures à celles des condensateurs diélectriques et des puissances supérieures à celles des accumulateurs. Les industriels ont l'ambition d'étendre le champ des applications des supercondensateurs, jusqu'ici cantonné à des dispositifs de petit format pour l'électronique de puissance, aux domaines militaire, spatial, aéronautique ou du transport ; ces applications exigent d'augmenter l'énergie massique ou volumique des matériaux d'électrode. La majorité des supercondensateurs commercialisés sont à base de carbone activé et fonctionnent sur le principe de la charge/décharge de la double couche électrochimique (processus capacitif). Les recherches actuelles s'orientent notamment vers les nouveaux systèmes hybrides oxydes de métaux de transition/carbone activé, parmi lesquels le système  $MnO_2/C$  retient tout particulièrement l'attention de la communauté scientifique. Ce système souffre néanmoins de la conductivité électronique médiocre de  $MnO_2$ . Dans ce contexte, nous proposons de développer de nouvelles électrodes de supercondensateurs à base d'oxydes de cobalt bons conducteurs de type spinelle  $Co_3O_4$ . Ces phases originales synthétisées à l'ICMCB se distinguent de la phase  $Co_3O_4$  idéale par la présence de protons, de lithium au sein de la structure ainsi que de  $Co^{4+}$  en site octaédrique, à l'origine des bonnes propriétés de conductivité obtenues ( $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  S.cm<sup>-1</sup> à température ambiante). Le test des matériaux en conditions réelles s'appuiera sur l'expertise reconnue du CIRIMAT dans le domaine des supercondensateurs.

Le programme de recherche proposé visant à préparer, caractériser et tester en tant qu'électrodes de supercondensateurs de nouvelles phases spinelle conductrices de type  $Co_3O_4$  se décline en 3 grandes phases :

Phase ❶ (en cours) :

- ❶ Synthèse d'oxydes de cobalt de type  $Co_3O_4$  conducteur par précipitation à partir de nitrate de cobalt en milieu alcalin lithié. Le procédé est ajusté afin d'obtenir des poudres nanométriques, favorables à une mise en forme en électrodes par mélange avec un liant et/ou un carbone activé.
- ❷ Caractérisation des matériaux obtenus : analyse chimique, caractérisation structurale et texturale
- ❸ Mesures de conductivité électroniques des matériaux obtenus.
- ❹ Mise en forme de différents types d'électrodes par :
  - mélange de l'oxyde de cobalt avec un liant (5% PTFE) puis calendrage
  - mélange de l'oxyde de cobalt avec un noir de carbone et un liant type PVDF-HFP
- ❺ Caractérisation électrochimique des électrodes en milieu aqueux ; des essais seront faits en milieu alcalin KOH ou en milieu neutre en fonction de la nature de l'électrode positive.

Phase ❷ :

- ❶ Montage et test de cellules complètes carbone activé / oxyde de cobalt (mélange d'oxydes possible) en milieu aqueux

Phase ❸ :

- ❶ Réalisation de nanoplots de nickel par électrodéposition
- ❷ Mise au point d'une méthode de dépôt de l'oxyde de cobalt conducteur par « coating chimique » (précipitation) à la surface des nanoplots de nickel.
- ❸ Tests électrochimiques des électrodes ainsi obtenues.

En fonction de l'intérêt des résultats obtenus, ce projet exploratoire servira de base en vue de la demande d'un projet ANR pour l'année prochaine.



BOILLEREAUX Lionel, ROUAUD Olivier, HAVET Michel, Laboratoire de Génie des Procédés, Environnement, Agroalimentaire, UMR 6144, rue de la Géraudière, 44322 NANTES  
AUVITY Bruno, CASTELAIN Cathy, JOSSET Christophe, Laboratoire de Thermocinétique de Nantes, UMR 6607, rue Christian Pauc, 44306 NANTES  
PERROTIN Thomas, ABOU-KHALIL Bachir, FLACH MALASPINA Nicolas, EDF R&D, department EPI, Groupe 26, Centre des Renardières, avenue des Renardières, Ecuelle, 77818 MORET SUR LOING

L'objectif de ce programme exploratoire est de mettre en place des outils et méthodes permettant d'améliorer l'efficacité énergétique des procédés de l'agroalimentaire. Avec pourtant 13% de la consommation énergétique française, les industriels de ce secteur sont encore très peu sensibilisés à cette notion d'énergie, le coût de celle-ci étant encore faible dans le coût de revient total d'un produit alimentaire manufacturé.

Parmi les procédés alimentaires, les procédés thermiques (cuisson, séchage, stérilisation, congélation, décongélation, ...) sont les plus consommateurs d'énergie.

Les solutions d'apport de l'énergie utilisées dans les industries alimentaires sont nombreuses : convection, infrarouge, immersion, micro-ondes, champs électriques pulsés, chauffage ohmique, hautes fréquences, induction, vapeur (...). Suivant les produits et les transformations visées, certaines approches sont préconisées ou écartées en raison de leurs avantages ou inconvénients. Aujourd'hui, des procédés combinant ces vecteurs d'énergie sont proposés et permettent d'obtenir des traitements plus rapides, plus adaptés aux produits et souvent moins destructeurs du point de vue de la qualité. Cependant, la dimension énergétique n'est pas souvent prise en compte parce que les outils permettant de la mettre en œuvre ne sont pas disponibles.

Si l'on se reporte aux nombreux travaux issus de la communauté *automatique*, il est clair que la dimension « coût énergétique » est un des éléments qui a été intégré depuis longtemps dans les critères à optimiser, qui sont alors une fonction pondérée entre erreur de poursuite (précision de la commande) et énergie utilisée. Cette approche est certainement suffisante dans le cas de procédés mono-énergie, puisque ne se pose pas le problème de favoriser l'un ou l'autre des vecteurs par un critère s'appuyant sur l'efficacité énergétique. On perçoit alors bien la limite de cette approche dans le cas des procédés multi-énergie. Il nous apparaît que la mise en place d'outils et de méthodologies pertinentes pour l'évaluation de l'efficacité énergétique des procédés est un préalable indispensable à la commande optimale de ces derniers. En effet, elle aura pour dessein de définir des objectifs clairs et ainsi de mettre en place des critères adaptés aux enjeux énergétiques, tout en conservant également les contraintes de qualité et de sécurité mentionnés plus haut.

Le programme de travail envisagé se présente en trois phases :

La première phase consistera à établir des critères pertinents permettant de définir l'efficacité énergétique d'un procédé multi-énergie. Les voies envisagées sont l'application de bilans énergétiques et exergetiques en régime transitoire. Ces approches devront être couplées à des critères caractérisant la qualité du produit final et aussi des contraintes de production.

La deuxième phase est l'application des principes et outils retenus dans la première phase sur un procédé thermique combinant convection forcée et micro-ondes. Des essais seront réalisés sur un pilote développé chez le partenaire 1, en décongélation et cuisson.

La troisième et dernière phase sera consacrée à l'évaluation finale de la démarche, et à la préparation d'un programme de recherche de plus grande envergure : application des concepts à des procédés multi-énergie déjà existants ou développement de nouveaux procédés ; recherche de partenaires institutionnels et industriels. Ce projet pourrait concerner le secteur des plats cuisinés, qui à lui seul comporte l'ensemble des opérations thermiques de transformation et de conservation citées plus haut

## Optimisation conjointe du cycle et du mélange de travail pour une pompe à chaleur à absorption démixtion

*Responsable scientifique : Thierry CACHOT*



Thierry CACHOT, Dominique ALONSO, Halima NOUBLI, Viviane RENAUDIN, Laboratoire des Sciences du génie Chimique, UPR 6811, 1 rue Grandville BP 20451, 54 001 NANCY  
Jean-Noël JAUBERT, Fabrice MUTELET, Romain PRIVAT, Laboratoire de Thermodynamique des milieux polyphasés, EA 3099, 1 rue Grandville BP 20451, 54 001 NANCY.

La technologie des pompes à chaleur à absorption propose, à travers le cycle de thermo-transformateur, une solution pertinente au problème de revalorisation des effluents thermiques industriels. Malheureusement les performances moyennes (rendement de l'ordre de 40% = énergie valorisée à haute température/ énergie consommée à moyenne température) et les problèmes techniques (corrosion) n'ont pas permis le développement escompté de ce type de machines.

L'utilisation de mélanges présentant une lacune de miscibilité à basse température a permis d'envisager le cycle novateur de pompes à chaleur à absorption-démixtion (PACAD).

Rappelons que dans une pompe à chaleur à absorption classique, la séparation est réalisée dans une colonne à distiller qui est à l'origine de pertes exergétiques. Dans le nouveau cycle de PACAD proposé, la colonne est remplacée par un décanteur dans lequel la séparation se fait sans apport d'énergie (seule l'énergie potentielle gratuite intervient) ainsi le rendement énergétique est considérablement accru. De plus, le coût d'investissement est aussi réduit. La faisabilité de ce procédé a d'ores et déjà été démontrée expérimentalement avec, le couple Diméthyl Formamide (DMF) – n-heptane. Mais le faible saut thermique obtenu, environ 8°C, limite l'intérêt industriel d'un tel cycle pour la revalorisation de chaleurs résiduelles.

L'objectif de ce projet est donc de réaliser une optimisation conjointe du cycle innovant de Pompe à Chaleur à Absorption-Démixtion et du mélange de travail employé afin d'obtenir des performances élevées permettant une application industrielle. Il s'agit donc de développer une méthodologie et des outils de recherche systématique des couples produits-procédés optimaux. Deux outils de simulation seront développés : l'un pour prévoir les équilibres liquide-liquide et liquide-vapeur de nombreux mélanges et l'autre pour calculer les performances thermiques de la machine en fonction des conditions opératoires et des propriétés des mélanges.

La première étape du projet consiste à développer un outil de simulation du cycle innovant de thermo-transformateur à absorption-démixtion permettant de prévoir les performances d'un tel cycle en fonction des conditions opératoires et d'un nombre réduit de paramètres physico-chimiques caractéristiques du mélange de travail. A partir de l'outil de simulation, une analyse de sensibilité est effectuée pour déterminer les caractéristiques d'un mélange de travail optimal. L'influence de chaque paramètre est évaluée individuellement en terme de performance du cycle. Ainsi, il est possible d'identifier les paramètres les plus influents sur chaque critère de performance de la PACAD. Une optimisation multi-critères sera ensuite réalisée pour établir les critères précis auxquels doit répondre un mélange optimal.

Dans un deuxième temps, des modèles prédictifs basés sur le concept de contribution de groupes seront choisis pour estimer les propriétés des mélanges utilisables dans les PACAD. Il sera ainsi possible de modifier facilement la structure des molécules testées et de considérer des fluides de travail dont les propriétés n'ont jamais été étudiées. Un des enjeux est de représenter simultanément les équilibres liquide-liquide et liquide-vapeur avec le même modèle d'énergie d'excès de Gibbs. Il sera aussi nécessaire d'utiliser des banques de données commerciales (cf. Dortmund Data Bank) pour les corréliser avec un modèle approprié d'énergie de Gibbs. L'objectif est de pouvoir tracer les diagrammes de phase liquide-liquide (température en fonction de la composition de la phase liquide) et de déterminer les mélanges, dont les propriétés s'approchent de l'optimum défini dans la première étape.

Un certain nombre de mélanges de travail optimaux sera alors proposé.



FEIDT Michel, Université Henri Poincaré, Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, 2 avenue de la Forêt de Haye, 54516 VANDOEUVRE-LES-NANCY  
ROCHELLE Pierre, L3E Université de Paris 10, PARIS  
LANZETTA François, Institut FEMTO-ST CREST Université de Franche Comté, BELFORT

### Rappel des objectifs :

- Coordination à l'échelon français
- Ouverture européenne
- Programme de recherches coordonnées
- Echanges et synthèse sur microgénération

### Réalisations sur l'année 2007 :

- 1<sup>ère</sup> réunion constitutive du groupe microgénération : CNAM, Paris, 17.01.2007 (12 équipes, hors industriels et institutionnels dont ADEME, CSTB)

- Diverses réunions et contacts sur l'année entre membres du groupe et nouveaux participants (de façon non exhaustive : 5 réunions partielles d'échange, 10 nouveaux contacts ou manifestations d'intérêt, dont 4 industriels) :

- Ouverture vers l'électrotechnique (GDR SEEDS), la combustion, l'économie, l'automatique
- Ouverture européenne abordée à travers :

- a) La mise en place du 7<sup>ème</sup> PCRD (A. DE BOHAN) (items sur microgénération)
- b) Des contacts nouveaux (EIFFER-EDF R et D) ; univ. Polytechnique de Bucarest)

- Participations aux colloques ECOS'07 à Padoue (Italie), IEES à Evora (Portugal), confirment la position particulière de la France (faiblesse des communications françaises sur le sujet, face aux autres nations européennes : nombreux articles dans diverses sessions).

- Programme de recherche coordonnées : soumissions de demande :

- \* ANR (CETI, à renouveler)
- \* PREBAT (STIRBAT ; à renouveler)
- \* Europe (Bioenergy for sustainable school ; en cours d'instruction)
- \* EGIDE (franco-algérien), (TASSILI, soumis)
- \* PIE2 (2 actions dont MICODO)

- Ebauche de site microgénération

- Journée de synthèse prévue le 17.01/2008 (PARIS)

## Cycles thermodynamiques à rendement maximal pour la trigénération dans l'habitat

Responsable scientifique : Sylvain MAURAN



MAURAN Sylvain, Laboratoire PROcédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES), CNRS UPR 8521, Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud, 66100 PERPIGNAN

LANZETTA François, Institut Franche-Comté Electronique, Mécanique, Thermique et Optique - Sciences et Technologies (FEMTO-ST), Département CREST, CNRS UMR 6174. Parc technologique, 2 avenue Jean Moulin, 90000 BELFORT.

PREVOND Laurent, Laboratoire des Systèmes et Applications Technologiques de l'Information et de l'Energie (SATIE), UMR 8029, Ecole Normale Supérieure de CACHAN, 61 av du Président Wilson, 94235 CACHAN

La seule solution potentiellement disponible sur le marché pour la trigénération (électricité + chaleur + froid) dans l'habitat qui n'utilise que de l'énergie renouvelable est constituée par une PAC réversible alimentée par des cellules photovoltaïques qui ont encore de faibles rendements de conversion  $\eta_e$ . Un tel système présente donc des efficacités médiocres quand elles sont ramenées à l'énergie renouvelable incidente:  $\eta_e \approx 13\%$ ,  $COA_{ENR} \approx 40\%$  et  $COP_{ENR} \approx 30\%$  respectivement pour les productions d'électricité, de chaleur ou de froid.

Le projet Trigé-Bât propose d'explorer une autre solution *a priori* plus performante pour ces trois besoins. Il s'agit de concevoir une véritable machine de Carnot qui fonctionnerait en mode moteur pour la cogénération chaleur/travail et qui serait couplée à une machine de Carnot réceptrice pour la production de froid. Le fluide de travail pendant les étapes isothermes, endo- ou exothermiques du cycle subit un changement d'état liquide/vapeur; ainsi les transferts de chaleur entre la machine (motrice ou réceptrice) et l'environnement s'effectuent avec une grande efficacité (forts coefficients de transfert). La réalisation pratique du cycle de Carnot avec fluide de travail biphasique se heurte jusqu'à présent à la difficulté de réaliser les étapes isentropiques sur les mélanges liquide/vapeur. En pis aller, on se rapproche du cycle de Carnot moteur en comprimant isentropiquement un liquide et en détendant isentropiquement une vapeur surchauffée (ou respectivement pour le cycle récepteur en comprimant la vapeur surchauffée et en détendant isenthalpiquement le liquide) ; mais cela induit des irréversibilités dans le cycle et abaisse de façon très significative son efficacité (rendement du moteur ou coefficient de performance ou d'amplification de la pompe à chaleur). Le projet Trigé-Bât vise à résoudre cette difficulté. La solution technique qui est envisagée fait l'objet d'une demande de brevet; en conséquence elle ne peut être détaillée ici ni dans une affiche pendant le colloque Energie du 19-21 novembre 2007.

L'objectif final du projet est de pré-dimensionner les deux machines de Carnot (l'une motrice, l'autre réceptrice) à une échelle de puissance représentative pour l'habitat individuel et d'abord pour les besoins en chauffage et climatisation (de l'ordre de quelques kilowatts). Ce dimensionnement se fera pour différentes contraintes thermodynamiques fixes (températures des sources et puits) à partir de bilans énergétiques en quasi-stationnaire sur les fluides récepteur et moteur (hydrocarbures légers) qui échangent de la chaleur et/ou du travail au niveau des différents éléments de la machine et avec diverses hypothèses simplificatrices (régime permanent, masses thermiques et variations d'énergies cinétique et potentielle négligeables,...). La source chaude sera fournie par des capteurs solaires, plans, à tubes sous vide ou cylindo-paraboliques selon la température visée. Le rendement estimé global prendra en compte celui des capteurs. La conversion du travail en électricité fera l'objet d'une étude spécifique explorant les différentes possibilités (turbine hydraulique, alternateur linéaire intégré au moteur,...) parmi celles déjà maîtrisées par les partenaires du projet sur un autre type de moteur (Stirling).

# Projet de réseau d'intégration multi-site de l'énergie et de la production

Responsable scientifique : Raphaële THERY



THERY Raphaële, HETREUX Gilles, AGHA Mujtaba, Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC), UMR CNRS 5503, 31106 TOULOUSE cedex 1  
 MERCE Colette, FONTAN Gérard, ARTIGUES Christian, Laboratoire d'Analyse de d'Architecture des Systèmes (LAAS), UPR 8001, TOULOUSE cedex 4  
 HAIT Alain, Office National d'Etude et de Recherche aérospatiale, 31055 TOULOUSE Cedex 4

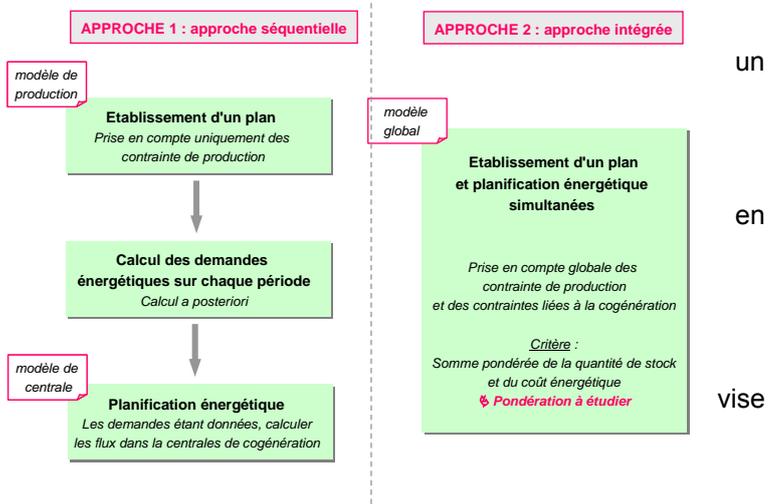
La question de l'énergie est un point majeur des réflexions de notre société actuelle. Celles-ci touchent tout particulièrement le secteur industriel, important consommateur d'énergie sous différentes formes. L'augmentation des coûts, la volonté de ne pas dépendre d'un seul fournisseur, les contraintes environnementales et la compétitivité industrielle les conduisent à réduire leur consommation en énergie et à fiabiliser leur mode d'approvisionnement. Récemment, on constate une volonté de plus en plus marquée des entreprises de se regrouper afin de constituer des réseaux leur permettant une utilisation plus rationnelle des utilités. Toutefois, si cette coopération s'avère prometteuse, le manque de méthodologies et d'outils d'aide à la conception et à la gestion de ces réseaux constitue aujourd'hui un frein à la généralisation de ce type d'expériences.

A terme, le projet PRIME vise à poser les bases d'un prototype de système de gestion couplant les échanges d'énergie et l'activité de production dans un réseau multi site. Cet outil, destiné aux entreprises désireuses de coopérer autour de leur approvisionnement énergétique, s'appuie sur des modèles de gestion de production et doit prendre en compte les spécificités de la ressource énergétique (ressource versatile et non stockable sous sa forme ultime). Les modèles différant aussi suivant l'horizon étudié, ce prototype fera appel à divers outils de résolution et différentes méthodes d'optimisation qui seront testés et comparés. Par exemple, la programmation linéaire pourra être exploitée pour les modèles de planification et d'ordonnancement à moyen terme alors que des méthodes d'optimisation stochastique ou des heuristiques seront mieux adaptées pour des horizons à plus court terme. Le prototype pourra également faire appel aux outils de simulation disponibles pour valider ces résultats sur des modèles plus fins.

Pour y parvenir, ce projet a été décomposé en deux axes complémentaires :

- l'étude du cas dit "**monosite**"<sup>3</sup> qui s'intéresse à des procédés batch et/ou semi-continus. Il s'agit ici de développer modèle de gestion intégrant à la fois la production d'utilités par cogénération et l'ordonnancement des tâches de production de l'atelier. Afin de montrer l'intérêt de cette démarche, elle est mise œuvre et comparée avec une approche « classique » dans laquelle les phases d'ordonnancement et de planification énergétique sont réalisées de manière séquentielle (voir figure ci-contre).

- l'exploration du cas dit "**multisite**"<sup>4</sup> qui à étudier les échanges d'énergie entre sites géographiquement proches (par exemple, au niveau d'une agglomération). Outre la constitution d'un réseau adéquat, échanges nécessitent la coordination des activités des différents sites pour minimiser le coût énergétique. Ceci demande une vision globale de la gestion de production des divers sites, pour que chacun atteigne ses objectifs industriels tout en réduisant l'énergie consommée.



<sup>3</sup> THERY R., HETREUX G., AGHA M., Modèle intégré pour l'ordonnancement d'ateliers batch et la planification de centrales de cogénération, Contribution soumise au congrès MOSIM 08, PARIS 2008

<sup>4</sup> AGHA M., THERY R., HAIT A., LE LANN J.M., Collaboration between enterprises for efficient energy management, Contribution soumise au congrès ESCAPE 18, LYON 2008

## Utilisation combinée du rayonnement solaire: valorisation thermique, photovoltaïque et production associée de biomasse

*Responsable scientifique : Jérémy PRUVOST*



PRUVOST Jérémy, Lab. Génie des Procédés – Environnement – Agroalimentaire (GEPEA)  
UMR - CNRS 6144 44602 SAINT-NAZAIRE

GOETZ Vincent, Lab. PROcédés Matériaux et Energie Solaire (PROMES), CNRS UPR

8521 - PERPIGNAN

BEN-ABDALLAH Philippe, Laboratoire de Thermocinétique (LTN) UMR CNRS 6607, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, 44306 NANTES

En comparaison des végétaux supérieurs, les microorganismes photosynthétiques ont des capacités intrinsèques qui les positionnent favorablement dans nombre d'applications, notamment bioénergétiques. Comme principaux atouts, on retiendra leur vitesse de croissance élevée et leur plasticité métabolique qui permettent, par imposition de conditions adéquates, de forcer le microorganisme à une production d'un métabolite donné, et leur grande diversité. Ainsi, selon l'espèce et les conditions appliquées, il est possible de produire directement de l' $H_2$  par biophotolyse de l'eau, de la biomasse végétale riche en lipides à vocation énergétique (biodiesel), ou en sucres utilisables pour l'obtention de méthane ( $CH_4$ ) ou d'hydrogène ( $H_2$ ) par gazéification ou fermentation. La croissance photosynthétique impose de plus une fourniture de carbone inorganique, et le fonctionnement en milieu aqueux permet une gestion maîtrisée des apports en sels minéraux (nitrates, phosphates...), sans relargage dans le milieu extérieur contrairement à la culture agraire (pollution des nappes phréatiques). Pour ces différents avantages, les microorganismes photosynthétiques (microalgues et cyanobactéries notamment) sont souvent envisagés comme une source bioénergétique d'avenir, renouvelable, et avec une très faible pression sur l'environnement.

Un enjeu majeur dans la perspective de déploiement de systèmes de production basés sur cette bioressource est de disposer de procédés de culture spécifiques (photobioréacteurs), répondant à une problématique de culture en masse solaire, et économiquement rentables. Ceci passe par la conception de systèmes optimisés pour la conversion biologique, mais aussi au niveau de leur énergétique globale, en utilisant en particulier au mieux le flux solaire capté. Les efforts portent actuellement sur le premier point, mais il est évident que pour des systèmes à grandes échelles, le second aspect pourra jouer un rôle important dans la compétitivité des systèmes conçus.

En effet, même si les productivités surfaciques sont largement supérieures à celles de la culture agraire classique (un facteur 10 au moins), les systèmes requis sont plus complexes technologiquement, donc plus coûteux, et immobiliseront dans tous les cas, même s'ils sont intensifiés, des surfaces au sol non négligeables dans le cas d'une exploitation massive pour les bioénergies. Or la photosynthèse, processus de base de la production des différents vecteurs énergétiques issus de microalgues, n'utilise que la part visible du spectre solaire (400 à 700 nm), avec un rendement supérieur de conversion biologique pour les longueurs d'onde correspondant aux pics d'absorption pigmentaires des cellules. Ceci correspond à environ 43% de l'énergie du spectre solaire total (soit environ  $430W.m^{-2}$  pour  $1 kW.m^{-2}$  total reçu, flux typique d'un jour d'été ensoleillé).

Il serait donc intéressant d'étendre cette utilisation énergétique pour une surface de captage donnée. Ceci peut se faire par l'association du procédé de culture proprement dit à d'autres systèmes, utilisant l'énergie solaire dans des longueurs d'onde inutiles pour la photosynthèse. A titre d'exemple, il est ainsi possible de valoriser tout le spectre infra-rouge, soit environ 50% du spectre énergétique, pour mieux contrôler la température du milieu de culture qui est un paramètre fondamental du développement biologique, ou pour générer de l'électricité par un procédé thermo-photovoltaïque... Dans le même ordre d'idée, l'exploitation des UV (7% du spectre) ou de certaines longueurs du visible peu utiles (le vert par exemple, d'autres longueurs d'onde étant possibles en fonction des espèces) à la photosynthèse peuvent être envisagées. Les possibilités étant nombreuses, ce projet exploratoire a pour objectif premier de les recenser, d'étudier leur pertinence dans le cadre de l'application ciblée, de mettre en évidence les éventuelles limitations scientifiques et techniques qui resteraient à lever pour une utilisation conjointe des différentes solutions jugées intéressantes, et de fédérer les compétences nécessaires à leur résolution en vue de collaborations futures. Il faut noter que même si un grand nombre d'équipes travaillent dans la valorisation au sens large de l'énergie solaire au niveau mondial, cette démarche intégrative alliant procédés biologiques et non biologiques est unique, et pourrait donc amener à des pistes d'amélioration sensibles des systèmes actuels, voire apporter le saut technologique attendu pour leur industrialisation à grande échelle.

Biocarburants de deuxième génération issus de la transformation biologique ou thermochimique du glycérol, sous-produit de la fabrication du biodiesel



*Responsable scientifique : Philippe BLANC*

BLANC Philippe, GIRBAL Laurence, MEYNIAL-SALLES Isabelle, LISBP/UMR 5504, INSA, 135 avenue de Rangueil 31077 TOULOUSE Cedex 4  
LEDE Jacques, BILLAUD Francis  
FJV VERTBILOR/FR 2863, 2 avenue de la Forêt de Haye, BP 160, 54504 VANDOEUVRE LES NANCY  
KIENNEMANN Alain, ROGER Anne-Cécile  
LMSPC/UMR 7515, 25 rue Becquerel, 67087 STRASBOURG Cedex 2

D'après l'IFP, la production de diester issu d'huiles de colza ou de tournesol en France devrait s'élever en 2010 à 2,7 millions de tonnes, soit **une production de 270000 tonnes de glycérol** comme sous-produit. Cette surproduction va générer une saturation des voies actuelles d'utilisation du glycérol qui est actuellement purifié et alimente les marchés de la cosmétique, du médicament et des polymères.

Différentes voies de valorisation sont donc envisageables, nous en proposons une particulièrement originale qui est de convertir le glycérol par voies biologique ou thermochimique en biocarburants de 2<sup>ème</sup> ou 3<sup>ème</sup> génération. Notre projet va donc s'intéresser à la faisabilité technique de la conversion par des levures ou des bactéries du glycérol en éthanol et/ou hydrogène et de la conversion par des procédés thermochimique du glycérol en hydrogène (pyrolyse et vaporeformage).

En fonction des différentes techniques envisagées, nous chercherons à estimer les rendements et productivités à partir de cette « nouvelle » matière première afin de proposer dans le futur des projets de recherche plus ambitieux.

# Identification des besoins de recherche pour l'optimisation de la combustion du syngaz dans les turbines à gaz

Responsable scientifique : Iskender GOKALP



GÖKALP Iskender, Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement, CNRS UPR 3021, 45071 ORLEANS  
BOUKHALFA Abdelkrim ; Complexe de Recherche Interprofessionnel en Aérothermochie, CNRS, INSA de Rouen UMR 6614, St ETIENNE DE ROUVRAY 76801

Les combustibles fossiles continueront pour plusieurs décennies à constituer les ressources primaires principales pour la production d'énergie, tout en se raréfiant dans le temps. Tant que d'autres ressources renouvelables tardent à les remplacer, il est capital de retarder leur épuisement d'une part, et de les convertir en énergie le plus proprement possible vis-à-vis des contraintes environnementales, notamment les émissions de gaz à effet de serre, d'autre part. Plusieurs trajectoires technologiques se dégagent aujourd'hui. Le gaz naturel est largement utilisé dans les turbines à gaz pour la génération d'électricité. Les nouvelles turbines sont capables de fonctionner en régime de combustion prémélangée et pauvre en combustible, ce qui permet de réduire simultanément la consommation du combustible et donc le CO<sub>2</sub>, les NO<sub>x</sub> (en abaissant la température de la flamme), le CO et aussi les suies. L'utilisation de nouveaux combustibles gazeux est également envisagée. Une orientation importante passe par la gazéification, notamment du charbon, qui est de loin la ressource fossile la plus abondante et la mieux répartie à l'échelle mondiale, mais aussi de la biomasse. Le gaz de synthèse issu de la gazéification peut être utilisé dans les turbines à gaz, mais il est nécessaire d'optimiser leur fonctionnement avec ce combustible (qui est ici entendu comme essentiellement constitué de H<sub>2</sub>+CO, mais avec des pourcentages différents en fonction de la technologie de gazéification et de la stratégie de capture de CO<sub>2</sub> ; la possibilité de mélanger le syngaz avec du gaz naturel, du CH<sub>4</sub> et du CO<sub>2</sub> est aussi envisagée. Les points durs pour cette optimisation sont les suivants :

1. Combustion stable : La combustion du syngaz dans la turbine doit se dérouler dans les conditions les plus pauvres possibles en combustible afin de réduire les émissions de NO<sub>x</sub> sans l'utilisation des technologies humides et aussi sans recourir aux catalyseurs. Cette condition est bien entendu contrainte par les instabilités de flamme dues aux extinctions partielles ou globales et aussi à cause des instabilités intrinsèques des flammes hydrogénées.
2. Combustion sans retour de flamme : A cause de la grande vitesse de propagation des mélanges hydrogénés, le risque de retour de flamme (flame flashback) en régime prémélangé est important et doit être minimisé et contrôlé. Les différences importantes entre les propriétés de combustion (laminaire et turbulente) des flammes de CO/air et des flammes d'hydrogène/air n'autorisent pas d'affirmer que la connaissance de la dynamique de flamme de ces mélanges pris séparément permettraient d'en déduire celle de la flamme de syngaz, d'autant plus que la proportion H<sub>2</sub>/CO sera variable en fonction de la ressource et des technologies de gazéification et de capture de CO<sub>2</sub> qui seront mises en œuvre selon les applications..
3. Emissions de NO<sub>x</sub> inférieures à 10 ppm : L'objectif de réduire les émissions de NO<sub>x</sub> à < 10 ppm nécessite une connaissance avancée de la cinétique chimique de la formation des NO<sub>x</sub> à haute pression. Cette connaissance doit découler des études sur les réactions élémentaires menant à la formation des NO<sub>x</sub>, à l'établissement des schémas cinétiques détaillées et réduits capables d'en rendre compte et à la validation des schémas réduits avec des résultats expérimentaux.
4. Zero émission de CO<sub>2</sub> : A partir de 2020, la production d'énergie en utilisant les combustibles fossiles ne devrait pas produire de CO<sub>2</sub> selon les objectifs fixés par la Commission Européenne. Il est donc capital de proposer les méthodologies technologies optimales pour la capture du CO<sub>2</sub> lors de la combustion du syngaz dans les turbines à gaz. Les trois technologies aujourd'hui envisagées (capture pré-combustion, capture post-combustion et oxy-combustion) sont largement conditionnées par l'optimisation des procédés de combustion correspondants à chacune d'elle.

Pour chacun de ces quatre points durs identifiés, une analyse de l'état de l'art de la recherche, des technologies disponibles et des pénalités énergétiques de leur adoption sera produite en coopération avec les partenaires potentiels. L'objectif de ce projet exploratoire est donc d'identifier, d'une part, les méthodologies les plus appropriées pour surmonter les points durs pour l'utilisation optimisée du syngaz dans les turbines à gaz et, d'autre part, les partenaires susceptibles d'y contribuer. Pour ce faire, un travail d'inventaire, de concertation, de réflexion et de proposition est en cours.

## Procédé hybride de capture du dioxyde de carbone

Responsable scientifique : Eric FAVRE



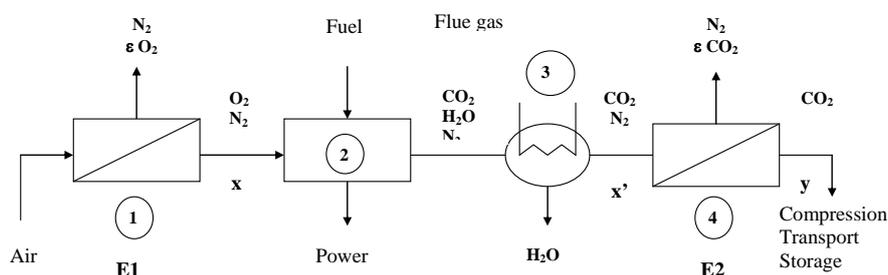
FAVRE Eric, LSGC (Laboratoire des Sciences du Génie Chimique) UPR 6811, 1 rue Grandville 54001 NANCY

BOUKALFA Mourad, CORIA (COMplexe de Recherche Interprofessionnel en Aérothermochimie), UMR 6614, Université de Rouen, BP 12, 76 801 Saint Etienne du Rouvray

GOKALP Iskender, ICARE (Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement) UPR 3021, 45071 Orléans Cedex.

La capture du dioxyde de carbone à partir d'un point source important (centrale thermique, unité de production industrielle) en vue de son stockage, constitue un enjeu technologique et scientifique majeur dans les stratégies de lutte contre les émissions de gaz à effet de serre. Les études de faisabilité technico-économique de cette approche, souvent qualifiée de CCS (pour *Carbon Capture and Storage*), aboutissent invariablement à identifier le coût du procédé de capture du dioxyde de carbone comme principal facteur limitant, cette étape représentant 60 à 80% du coût global de la chaîne (capture / transport / injection). Dans une situation de post-combustion, l'objectif de l'étape de capture est de concentrer le dioxyde de carbone, prélevé au niveau des fumées à une teneur comprise entre 4 et 30%, à un niveau de l'ordre de 90% de pureté, tout en réalisant un taux de capture de l'ordre de 80 à 90%. La consommation énergétique associée à cette opération est typiquement de l'ordre de 3 GJ par tonne de CO<sub>2</sub> récupérée, alors que les objectifs visés par l'Union Européenne sont d'abaisser cette valeur à moins de 2 GJ par tonne.

Basé sur une collaboration étroite entre spécialistes des procédés de capture du dioxyde de carbone, de la combustion et des systèmes réactifs, le projet PHYCAP vise à explorer une solution de capture du dioxyde de carbone basée sur une combustion à l'air enrichi en oxygène (typiquement 30 à 80%) et non en oxygène pur (cas de l'oxycombustion), afin de produire une fumée à forte teneur en CO<sub>2</sub>. Le coût énergétique de la capture en post combustion serait ainsi, en principe, diminué. L'objectif général est de maximiser la production d'énergie par combustion, tout en assurant un fonctionnement correct du dispositif d'ensemble et une pénalité énergétique relative à la capture minimale. Une production d'air enrichi en oxygène par cryogénie a été retenue en amont du dispositif de combustion. Pour la partie capture (post combustion), étant donné les performances énergétiques intéressantes des procédés membranaires (perméation gazeuse) dès lors que le mélange à traiter est suffisamment concentré (40 à 60% de CO<sub>2</sub> en aval), cette technique a été retenue pour l'étude. Ce choix permet une simulation des deux étapes de séparation et impose une analyse de sensibilité paramétrique de l'ensemble de la chaîne de traitement (production d'air suroxygéné (1), combustion (2), séchage (3) capture (4)).



L'interaction entre le taux de recyclage du mélange (nécessaire pour éviter une trop forte température de flamme) et les performances du procédé de capture sera plus particulièrement étudiée.

Les résultats préliminaires obtenus montrent que la consommation énergétique associée au procédé hybride (production cryogénique d'oxygène à 40 à 90% et capture post combustion par membranes) est de 30 à 40% inférieure à celle d'un procédé à oxycombustion directe.

## Production d'hydrogène par cycles thermochimiques solaires à base d'oxydes mixtes

Responsable scientifique : Stéphane ABANADES



ABANADES Stéphane, FLAMANT Gilles, CORDIER Anne Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (CNRS-PROMES), UPR 8521, 7 Rue du Four Solaire, 66120 FONT-ROMEU  
AYRAL André, Institut Européen des Membranes (IEM), UMR 5635, Place Eugène Bataillon, 34095 MONTPELLIER  
JULBE Anne, IEM, UMR 5635, Place Eugène Bataillon, 34095 MONTPELLIER  
FONTAINE Marie-Laure, IEM, UMR 5635, Place Eugène Bataillon, 34095 MONTPELLIER

La production d'hydrogène par énergie solaire concentrée sans émission de CO<sub>2</sub> constitue un enjeu stratégique dans la lutte contre le réchauffement climatique et la recherche de vecteurs énergétiques durables. Les cycles thermochimiques avec apport (et donc stockage) d'énergie solaire constituent une voie de production d'hydrogène ne faisant pas appel à des substances fossiles carbonées. Ces cycles consistent à réaliser la dissociation de l'eau en plusieurs étapes. Par exemple, un oxyde métallique subit une réduction thermique libérant ainsi l'oxygène de son réseau cristallin dans une première réaction (étape solaire), puis le sous oxyde réduit est hydrolysé en captant l'oxygène de l'eau (génération H<sub>2</sub>). L'oxyde métallique est ensuite recyclé dans l'étape solaire donc il n'est pas consommé dans le procédé. D'une part, la température maximale de ces cycles est accessible grâce au rayonnement solaire concentré et, d'autre part, H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> sont produits séparément. Les cycles courts à base de couples rédox présentent des rendements thermochimiques intéressants (de l'ordre de 45%) tout en évitant des réactions secondaires, des problèmes de séparation aigus et la manipulation de réactifs toxiques ou corrosifs.

Le projet se focalise sur des cycles à 2 étapes mettant en jeu des oxydes mixtes du type ferrites ou CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> (avec M = Ti, Fe, Si, Al, Nb, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) qui restent inexploités aujourd'hui. Ces cycles sont proposés afin d'opérer dans le domaine 1200-1400°C pour produire de l'hydrogène avec un meilleur rendement que l'électrolyse (environ 20%). Comme observé avec les ferrites, les oxydes mixtes sont intéressants car ils permettent d'abaisser la température de réduction (< 1400°C) tout en gardant une bonne réactivité du sous-oxyde réduit avec l'eau dans le domaine 700-1000°C. La mise en œuvre de ces cycles nécessite le développement de méthodes d'élaboration et de mise en forme des composés mixtes, ainsi que la maîtrise des systèmes réactifs à HT. Leur développement à l'échelle industrielle nécessite la conception et l'évaluation de réacteurs solaires performants.

Concernant les méthodes de synthèse des oxydes mixtes, une priorité sera donnée aux synthèses de matériaux nanophasés par chimie douce (co-précipitation, voies sol-gel en milieu aqueux ou organique, et synthèses hydrothermales). Sur le plan de la mise en forme, les oxydes mixtes pourront être supportés sur des matrices céramiques inertes afin de favoriser leur tenue au cyclage et éviter leur désactivation. Ils pourront être élaborés sous formes de couches déposées obtenues par incorporation dans des supports monolithiques multicanaux ou mousses en céramique permettant une absorption du rayonnement et des transferts solides-gaz efficaces. De plus, l'utilisation d'un support céramique enrobé du matériau réactif offre la possibilité de travailler avec un solide fixe et donc de réaliser les 2 réactions du cycle dans le même réacteur. Néanmoins, la faisabilité de la production d'hydrogène solaire par le procédé ainsi que la stabilité de l'assemblage couple rédox/support céramique doivent être prouvées. Des techniques de caractérisation au niveau morphologique, textural et structural pourront être mises en œuvre pour optimiser la synthèse des oxydes mixtes réactifs sous forme supportée (couches minces sur structures monolithiques) ou non. L'étude et la validation des schémas réactionnels mettant en œuvre les oxydes mixtes synthétisés sera effectuée en thermobalance ou dans un four tubulaire couplé à un analyseur H<sub>2</sub>. Cette étude de réactivité permettra de déterminer la faisabilité des réactions chimiques, de définir les conditions opératoires des étapes de réduction et d'hydrolyse, et d'estimer les rendements et les cinétiques réactionnelles.

En résumé, ce projet a donc pour objectif de dresser un état de l'art des systèmes aux oxydes mixtes binaires (voire ternaires) envisageables pour la production de H<sub>2</sub> et des méthodes de synthèse associées, puis l'élaboration de différents échantillons d'oxyde mixte (basés en particulier sur des oxydes de cérium dopés avec d'autres composés) et la caractérisation de leur réactivité.

## Nouveaux Intermétalliques ternaires à base de Magnésium pour le stockage de l'Hydrogène

*Responsable scientifique : Jean-Louis BOBET*



BOBET Jean-Louis, ICMCB-CNRS, UPR 9048, 87 Av du Dr Schweitzer, 33608 Pessac cedex  
ROUGIER Aline, Laboratoire de Réactivité de Chimie des Solides, UMR CNRS 6007, Université de Picardie Jules Verne, 80039 Amiens Cedex  
LATROCHE Michel, Chimie Métallurgique des Terres Rares, Institut de Chimie et Matériaux de Paris Est - UMR 7182, Institut des Sciences Chimiques Seine-Amont, 94320 THIAIS  
MIRAGLIA Salvatore, Institut Néel, Institut Neel, CNRS/UJF, 38042 Grenoble cedex 9

L'objectif de ce projet est le développement de nouveaux intermétalliques à base de magnésium utilisables pour le stockage de l'hydrogène. L'utilisation de celui-ci comme vecteur énergétique ne sera envisageable que lorsque les problèmes liés à sa production en masse et à son stockage seront résolus. Pour résoudre ce dernier problème, les hydrures métalliques sont les mieux adaptés d'un point de vue capacité volumique et sécuritaire. Toutefois, les matériaux disponibles actuellement ne permettent pas d'obtenir des capacités massiques élevées (e.g. 1,5% pour  $\text{LaNi}_5$ ) ou nécessitent l'utilisation de hautes températures (e.g.  $250^\circ\text{C}$  pour Mg). Dans la continuité de nos recherches concernant des composés de type  $\text{AB}_2$  à base de magnésium ( $\text{GdNi}_4\text{Mg}$  notamment) nous souhaitons poursuivre cette étude en l'étendant à la synthèse de nouveaux intermétalliques ternaires dont nous déterminerons la structure cristallographique. Nos premiers résultats montrent que des phases comme  $\text{Gd}_4\text{NiMg}$  ou  $\text{Gd}_3\text{Co}_2\text{Mg}_3$  existent et absorbent l'hydrogène. La méthodologie de ce projet repose sur la complémentarité des partenaires : maîtrise de la synthèse des composés ternaires (LRCS), connaissance de la cristallographie des intermétalliques (ICMCB), compétences dans la détermination des propriétés physico-chimiques des hydrures métalliques et de leur tenue au cyclage (CMTR-ICMPE) et caractérisation neutronique (Institut Néel). Enfin pour le stockage de l'hydrogène, les partenaires utilisent des méthodes expérimentales complémentaires (volumique et gravimétrique).

## Développement d'assemblages membrane/support plans à gradient radial de porosité adaptés à des cycles de mesures de perméation de l'hydrogène jusqu'à 550°C

*Responsable scientifique : Vincent ROUESSAC*



Vincent ROUESSAC, Institut Européen des Membranes, UM2-CC047, place Eugène Bataillon, 34095 MONTPELLIER cedex 5.

ESTOUNES Claude, Institut Carnot, Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 TOULOUSE.

RAIMBEAUX Gwenaëlle, Institut Carnot, Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 TOULOUSE.

JULBE Anne, Institut Européen des Membranes, UM2-CC047, 34095 MONTPELLIER cedex 5.

FONTAINE Marie-Laure, Institut Européen des Membranes, UM2-CC047, 34095 MONTPELLIER cedex 5.

AYRAL André, Institut Européen des Membranes, UM2-CC047, 34095 MONTPELLIER cedex 5.

Les membranes à base de silice sont des candidates sérieuses pour la purification de H<sub>2</sub> au-delà de 100°C, sous forte pression, ou en milieu corrosif, mais leur faible résistance à la vapeur d'eau nuit fortement à leur compétitivité. La technique PECVD développée à l'IEM offre l'avantage de pouvoir préparer des couches hydrophobes quasi-denses sélectives à H<sub>2</sub>, dont l'évaluation des performances à haute température est cependant limitée par des problèmes d'étanchéité des supports plans sur lesquels sont réalisées ces membranes. Ce projet propose donc deux axes complémentaires et innovants pour résoudre ces problèmes :

- ▶ la réalisation de supports céramiques ou métalliques à gradient radial de porosité par la mise en oeuvre du frittage flash ou spark plasma sintering (SPS) au CIRIMAT,
- ▶ la réalisation, sur ces supports, de membranes inorganiques quasi-denses a-SiOCN:H hydrophobes par la technique PECVD à l'IEM.

Le gradient radial de porosité assurera une perméabilité optimale aux gaz au centre du support et une étanchéité parfaite sur son pourtour et sa tranche, et contribuera ainsi à un étanchage aisé des assemblages membrane/support. Ceux-ci seront testés par mesure de perméation à haute température à l'IEM afin d'évaluer leurs performances (flux, sélectivité, résistance à la vapeur d'eau).

## Recherche de nouveaux matériaux pour des applications en refroidissement magnétique

Responsable scientifique : Vincent HARDY



HARDY Vincent, BREARD Yohann, MARTIN Christine, WAHL Alexandre, Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT), UMR 6508, ENSICAEN, 14050 CAEN cedex 4  
CHEVALIER Bernard, GAUDIN Etienne, GORSSE Stéphane, TOULEMONDE Olivier, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), UPR 9048, ICMCB-CNRS, 33608 PESSAC cedex  
TRAIN Cyrille, VERDAGUER Michel, Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires (CIM2), UMR 7071, Case 42, Université Pierre et Marie Curie, 75252 PARIS cedex 5

Ce projet vise à rechercher de nouveaux matériaux à forts effets magnétocaloriques pour des applications en réfrigération magnétique.

Par rapport à la méthode traditionnelle basée sur des cycles compression/détente dans un gaz, le refroidissement magnétique présente plusieurs avantages : (i) Rendements énergétiques sensiblement plus élevés; (ii) Absence de gaz nocifs pour la couche d'ozone ou contribuant à l'effet de serre; (iii) Diminution des nuisances sonores ; (iv) Possibilité d'équipements très compacts.

Le principe de la réfrigération magnétique repose sur l'existence de l'effet magnétocalorique (MC), qui se caractérise par la mesure de la variation d'entropie (en régime isotherme) et/ou celle de la température (en régime adiabatique), résultant de l'application d'un champ magnétique.

Ces dix dernières années, de nouvelles séries de composés ont montré des propriétés magnétocaloriques remarquables, en particulier autour de la température ambiante. Ces familles de matériaux sont très diverses : composés intermétalliques, phospho-arséniures, oxydes de manganèse, etc... D'une part, on constate que la comparaison de leurs caractéristiques et de leurs potentialités en termes d'applications est une question toujours très controversée. D'autre part, il y a un consensus pour considérer que les origines des effets MC sont si diverses et complexes que la découverte de nouveaux matériaux encore plus performants est hautement probable.

La forme du Projet Exploratoire est un cadre intéressant pour aborder le problème de la façon suivante :

- ▀ **réunir** les expériences de plusieurs groupes travaillant sur des familles de matériaux très différents, afin de confronter des points de vue complémentaires sur l'effet MC et la façon de l'optimiser. Les trois familles retenues sont : les oxydes (CRISMAT); les intermétalliques (ICMCB); les matériaux moléculaires (CIM2).
- ▀ **explorer** des voies nouvelles pour l'obtention de forts effets MC, en cherchant à impliquer plusieurs termes d'entropie contrôlables par le champ magnétique.
- ▀ **clarifier** la comparaison des caractéristiques MC des diverses familles en leur appliquant exactement les mêmes procédures de mesure.
- ▀ **concevoir** un dispositif permettant de tester les « meilleurs » de ces matériaux dans des conditions proches de celles rencontrées dans un fonctionnement « réfrigération ».

## Utilisation d'un Plasma d' $^3\text{He}$ Haute Densité pour l'Etude des Modifications Induites dans du Tungstène par des ions $\text{He}^+$ de basse énergie (15 - 500 eV)



Responsable scientifique : Anna-Lise THOMANN

THOMANN Anne-Lise, BRAULT Pascal, TESSIER Yves, MIKIKIAN Maxime, BELHABIB Tayeb, GREMI, Polytech'Orléans, 45067 ORLEANS cedex 2  
BARTHE Marie-France, SAUVAGE Thierry, LHUILLIER Pierre-Emile, DESGARDIN Pierre, CERI, 45071, ORLEANS cedex 2

Dans le domaine de la fusion nucléaire, les matériaux qui feront face au plasma deutérium / tritium d'ITER ont été choisis. Ils seront différents selon leur position dans le Divertor : le carbone, graphitique ou sous forme de composite CFC, le béryllium et le tungstène.

Si de nombreuses études ont déjà été effectuées sur ces matériaux, dans des réacteurs tokamaks, proches de la géométrie d'ITER, le comportement qu'ils auront dans ce cas particulier (durée du plasma plus longue) n'est pas complètement connu et ne peut pas être facilement simulé. Afin de prévoir le comportement des matériaux de parois comme le tungstène soumis à des conditions extrêmes, il est nécessaire d'étudier les propriétés des défauts induits par irradiation, leurs interactions avec les impuretés, et l'hélium et l'hydrogène qui peuvent s'accumuler dans ce matériau. Dans ce contexte, de nombreux tests sont actuellement réalisés dans des laboratoires européens sur ces différents matériaux dans des réacteurs moins lourds à utiliser que les tokamaks, ou à l'aide d'outils spécifiques, permettant de reproduire partiellement les conditions d'irradiation prévues dans ITER.

L'objectif de notre projet est d'étudier le comportement du tungstène massif sous l'action d'un flux d'ions  $\text{He}^+$  d'énergie moyenne (quelques dizaines à quelques centaines d'eV). En effet, dans la zone où le tungstène est placé, le plasma de fusion est largement refroidi et l'énergie des  $\text{He}^+$  interagissant avec la paroi est relativement faible. En utilisant les compétences du GREMI dans la conception et l'optimisation de procédés plasmas, nous voulons réaliser un plasma d' $^3\text{He}$  Haute Densité pour obtenir différentes conditions d'irradiation des échantillons de W: 1) haut flux ( $10^{16}$ - $10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>s) et énergie cinétique variable (l'énergie cinétique des ions d' $\text{He}^+$  pourra être modifiée selon la tension de polarisation qui sera appliquée à l'échantillon) dans le but d'étudier le seuil de pulvérisation et d'endommagement du tungstène dans des conditions proches de celles d'ITER; 2) bas flux ( $10^{10}$ - $10^{14}$  ions/m<sup>2</sup>s) et faible énergie cinétique pour compléter l'étude fondamentale menée par le CERI sur l'insertion d'hélium dans le tungstène.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé le plasma d' $\text{He}$  de type TCP que nous avons prévu d'utiliser pour cette étude. Nous avons notamment mesuré les densités de flux d' $\text{He}^+$  arrivant sur l'échantillon pour différentes conditions expérimentales afin de déterminer la gamme accessible. Il est apparu que nous pouvons travailler entre  $10^{12}$   $\text{He}^+$ /cm<sup>2</sup>s et  $10^{17}$   $\text{He}^+$ /cm<sup>2</sup>s, ce qui va nous permettre de réaliser des irradiations dans les deux régimes définis ci-dessus. Une caractérisation classique du plasma a également été menée par sonde de Langmuir et spectroscopie d'émission. De plus, des simulations SRIM ont été réalisées pour prévoir, dans un premier temps, la profondeur d'implantation de l'hélium dans le tungstène et le taux de rétrodiffusion en surface des ions incidents. Elles seront comparées aux profils expérimentaux (en fonction de la tension accélératrice) déterminés par la technique nucléaire d'analyse NRA (Nuclear Reaction Analysis). Une analyse complémentaire par annihilation de positons permettra de mettre en évidence la création éventuelle de lacunes.

Les premières irradiations «douces» d'échantillons de tungstène sont en cours. Un système de refroidissement de l'échantillon pendant l'irradiation sera sans doute mis en place pour limiter la migration de l'hélium et donc la formation de «bulles». Afin d'atteindre des densités de flux supérieures, nous avons décidé de construire un réacteur simple de type hélicon. Il sera dédié à l'étude des seuils de pulvérisation et d'endommagement du tungstène par des ions d'hélium.

## Communauté d'Analyse et de Recherche des Nouvelles Orientations de la Thermodynamique



Responsable scientifique : Michel FEIDT

FEIDT Michel, Lab. d'Energ. et de Mécanique Théorique et Appliquée, 54516 VANDOEUVRE-LES-NANCY  
CANMET (M. SORIN) ; CEPE (R. GICQUEL) ; CETHIL (A. LALLEMAND) ; EPFL (D. FAVRAT) ; ESIGEC-  
LOCIE (L. LUO) ; LAIL (B. OULD BOUMANA) ; LATEP (F.STRUB-X) ; LEMTA (M. FEIDT) ; LIMSI (M.  
PONS) ; LSGC (D. TONDEUR) ; PROMES (N. MAZET)  
+ CNAM LMP (G. DESCOMBES) ; FEMTO-CREST (F.LANZETTA) ; NANTES (X) ; univ. Paris 10 (P.  
ROCHELLE

### Historique

Origine de la communauté : les journées du groupe SFT Thermodynamique du 20.01 et 22.10.2001 (B. SPINNER, M. FEIDT).

### Champ d'applications

Analyse de cycles et machines ; optimisation – contrôle ; expertise de projets émergents ; définition de nouveaux concepts.

### Rappel des objectifs

- plateforme de discussion et d'échange
- réflexion sur l'uniformisation de divers concepts
- travaux communs
- ouverture de la communauté

### Réalisations récentes (année 2007)

- participations à des colloques de la spécialité (JETC St Etienne ; ECOS'07 Padoue ; IEEEES Evora Portugal)
- séminaire AUSSOIS (15-17 oct. 2007) : F. LANZETTA – Ph. NIKA
- journées CARNOT-SFT : PARIS 3.05.2007 (R. GICQUEL pédagogie de la thermodynamique), PARIS 17.01.2007 (G. DESCOMBES cogénération)
- animation de la communauté : les cas d'école  
La climatisation solaire (M. PONS ; 5 équipes)  
Thermoéconomie (F. STRUB-X)  
Méthode constructale et réacteurs (L. LUO – N. MAZET)  
Moteurs thermiques à combustion interne ( en cours de constitution )  
Microgénérations (M. FEIDT ; 5 équipes)

### Valorisation des travaux :

Comptes rendus des séminaires et écoles  
Comptes rendus des journées CARNOT-SFT  
Diverses publications et communications faisant référence à CARNOT

### Perspectives (projets actuels identifiés)

- \* recherches coordonnées : un groupe en constitution sur MACI
- \* projet d'encyclopédie en ligne (à l'initiative de Ph. NIKA)
- \* séminaire CARNOT 2008 (B. AUVITY, Nantes)
- \* école de thermodynamique (couplage avec Ecole Energie et Recherche 2008 ; projet d'école de thermodynamique commun avec EPFL (D. FAVRAT – M. FEIDT)
- \* journée CARNOT-SFT « Exergie » (D. QUEIROS-CONDE, février 2008)
- \* mise en place d'un atelier thermodynamique au colloque SFT (en cours de réflexion)
- \* élargissement géographique (2 sites en France ; sites francophones européens)
- \* élargissement thématique : propriétés thermophysiques, analyse environnementale et A.C.V.



*Direction : Jean-Bernard SAULNIER  
LET - ENSMA*

*1 rue Clément Ader - Téléport 2 - BP 40109  
86961 FUTUROSCOPE CHASSENEUIL*

*☎ : 05 49 49 81 10 - Télécopie : 05 49 49 81 01*

*e-mail : [jean-bernard.saulnier@cnrs-dir.fr](mailto:jean-bernard.saulnier@cnrs-dir.fr) - [jean-bernard.saulnier@let.ensma.fr](mailto:jean-bernard.saulnier@let.ensma.fr)*

/

*Secrétariat : Romie LOPEZ*

*Rambla de la Thermodynamique - Tecnosud - 66100 Perpignan*

*☎ : 04 68 55 68 55 - Télécopie : 04 68 55 68 69 - e-mail : [carnot@univ-perp.fr](mailto:carnot@univ-perp.fr)*

<http://energie.cnrs.fr>